

الكيمياء ببساطة

[ألف باء الكيمياء]

أ.د. عبد الله هلال

اسم الكتاب : الكيمياء بساطة
المؤلف : أ.د. عبد الله هلال
إخراج فني : هيام فهم
رقم الإيداع : 2020 / 16982
التقييم الدولي : 978-977-85757-2-9
الناشر : اسكرايب للنشر والتوزيع

  002 01005079256



Scribe20199@gmail.com



اسكرايب للنشر والتوزيع - scribe2019



اسكرايب للنشر والتوزيع - scribe2019



جمهورية مصر العربية

حقوق الطبع والنشر محفوظة ©
لدار اسكرايب للنشر والتوزيع



لا يحق لأي جهة طبع أو نسخ أو بيع هذه المادة
بأي شكل من الأشكال
ومن يفعل ذلك يعرض نفسه للمساءلة القانونية

كل الحقوق
محفوظة

الإهداء

كان معلمي بالمرحلة الإعدادية (رحمه الله)؛
هو السبب في حبي لعلم الكيمياء... لذا فيسرني
أن أهدي هذا الكتاب:

إلى

كل

معلمي

الكيمياء

تقديم

تكمن أهمية تبسيط العلوم، وبالتالي تعريبها؛ في كونها ضرورة حضارية وتربوية لا غنى عنها لاستنهاض الأمة ومواكبة الثورة العلمية، وتوسيع آفاق الفكر العربى. ويأتى التركيز على قضية "الضرورة الحضارية والتربوية" لتوكيد أن الأمر ليس استجابة للعواطف أو مجرد الحماس "للغتنا الجميلة" رغم وجاهة ذلك، ولكنها "الضرورة" التى تفرضها الحياة الحديثة. فالإنسان لا ينسجم إلا مع لغته الأم التى تربي عليها مهما كانت براعته فى اللغات الأجنبية، وهو يكون أكثر اكتساباً للعلم وأسهل استيعاباً للأفكار إذا ما تلقاها بلغته، التى يحلم بها ويفكر بها. وليس هناك شك أن حلم تحقيق النهضة العربية والعودة إلى الريادة؛ لا يتأتى إلا بدعم العملية التعليمية والارتقاء بها. والواقع أن أهم سُبُل النهوض بالتعليم هو الالتزام باستخدام اللغة الأم، لغة للتعليم بجميع مراحلها- دون إهمال للغات الأجنبية (كمقررات لغوية) وليست لتعليم العلوم والآداب؛ كما فعلت كل الدول المتقدمة. ولكي تنجح عملية التعريب فلا بد من البدء بإعداد معرّبين، متخصصين في العلوم المختلفة، يتقنون العربية ولغة أجنبية. كما ينبغي تشجيع الترجمة والتعريب لتوفير الكتب والمعاجم اللازمة للنهضة التعليمية المستهدفة والمأمولة.

إن ما ندعوا إليه ليس مستحيلاً ولا صعباً.. فقد نجحت عملية تعريب التعليم الثانوي في أغلب الدول العربية، كما نجحت نسبياً في التعليم الجامعي ببعض الكليات مثل كليات التربية والزراعة، وفي الكليات العلمية الأخرى بقليل من الدول العربية. وقد أسهمت مجامع اللغة العربية- خصوصاً مجمع اللغة العربية بالقاهرة- في وضع القواعد العلمية والضوابط اللازمة لعمليات الترجمة والتعريب.. وقدمت للقارئ والباحث العربي ثروة هائلة من المصطلحات العلمية في شتى المجالات؛ ولكنه للأسف جهُذ مغموراً ولا يرى النور تقريباً، لأن الدائرة لا تكتمل بسبب التجاهل الإعلامي لهذه الجهود، والإهمال الرسمي (العربي!) للغة العربية، وإصرار المؤسسات التعليمية العربية على التعليم باللغات الأعجمية، والذي تسبَّب في تخريج أنصاف متعلمين؛ ليس لهم من الإبداع نصيب.

لقد تسبب إهمال اللغة العربية؛ ليس فقط في تخريج جامعيين لا يحسنون قراءة وكتابة لغتهم الأم، ولكن أيضاً في قلة- وربما انعدام- التأليف والنشر العلمي باللغة العربية لكثير من التخصصات العلمية ومنها الكيمياء!. وعندما كنت أدرّس الكيمياء باللغة العربية في كليات التربية بسلطنة عمان.. كنت أعاني- وطلابي- من قلة المراجع العربية، وسوء حالة الموجود منها، وكنت أضطر لإعداد كتيبات بالعربية تتضمن المقررات التي أقوم بتدريسها وأمنحها للطلاب.

هذا الكتاب

هناك فكرة خاطئة، ومنتشرة في الوطن العربي للأسف.. حول صعوبة علم الكيمياء واستحالة فهمه!؛ رغم أنه العلم الذي أبدعه أجدادنا في حقبة الحضارة الإسلامية. وقد وصل الأمر إلى ضرب المثل بصعوبة علم الكيمياء.. عندما يقول القائل لمن لا يفهمه: هل هي كيمياء؟! وانتشار هذه المفاهيم الخاطئة ينفر الطلاب من دراسة علم الكيمياء، وهو العلم الذي لا غنى عنه للحياة، ولا يمكن لأمة أن تنمو أو ترتقي أو حتى تعيش دون الاستفادة منه ومن تطبيقاته التي لا غنى عنها للحياة الطبيعية.

وفي إطار الجهود المطلوبة لتبسيط العلوم، ونشرها باللغة العربية.. يأتي هذا الكتاب الذي تم التركيز فيه على تبسيط علم الكيمياء، وتقريب وتسهيل المفاهيم العلمية للقراء، حتى وإن كانوا من القراء الجدد الذين لم تسبق لهم القراءة المتعمقة في علم الكيمياء، وبما نستطيع أن نطلق عليه "الف باء الكيمياء". وقد تمت الاستفادة من الثروة اللغوية العربية باستخدام لغة بسيطة جذابة تحبب القارئ في المطالعة، وفي حالة استخدام مصطلحات جديدة معربة؛ فقد تم توضيحها بمصطلحات رائعة وأحيانا باللغة الإنجليزية.

ويضم الكتاب أربعة عشر بابا.. بدءا بالمعارف الأساسية في الكيمياء، والنظرية الذرية، وتركيب الذرة الذي بنيت عليه المعارف الحديثة، مروراً بقوانين الاتحاد الكيميائي. كما تم تخصيص باب للكيمياء النووية والإشعاعية، مع التركيز على التفاعلات النووية، وصولاً إلى المفاعلات النووية. ويتضمن الكتاب أيضاً دراسة متعمقة للجدول الدوري.. ودورية خواص العناصر، وشرح مفصل ومبسط للترابط الكيميائي. كما يتضمن شرحاً مبسطاً لآليات التفاعلات الكيميائية من خلال الموضوعات الهامة لفرع الكيمياء الفيزيائية، والذي يشمل: تفاعلات الأكسدة-اختزال، الكيمياء الحرارية، خواص الغازات وقوانينها، المحاليل والتفاعلات الكيميائية في المحلول المائي، وكيمياء الحالة الغروية، وحراريات التفاعلات الكيميائية، والاتزان الكيميائي. ونظراً لأن العناصر الكيميائية هي الأساس والأكثر أهمية لدارسي الكيمياء؛ فقد تم التركيز على كل ما يخص هذه العناصر بدءاً من الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الرئيسية، مروراً بتسمية المركبات غير العضوية، وانتهاءً بالخواص العامة للعناصر الكيميائية ومركباتها، بما فيها العناصر الانتقالية.. وكيمياء المركبات التساندية. أما فرع الكيمياء العضوية، وكذلك الكيمياء الحيوية؛ فقد جرت العادة على أن يخصص له كتاب منفصل.

ويتميز هذا الكتاب عن كتب الكيمياء العامة التقليدية باحتوائه على خواص العناصر الكيميائية، والتي لا توجد عادة إلا في كتب الكيمياء غير العضوية. كما يتميز بكثرة الرسوم التوضيحية وكذلك الأمثلة والمسائل المحلولة التي تسهل استيعاب المادة العلمية. وهو يفيد بصفة خاصة معلمي وأساتذة الكيمياء.. إلى جانب طلاب الجامعات والمرحلة الثانوية بالطبع.

المحتويات

١٥	الباب الأول	1
	الكيمياء: المادة والطاقة.. والقياسات العلمية	
١٥	مقدمة	
١٥	ما هي الكيمياء؟	
١٥	دور الكيميائي	
١٦	فروع الكيمياء	
١٦	الطريقة العلمية	
١٧	معارف أساسية في الكيمياء	
١٧	المواد	
١٧	أنواع المواد	
١٨	خواص المواد	
١٩	حالات المادة	
٢٠	التفاعلات الكيميائية	
٢٠	الطاقة	
٢١	أنواع الطاقة	
٢٢	حفظ الطاقة	
٢٣	القياسات العلمية	
٢٣	أنواع القياس	
٢٤	صحة النتائج ودقتها	
٢٤	الأرقام المعنوية	
٢٦	التدوين العلمي	
٢٧	القياس.. والوحدات	
٢٧	النظام المتري	
٢٨	قياسات وتعريفات هامة	
٢٨	الحجم	
٢٨	الكتلة	
٢٩	الكتلة الذرية النسبية	
٣٠	الكتلة الجزيئية.. والكتلة الصغية	
٣١	الكتلة المولارية	
٣١	الكثافة	
٣٢	قياس درجة الحرارة	
٣٢	وحدات الحرارة	
٣٢	الحرارة النوعية	
٣٣	الباب الثاني	2
	الذرة.. وتركيبها	
٣٤	اكتشاف النشاط الإشعاعي	
٣٤	قوانين الاتحاد الكيميائي	
٣٤	قانون بقاء الكتلة	
٣٥	قانون النسب الثابتة	
٣٥	قانون النسب المضاعفة	
٣٦	النظرية الذرية	
٣٦	فرضية دالتون الذرية	
٣٧	مكونات الذرة	
٣٩	تجربة رذرفورد	

٤٢	نظرية بور
٤٦	تطوير نظرية بور
٤٨	الأطياف الذرية
٥١	النموذج الذري الحديث
٥٢	مفهوم مستويات الطاقة
٥٣	التركيب الإلكتروني للذرة
٥٣	المدارات (الأغلفة الإلكترونية)
٥٣	الأفلاك (تحت الأغلفة (sub shells)
٥٥	مخطط مستوى الطاقة
٥٥	ترتيب ملء الدارات
٥٦	قاعدة هوند Hund's rule
٥٦	قواعد الترتيب الإلكتروني
٥٧	مبدأ الشك (عدم التأكد) لهايزنبرج
٥٩	أرقام الكم
٦٢	تعيين الإلكترون بواسطة أرقام الكم
٦٣	مفاهيم الميكانيكا الموجية لتركيب الذرة
٦٣	منشأ نظرية الكم
٦٤	إشعاع الجسم الأسود
٦٦	الصفة الازدواجية للإشعاع الكهرومغناطيسي
٦٦	الخاصية الجسيمية للإشعاع الكهرومغناطيسي
٦٧	التأثير الكهروضوئي
٦٨	الخصائص الموجية للمادة
٦٩	الطبيعة الموجية للإلكترون
٧٠	نظرية الكم الحديثة
٧١	مفهوم الدوال الموجية
٧٣	معادلة شرودنجر
٧٤	حلول معادلة شرودنجر
٧٥	الدوال الموجية وأرقام الكم
٧٨	الباب الثالث
٧٨	الكيمياء النووية والإشعاعية
٧٨	مقدمة
٧٨	النشاط الإشعاعي
٨١	الوحدات والجرعات
٨١	الإشعاعات المؤينة
٨١	أنواع الإشعاعات المؤينة
٨٢	التأين
٨٢	أنواع الإشعاع
٨٢	جسيمات ألفا (α - Particles)
٨٣	جسيمات بيتا (β - Particles)
٨٣	النيترونات
٨٤	أشعة جاما (γ - Rays)
٨٤	الأشعة السينية
٨٥	الكشف عن الأشعة المؤينة
٨٥	الآثار البيولوجية للإشعاع
٨٦	التفاعلات النووية
٨٨	الفرق بين التفاعلات النووية والتفاعلات الكيميائية
٩١	التفاعل النووي المتسلسل

٩١	المفاعلات النووية
٩٢	فصل اليورانيوم- ٢٣٥
٩٢	النظائر الانشطارية الصناعية
٩٢	إنتاج اليورانيوم
٩٤	4 الباب الرابع الجدول الدوري.. ودورية خواص العناصر
٩٤	جدول مندليف
٩٥	الجدول الحديث
٩٥	الترتيب الإلكتروني للذرة
١٠٠	تصنيف العناصر بالجدول الدوري
١٠١	المجموعات
١٠٣	الدورات
١٠٣	دورية خواص العناصر بالجدول الدوري
١٠٤	دورية الخواص الفيزيائية
١٠٤	الحجم الذري
١٠٦	الحجم الأيوني
١٠٧	طاقة التأين
١٠٩	الميل الإلكتروني (الألفة الإلكترونية)
١١٠	السالبية الكهربائية
١١١	الخواص الفلزية واللا فلزية
١١١	درجتا الانصهار والغليان
١١٢	دورية الخواص الكيميائية
١١٢	التكافؤ
١١٢	التكافؤ في المفهوم الحديث
١١٣	الخواص الحمضية والقاعدية
١١٤	5 الباب الخامس الترابط الكيميائي
١١٤	قانون الثماني، ورموز لويس
١١٥	كيفية رسم تركيب لويس
١١٧	اللا موضعية والرنين الإلكتروني
١٢٠	الروابط الأيونية: (الأيونات)
١٢١	صيغ المركبات الأيونية
١٢٢	خواص المركبات الأيونية
١٢٣	الروابط الفلزية
١٢٣	الروابط التساهمية : (الجزينات)
١٢٤	أنواع الروابط التساهمية
١٢٥	السمات المميزة للمركبات التساهمية
١٢٦	طاقة الربط التساهمي
١٢٦	كيف توزع الإلكترونات في المركب التساهمي؟
١٢٧	الرابطة التساهمية التسادية (التناسقية)
١٢٨	قطبية الرابطة
١٢٨	الروابط القطبية
١٢٩	الجزينات القطبية
١٢٩	قوى التجاذب بين الجزينات
١٢٩	قوى الأيون- ثنائي القطبية
١٣٠	قوى ثنائي القطبية - ثنائي القطبية
١٣١	قوى لندن

١٣١	الروابط الهيدروجينية
١٣٢	نظرية تنافر زوج إلكترونات غلاف التكافؤ
١٤٠	نظرية الرابطة التكافؤية
١٤٣	الأفلاك المهجنة
١٤٤	التهجين
١٤٧	نظرية الفلك الجزيئي
١٤٨	الفلك الجزيئي للهيدروجين
١٤٩	رتبة الرابطة
١٥٣	مخططات مستوى الطاقة لعدد من المركبات
١٥٤	مقارنة بين نظريتي الرابطة التكافؤية و الفلك الجزيئي
١٥٦	الباب السادس
6	تفاعلات الأكسدة- اختزال
١٥٦	تعيين رقم التأكسد
١٥٨	التعرف على التأكسد والاختزال
١٥٩	وزن معادلات تفاعلات التأكسد والاختزال
١٥٩	طريقة رقم التأكسد
١٦٠	طريقة نصفي التفاعل
١٦١	السلسلة الكهروكيميائية
١٦٣	الباب السابع
7	الكيمياء الحرارية
١٦٣	الحرارة والطاقة
١٦٣	طاقة الحركة
١٦٤	الطاقة الكامنة (طاقة الوضع)
١٦٥	تغيرات الطاقة
١٦٦	القانون الأول للديناميكا الحرارية
١٦٧	الشغل
١٦٩	حرارة التفاعل (التغير الإنثالبي)
١٧٠	الحالة القياسية
١٧٢	التغير الفيزيائي والكيميائي.. وأثره على الإنثالبي
١٧٢	التغير الفيزيائي
١٧٣	التغير الكيميائي
١٧٥	السعة الحرارية.. و قياس كمية الحرارة
١٧٨	قانون هيس
١٨٠	حرارة التكوين القياسية
١٨٢	طاقة تفكك الرابطة
١٨٣	حرارة الاحتراق
١٨٤	القصور الحراري، الإنتروبي.. (مقياس العشوائية)
١٨٤	تلقائية التفاعل
١٨٧	الطاقة الحرة
١٩١	الباب الثامن
8	الغازات
١٩١	الغلاف الجوي
١٩٢	بعض خواص الغازات
١٩٢	ضغط الغاز
١٩٥	قوانين الغاز
١٩٦	قانون بويل (العلاقة بين الحجم والضغط)
١٩٨	قانون شارل (العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة)

٢٠٠	قانون جاي لوساك (العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة)
٢٠٠	قانون أفوجادرو (العلاقة بين حجم الغاز وكميته)
٢٠١	القانون الموحد للغازات
٢٠٤	الباب التاسع المحاليل
٩	
٢٠٦	كيف يذوب الصلب في السائل؟
٢٠٦	إلى أي مدى تتم الإذابة؟
٢٠٦	التغير في الطاقة
٢٠٧	ما هي القيم المتوقعة لـ ΔS_{soln} ، ΔH_{soln} ؟
٢٠٧	تفاعلات مذيب- مذيب
٢٠٧	تفاعلات مذاب- مذاب
٢٠٧	تفاعلات مذيب- مذاب
٢٠٨	ما هي العوامل التي تؤثر على الذوبانية؟
٢٠٨	تأثير درجة الحرارة على الذوبانية
٢٠٨	تأثير الضغط على الذوبانية
٢٠٩	التفاعلات الكيميائية في المحلول المائي
٢٠٩	الماء كمذيب
٢١٠	المحاليل المائية
٢١٠	المذيب والمذاب
٢١٠	التفكك الأيوني.. والإلكتروليتات
٢١١	قياس التركيز
٢١١	الكتلة- الحجم
٢١٢	الجزئية الحجمية (المولارية) M (molarity)
٢١٢	الجزئية الوزنية (المولالية) m (molality)
٢١٣	العيارية N (Normality)
٢١٣	الكسر الجزيئي الجرامي x (Mole fraction)
٢١٣	النسبة المئوية (ك/ح)
٢١٤	النسبة المئوية بالكتلة
٢١٥	النسبة المئوية بالحجم
٢١٥	أجزاء من مليون، وأجزاء من بليون
٢١٥	التخفيف
٢١٦	السلوك الفيزيائي للمحاليل: الخواص المترابطة
٢١٦	انخفاض الضغط البخاري
٢١٦	محاليل المذاب غير الطيار
٢٢٠	محاليل المذاب الطيار
٢٢٠	ارتفاع نقطة الغليان وانخفاض نقطة التجمد
٢٢١	الارتفاع في نقطة الغليان
٢٢٢	الانخفاض في نقطة التجمد
٢٢٢	التناضح (الانتشار الغشائي) $Osmosis$
٢٢٤	كيمياء الحالة الغروية
٢٢٥	أنواع الأنظمة الغروية
٢٢٥	ظاهرة تيندال
٢٢٦	حركة براون
٢٢٦	ثباتية المنتثرات الغروية
٢٢٦	الإخلال بثباتية الغرويات

٢٢٨	الباب العاشر حَرَائِكِات التفاعلات الكيميائية	10
٢٢٨	سرعة التفاعل	
٢٣١	قوانين السرعة، ورتبة التفاعل	
٢٣٣	تعيين قانون السرعة عمليا	
٢٣٥	قانون السرعة المُكامل لتفاعل الرتبة الأولى	
٢٣٦	عمر النصف لتفاعل الرتبة الأولى	
٢٣٧	تفاعلات الرتبة الثانية	
٢٣٨	آليات التفاعل	
٢٤٢	سرعات التفاعل والحرارة	
٢٤٥	علاقة الوسيطين f ، p بقانون السرعة	
٢٤٦	استخدام معادلة أرهينيوس	
٢٤٦	الحفز	
٢٤٧	كيف يعمل الحفاز؟	
٢٤٨	الحفازات المتجانسة وغير المتجانسة	
٢٤٩	الباب الحادي عشر الاتزان الكيميائي	11
٢٤٩	حالة الاتزان	
٢٤٩	الاتزان المتجانس	
٢٥٠	ثابت الاتزان K_c	
٢٥١	ثابت الاتزان K_p	
٢٥٢	الاتزان غير المتجانس	
٢٥٤	استخدام ثابت الاتزان	
٢٥٤	تقدير مدى التفاعل	
٢٥٥	التنبؤ باتجاه التفاعل	
٢٥٧	حساب تركيزات الاتزان	
٢٥٩	العوامل التي تغير تركيب مخلوط الاتزان	
٢٥٩	التغير في التركيز	
٢٦١	تغيير الضغط والحجم	
٢٦٣	التغير في درجة الحرارة	
٢٦٤	تأثير الحفاز على الاتزان	
٢٦٥	الربط بين الاتزان الكيميائي وحرايكات التفاعل	
٢٦٦	الأحماض والقواعد	
٢٦٨	أنواع الأحماض والقواعد	
٢٦٨	تعريف أرهينيوس	
٢٦٨	تعريف Bronsted-Lowry	
٢٦٨	قوة الحمض والقاعدة	
٢٧٠	الباب الثاني عشر الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الرئيسية	12
٢٧٠	عام	
٢٧٠	نقطة الانصهار	
٢٧٠	نقطة الغليان	
٢٧٠	الخاصية الفلزية	
٢٧١	الخواص المغناطيسية	
٢٧١	أرقام التأكسد	
٢٧١	تعيين رقم التأكسد	
٢٧٢	طريقة حساب رقم التأكسد لعنصر أو مجموعة أيونية	

٢٧٣	دورية الخواص العامة
٢٧٣	الخواص المميزة لعناصر الدورة الثانية
٢٧٤	الخواص الفيزيائية لمجموعات العناصر
٢٧٤	المجموعة الأولى
٢٧٧	المجموعة الثانية
٢٧٩	المجموعة الثالثة
٢٨٠	المجموعة الرابعة
٢٨١	المجموعة الخامسة
٢٨٤	المجموعة السادسة
٢٨٥	المجموعة السابعة
٢٨٨	المجموعة الثامنة
٢٨٩	الباب الثالث عشر تسمية المركبات غير العضوية
٢٨٩	تسمية المركبات الأيونية
٢٨٩	تسمية الكاتيونات
٢٩٠	تسمية الأنيونات
٢٩١	الأحماض ثلاثية العناصر
٢٩٣	تسمية المركبات التساهمية
٢٩٥	الباب الرابع عشر الخواص العامة للعناصر الكيميائية ومركباتها
٢٩٦	الهيدروجين
٢٩٧	وجوده
٢٩٧	البنية الإلكترونية
٢٩٧	موقع الهيدروجين بالجدول الدوري
٢٩٧	التشابه مع الفلزات القلوية
٢٩٧	التشابه مع الهالوجينات
٢٩٨	خواص الهيدروجين
٢٩٩	الهيدروجين حديث التوليد
٢٩٩	تحضير الهيدروجين
٣٠٠	مركبات الهيدروجين (الهيدريدات)
٣٠٢	استخدامات الهيدروجين
٣٠٣	الهيدروجين الذري
٣٠٥	أشكال الهيدروجين
٣٠٦	نظائر الهيدروجين
٣٠٦	الهيدروجين الثقيل (الدِّيْتَرْيوم D)
٣١٠	الترتيوم
٣١٠	الماء الثقيل D_2O
٣١٥	عناصر المجموعة الأولى
٣١٥	الخواص الكيميائية للمجموعة
٣١٦	مقارنة بين الليثيوم وباقي عناصر المجموعة
٣١٨	العلاقة (القطرية) بين الليثيوم والمغنسيوم
٣١٨	استخدامات الفلزات القلوية
٣١٩	تحضير الفلزات القلوية
٣٢٠	الخواص الكيميائية لعناصر المجموعة
٣٢٢	عناصر المجموعة الثانية
٣٢٢	الخواص الكيميائية للمجموعة
٣٢٣	تدرج الخواص

٣٢٣	مقارنة بين Be وباقي عناصر المجموعة
٣٢٥	العلاقة (القطرية) بين البريليوم والألمنيوم
٣٢٥	تحضير عناصر المجموعة الثانية
٣٢٦	الخواص الكيميائية لعناصر المجموعة
٣٢٩	عناصر المجموعة الثالثة
٣٢٩	الخواص الكيميائية
٣٣٢	العلاقة (القطرية) بين البورون والسليكون
٣٣٣	تحضير عناصر المجموعة الثالثة
٣٣٤	مركبات عناصر المجموعة الثالثة
٣٣٤	الهيدريدات
٣٣٤	الأكاسيد والهيدروكسيدات
٣٣٥	الهاليدات
٣٣٧	عناصر المجموعة الرابعة (مجموعة الكربون)
٣٣٧	طبيعة الارتباط بمركبات المجموعة
٣٣٨	تكوين مترابطات (معقدات complexes)
٣٣٨	القابلية لتكوين سلاسل Catenation
٣٣٨	التأصل
٣٣٨	مقارنة بين الكربون والسليكون
٣٣٩	الكربون
٣٤٠	مركبات الكربون
٣٤٠	أكاسيد الكربون
٣٤١	الكربونات
٣٤٢	سيانيد الهيدروجين والسيانيدات
٣٤٢	الكربيدات
٣٤٢	ثاني كبريتيد الكربون
٣٤٣	السليكون
٣٤٣	السليكات
٣٤٤	الجرمانيوم والقصدير والرصاص
٣٤٥	عناصر المجموعة الخامسة (مجموعة النتروجين)
٣٤٥	النشاط الكيميائي
٣٤٦	الاتحاد بالفلزات
٣٤٦	الفرق بين النتروجين وباقي عناصر المجموعة
٣٤٧	تحضير عناصر المجموعة الخامسة
٣٤٨	خواص عناصر المجموعة الخامسة
٣٥٩	عناصر المجموعة السادسة (مجموعة الأكسجين)
٣٦٠	التركيب الجزيئي لعناصر المجموعة
٣٦٠	تكوين سلاسل
٣٦٠	التأصل
٣٦١	الأكسجين
٣٦١	الخصائص المميزة للأكسجين
٣٦٢	تركيب جزيء الأكسجين
٣٦٢	الأكسجين الذري
٣٦٣	تحضير الأكسجين
٣٦٣	خواص الأكسجين
٣٦٤	استخدامات الأكسجين
٣٦٤	الأكاسيد
٣٦٨	فلوريدات الأكسجين
٣٦٨	الكاتيون ثنائي الأكسجين

٣٦٩	الأحماض الأكسجينية
٣٧٠	قوة الأحماض الأكسجينية
٣٧١	نظائر الأكسجين
٣٧١	الأوزون
٣٧٢	الأوزونيدات
٣٧٣	الكبريت
٣٧٣	مركبات الكبريت
٣٧٣	كبريتيد الهيدروجين
٣٧٣	الأكاسيد والأحماض الأكسجينية
٣٧٥	عناصر المجموعة السابعة (الهالوجينات)
٣٧٥	وجودها
٣٧٧	الخصائص العامة للهالوجينات
٣٧٧	التفاعل مع الفلزات واللا فلزات
٣٧٧	التفاعل مع الماء
٣٧٧	التفاعل مع الهيدروكربونات
٣٧٨	تحضير عناصر الهالوجينات
٣٧٩	خواص الهالوجينات
٣٨٢	مركبات الهالوجينات
٣٨٧	عناصر المجموعة الثامنة (الغازات النبيلة)
٣٨٧	وجودها
٣٨٨	خواصها
٣٨٨	استخداماتها
٣٨٨	مركباتها
٣٩٠	تفاعلاتها
٣٩١	الهليوم
٣٩١	النيون
٣٩١	الأرجون
٣٩٢	الكربتون
٣٩٢	الزينون
٣٩٢	الرادون
٣٩٣	كيمياء الغازات النبيلة
٣٩٥	العناصر الانتقالية.. وكيمياء المركبات التساندية
٣٩٥	العناصر الانتقالية الرئيسية (عناصر الفئة d)
٣٩٦	العناصر الانتقالية الداخلية (عناصر الفئة f)
٣٩٦	سلسلة اللانثانات (Lanthanides)
٣٩٦	سلسلة الاكتينيدات (Actinides)
٣٩٧	خواص العناصر الانتقالية
٣٩٩	عناصر هامة بالفئة-d
٣٩٩	الكروم
٤٠٠	الحديد
٤٠١	النحاس
٤٠٢	المركبات التساندية
٤٠٣	الربائط
٤٠٣	تسمية المركبات التساندية
٤٠٤	المتجانزات Isomers
٤٠٤	ألوان المترابكات الفلزية الانتقالية

1

الباب الأول

الكيمياء: المادة والطاقة.. والقياسات العلمية

مقدمة:

ما هي الكيمياء؟:

علم الكيمياء (Chemistry)؛ هو أحد أهم وأبرز وأقدم العلوم الأساسية.. وهو العلم المختص بدراسة المادة؛ تركيبها، خواصها، والتحويلات التي تطرأ عليها. وبالطبع فإن هذه التحويلات تصاحب بتغيرات في الطاقة. وإذا أمعنا النظر حولنا نجد أن المادة والطاقة تكوّنان كل ما يحيط بنا.. فأجسامنا مثلا تتكون من مادة وتحتاج إلى طاقة لتقوم بوظائفها الحيوية، وأهم احتياجاتنا، وهو (الطعام) يتكون من مادة ويمدنا بالطاقة.

ويمكن إنتاج الطاقة بتحويل المادة إلى صيغ أخرى مختلفة؛ فوقود المَرَكَبات على سبيل المثال يتحد مع أكسجين الهواء الجوي لإنتاج الطاقة التي تدفع السيارة وتحركها. ويمكن تخزين الطاقة باستخدام بعض تحولات المادة؛ فالنبات يستخدم طاقة الشمس لتحويل ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء إلى سُلَيْلُوز يمكن حرقه واسترداد جزء من الطاقة المخزنة به. ويُستفاد من فرع الكيمياء التطبيقية في استخدام علم الكيمياء لتحقيق التنمية والتقدم في مجالات الصناعة والزراعة والصحة وغيرها. وتتميز الكيمياء بأنها لغة عالمية حديثة.. لها مفرداتها المتميزة والخاصة بها، وهي أيضا طريقة للتفكير والإبداع وإثراء الخيال العلمي.

دور الكيميائي:

الكيميائي هو عالم الكيمياء الذي يقوم بتصميم التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تحويل المواد من شكل إلى آخر. وهو يُسهم بالتالي في تحويل المواد قليلة أو عديمة النفع إلى مواد مفيدة. كما يقوم باستخلاص وتنقية العناصر والمَرَكَبات الموجودة في الطبيعة على هيئة خلائط بالصخور والرواسب. وقد أسهم الكيميائيون في تسهيل ازدهار حياة الإنسان، وتحقيق الرفاهية التي يتميز بها العصر الحديث، بابتكار المنتجات الكيميائية الصُّنْعية التي صارت بديلا لا غنى عنه للمنتجات الطبيعية.. وذلك بتصميم مركبات جديدة غير موجودة في الطبيعة، بالإضافة إلى استخلاص وتنقية العناصر الكيميائية بأنواعها؛ والتي لا غنى عنها للتطبيقات الحديثة.

فروع الكيمياء:

توجد خمسة فروع رئيسية.. وتتفرع عن هذه الفروع الرئيسية فروع دقيقة متعددة. والفروع الرئيسية هي:

- الكيمياء التحليلية: تهتم بدراسات وبحوث التحليل الكيميائي لمعرفة تركيب المواد ودرجة نقاوتها، ورقابة وتوكيد جودة المنتجات الكيميائية والصيدالية وغيرها.
- الكيمياء غير العضوية: تختص بدراسات المواد غير الكربونية، وهي تشمل بالتالي كل عناصر الجدول الدوري ومركباتها، عدا مركبات الكربون (المركبات العضوية).
- الكيمياء العضوية: تختص بدراسات المواد الكربونية (العضوية)، وتشمل مركبات ومنتجات لا حصر لها.
- الكيمياء الحيوية: تعرف بأنها كيمياء الكائنات الحية، ويستفاد منها في التحاليل الكيميائية الطبية التي تفيد في تشخيص الأمراض وعلاجها.
- الكيمياء الفيزيائية: يتميز هذا الفرع بدراسة سلوك المواد وآليات التفاعلات الكيميائية.

الطريقة العلمية.. أهم أسس الكيمياء:

الطريقة العلمية هي أهم ما يميز هذا العلم الأساسي، فهي منهج أساسي لعلم الكيمياء، وهي مجموع المراحل المتبعة لتفسير حدث أو ظاهرة علمية معينة؛ وهذه المراحل - باختصار - هي:

الملاحظات:

- الملاحظات إما أن تكون وصفية، وإما أن تكون كمية:
- الملاحظات الوصفية: مثل ملاحظة العلاقة بين حجم الغاز وضغطه.
 - الملاحظات الكمية: مثل مقدار حجم الغاز وضغطه أو كتل المتفاعلات والنواتج.

الفرضيات:

الفرضيات هي تخمين (على أساس علمي) لمحاولة تفسير الملاحظات.. وتصبح هذه الفرضيات قوانين إذا لم تُثبت التجارب وجود خطأ فيها.

صياغة النظريات:

تصاغ النظريات بعد دراسات التفسيرات المقترحة للملاحظات، اعتماداً على التجارب العملية.

التجربة:

عبارة عن تصميم لاختبار الفرضية، ولا توجد سوى إجابتين فقط: إما الفرضية صحيحة، وإما الفرضية خاطئة.

- استنتاج المعلومات من النتائج التجريبية.

- تطوير الفرضية، وتكرار الدورة.

معارف أساسية في الكيمياء:

هناك معارف أولية أساسية لابد لدارس الكيمياء أن يكون مُلمًا بها.. وفيما يلي بعض هذه الأساسيات باختصار (ويمكن القراءة بتوسع من خلال الأبواب التالية، المتخصصة):

المواد:

المادة هي أي شيء يشغل حيزا وله كتلة. والكتلة هي كمية المادة في الشيء.. وهي لا تتغير عند الحركة على سطح مستوي ناعم. وتتكون المواد من عناصر ومركبات.

أنواع المواد:

يمكن تقسيم المواد إلى قسمين: مواد نقية، ومخاليط:

- المواد النقية؛ مثل العناصر والمركّبات:

- العناصر: هي أبسط أنواع المادة، وهي وحدة واحدة لا يمكن تكسيدها (بالطرق الكيميائية العادية) إلى أبسط منها، وتتكون كلها من نوع واحد من الذرات. وتتميز العناصر بأنها مواد غير قابلة للتفتت أو الانقسام إلى مادتين مختلفتين أو أكثر بتغير كيميائي بسيط. ومن أمثلة العناصر؛ الذهب، والفضة، والنحاس...

- المركّبات: عبارة عن مواد مركّبة يمكن تحويلها إلى مواد أبسط منها بالطرق الكيميائية. وعند تكسيدها إلى مكوناتها، نجد أن المكونات تمتلك خواص مختلفة تماما عن خواص المركب الأصلي. وعادة تتكون المركبات من جزيئات- ويتكون الجزيء من ذرتين أو أكثر. وتتميز المركبات بأنها مواد ذات تركيب كيميائي محدد، ويمكن إحداث انقسام بها- بتغير كيميائي- إلى مادتين مختلفتين أو أكثر. ومن أمثلة المركبات؛ كلوريد الصوديوم، ونترات الفضة، وكربونات الكالسيوم...

- المخاليط؛ هي عبارة عن مركبات تتكون من أكثر من مادة ممتزجة مع بعضها، وهناك نوعان من المخاليط؛ متجانسة، وغير متجانسة:
- المخاليط غير المتجانسة: وتختلف مكوناتها من مكان إلى آخر، ويمكن مشاهدة مكوناتها بالعين المجردة.. مثل: الماء والزيت، السكر والرمل، التربة، الحصى.. الخ.
- المخاليط المتجانسة: عادة ما تسمى (محاليل)، ولها تركيب ثابت، ولا يمكن تمييز مكوناتها بالعين المجردة.. مثل: الهواء محلول غازي، ماء البحر محلول مائي، النحاس الأصفر محلول صلب (نحاس وخارصين).

- المحاليل:

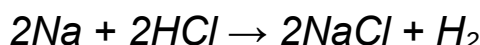
عبارة عن مخاليط متجانسة، وهي تكون مختلطة تماما مثل كل المخاليط. وتحتفظ المحاليل بخواص مكوناتها، وليس من السهل فصلها، ولكن (يمكن) فصلها بوسائل فيزيائية.. ويمكن أن نجدها بين أي من حالات المادة كالآتي:

- صلب في سائل: مثل محلول ملح الطعام.
- صلب في صلب: مثل النحاس الأصفر.
- سائل في سائل: مثل محلول منع التجمد (إيثيلين جليكول في ماء)، الذي يستخدم بالسيارات في المناطق الباردة.
- سائل في غاز: مثل بخار الماء.
- غاز في غاز: مثل الهواء.

خواص المواد:

لكل مادة خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تميزها عن غيرها من المواد:

- الخواص الفيزيائية: هي الخواص التي يمكن ملاحظتها وقياسها دون إحداث تغييرات بالمادة، مثل الكتلة، اللون، نقطة الانصهار، نقطة الغليان،...
- الخواص الكيميائية: هي الخواص التي يمكن ملاحظتها فقط عند تغيير نوع المادة.. فعلى سبيل المثال؛ يتفاعل أكسجين الهواء مع الحديد مكونا أكسيد الحديد (الصدأ). ويتفاعل الصوديوم Na بسهولة مع الأحماض المخففة، ويتصاعد هيدروجين H₂:



يلاحظ أن الصوديوم تحول إلى مادة أخرى مختلفة في خواصها هي كلوريد الصوديوم NaCl، وأن حمض الهيدروكلوريك HCl اختفى متحولاً إلى غاز الهيدروجين وشق كلوريد في كلوريد الصوديوم.

حالات المادة:

يمكن تقسيم المواد إلى أربعة فئات تختلف عن بعضها البعض في الحالة الفيزيائية.. هي:

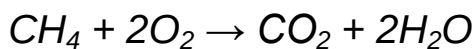
- صلب (جامد): المادة لها حجم وشكل محدد، وكثافتها عالية، ولا يحدث لها انسياب لأنها متماسكة.. وهذا يفسر صلابتها. ومن أمثلة المواد الصلبة: الحديد، والنحاس، والخشب، والزجاج، والرخام.
- سائل: المادة لها حجم محدد، ولكنها تأخذ شكل الإناء، وهي مائعة (تنساب)، وكثافتها عالية. ومن أمثلة المواد السائلة: الماء، والزيت، واللبن، والكبروسين.
- غاز: المادة ليس لها حجم أو شكل محدد، وهي مائعة يمكن أن تنتشر، وكثافتها منخفضة. ومن أمثلة المواد الغازية: الهواء، وثنائي أكسيد الكربون، والغاز الطبيعي المستخدم بالمنزل.
- بخار: المادة في الحالة الغازية ولكنها أساساً سائل أو صلب عند درجة حرارة الغرفة. ومن أمثلة المواد البخارية: بخار الماء؛ الذي يستخدم في تدوير توربينات توليد الكهرباء.

التغيرات الفيزيائية للمادة:

التغيرات الفيزيائية في المادة هي تغيرات في المظهر أو الحالة الفيزيائية فقط، دون أي تغير في التركيب الكيميائي، فعلى سبيل المثال: الماء في حالة الغليان والتحول إلى بخار لا يزال ماءً، والثلج الصلب أيضاً لا يزال ماءً.

التغيرات الكيميائية للمادة:

أما التغيرات الكيميائية فهي تغيرات جوهرية تتضمن تغيراً في تركيب المادة، يسفر عن تكوين نوع آخر من المواد يختلف كلياً عن المادة التي خضعت للتغيير. فمثلاً يحترق الميثان (المكون الرئيس للغاز الطبيعي) في الأكسجين ليعطي مواد مختلفة؛ CO_2 ، وماء:



التفاعلات الكيميائية: Chemical reactions

في التفاعل الكيميائي تتحول مادة أو أكثر إلى مواد جديدة. المواد المتفاعلة (المتفاعلات)؛ هي المواد أو الخامات التي نبدأ بها، والمواد الناتجة (النواتج)؛ هي المواد التي نحصل عليها. وبالطبع تكون للنواتج خواص جديدة.. وليس من السهل الرجوع عند حدوث التفاعلات الكيميائية. وتحدث معظم التفاعلات الكيميائية مصحوبة إما بامتصاص طاقة وإما بإطلاقها، وهذا التغير في الطاقة يعتبر من دلائل حدوث التفاعل الكيميائي. وتعكس هذه التغيرات الفروق بين الطاقة الكامنة بالروابط، بالمواد المتفاعلة والمواد الناتجة.

فمثلاً؛ عندما تقترب ذرتا هيدروجين من بعضهما لتكوين جزيء H_2 تنطلق طاقة، لأن الطاقة الإجمالية الكامنة بالنواتين والإلكترونين في جزيء H_2 تكون أقل من الطاقة الكامنة الإجمالية لهذه الجسيمات في ذرتي هيدروجين منفصلتين. وإذا أضيفت هذه الطاقة إلى جزيء الهيدروجين، فإن بإمكانها تجزيئه، أي أنها تمثل طاقة الرابطة. وهكذا فإن قياس كمية الطاقة المنطلقة أو الممتصة عند حدوث تفاعل كيميائي يمكن أن يزودنا بمعلومات أساسية عن استقرار الجزيئات وعن قوة الروابط الكيميائية. وهناك دلائل أخرى للتفاعل الكيميائي.. بالإضافة إلى امتصاص الطاقة أو انطلاقها؛ مثل التغير في اللون، التغير في الرائحة، تكوّن راسب.. الخ.

لماذا يحدث التفاعل الكيميائي؟

للإجابة عن هذا السؤال لابد من الإشارة إلى مفهوم الاستقرار أو الثبات stability. فلكي يحدث التفاعل تلقائياً يجب أن تكون نواتج التفاعل أكثر ثباتاً من المواد المتفاعلة.

ما هو الثبات؟، وماذا يعنى القول بأن مادة أكثر استقراراً من أخرى؟

إن العامل الأكثر أهمية في تحديد استقرار أو ثبات مادة هو كمية الطاقة التي تحتويها: فالمواد التي تحتوي على طاقة أعلى تكون أقل ثباتاً وأكثر فاعلية. والمواد ذات الطاقة الأقل تكون أكثر ثباتاً وأقل نشاطاً (فاعلية). الكيمياء الحرارية هي فرع الكيمياء الذي يختص بدراسة الحرارة (المنطلقة أو الممتصة) المصاحبة للتفاعل الكيميائي.

الطاقة Energy:

الطاقة هي القدرة على بذل شغل أو الإمداد بحرارة، والشغل- يسبب تغيراً أو يحرك شيئاً. ومن المعروف أن العامل الأكثر أهمية في تحديد استقرار أو ثبات مادة هو كمية الطاقة التي تحتويها. وكما أسلفنا؛ فالمواد التي تحتوي على طاقة أعلى تكون أقل ثباتاً وأكثر فاعلية. والمواد ذات الطاقة الأقل تكون أكثر ثباتاً وأقل نشاطاً. وهناك أنواع عديدة للطاقة- كلها يمكن أن تتحول إلى بعضها.

أنواع الطاقة:• طاقة الوضع Potential energy:

طاقة الوضع عبارة عن طاقة كامنة (مخزونة)، تمتلكها الأشياء بسبب وضعها؛ في مكان مرتفع مثلا (مثل المياه المخزنة أعلى صهريج)، أو في جزيء مادة بسبب الروابط الكيميائية الموجودة به (مثل الغاز الطبيعي وغيره من مواد الوقود). عندما تنساب المياه من أعلى إلى أسفل؛ تتحول طاقة الوضع إلى طاقة حركية تحرك التربينات. ومواد الوقود المستخدم في الطهي وغيره تمتلك طاقة وضع في روابطها الكيميائية، وعندما تتفاعل مع الأكسجين أثناء احتراقها؛ تنطلق بعض الطاقة الكامنة بها في صورة حرارة.

• الطاقة الحركية Kinetic energy:

هي طاقة تمتلكها الأشياء بسبب حركتها. كمية طاقة الحركة التي يملكها جسم كتلته (m)، يتحرك بسرعة (v) تعطى بالمعادلة:

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

وتشير المعادلة إلى أنه كلما زادت كتلة الجسم وسرعته كلما زادت طاقته الحركية. لذا فإن المياه التي تسقط من ارتفاع أعلى تكون لها سرعة أعلى، وبالتالي طاقة حركية أكبر من نفس كمية المياه التي تسقط من ارتفاع أقل.

• الطاقة الكيميائية Chemical energy:

هي طاقة تنطلق أو تمتص من خلال تغير كيميائي. وهي تعتبر نوعا آخر من الطاقة الكامنة؛ تبدو مختلفة عن طاقة الماء الساقط، ولكنها في الحقيقة تشبهها، إذ تختزن في الروابط الكيميائية للجزيئات. فكما تعطي المياه طاقتها الكامنة بالسقوط إلى وضع أكثر استقرارا.. تطلق المواد الكيميائية طاقتها الكامنة على هيئة حرارة أو ضوء عندما تتفاعل وتكوّن نواتج أكثر استقرارا. وطبقا لقانون حفظ الطاقة؛ فالطاقة لا يفقد منها شيء. وإذا تتبعنا الطاقة الحركية للمياه الساقطة نجد أنها تتحول إلى صور أخرى مثل صوت الارتطام بالصخور، وتسخين الصخور، وتسيير التربينات، ونقل القوة الكهربائية، وتشغيل الأجهزة التي تدار بالكهرباء... الخ. فالطاقة التي يبدو أنها فقدت في إحدى صورها تظهر دائما في صور أخرى. لذا فإن قانون حفظ الطاقة هام للغاية، ويعرف أيضا بالقانون الأول للديناميكا الحرارية.

- الطاقة الحرارية Heat energy:

عبارة عن طاقة تتحرك بسبب الفرق في درجة الحرارة.

- الطاقة الكهربائية Electrical energy:

هي طاقة الشحنات المتحركة.

- الطاقة الإشعاعية Radiation energy:

الطاقة التي تسري خلال الفراغ (الضوء، الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة تحت الحمراء، أشعة الراديو).

- الطاقة النووية Nuclear energy:

ونعني بها طاقة الانشطار النووي، وطاقة الاندماج النووي. وهي الطاقة الهائلة التي عرفها الإنسان باكتشاف ظاهرة الانشطار النووي؛ واستطاع أن يطلق الطاقة التي أودعها الله تعالى داخل المادة. إن انقسام ذرة واحدة من اليورانيوم يمكن أن ينتج من الطاقة ما يعادل أضعاف أضعاف التفاعل الكيميائي العادي. السبب في ذلك هو أن التفاعل الانشطاري يؤدي إلى تكوين نواتج كتلتها أقل من كتلة الأنوية الداخلة في التفاعل. ويتحول هذا الفرق في الكتلة إلى طاقة هائلة طبقا لمعادلة أينشتاين:

$$\text{الطاقة} = \text{الكتلة} \times (\text{سرعة الضوء})^2$$

$$E = mc^2$$

ونظرا لأن سرعة الضوء كبيرة جدا (3×10^8 م/ث) فإن أقل قدر من الكتلة ينتج كمية هائلة من الطاقة.. إذا ما تحولت المادة إلى طاقة. وسوف نتحدث عن الطاقة النووية بالتفصيل لاحقا.

حفظ الطاقة:

طبقا لقانون حفظ الطاقة، فالطاقة لا تفنى ولا تخلق من العدم.. ويمكن فقط أن تتحول من صورة إلى أخرى. وإذا عدنا إلى مثال المياه المخزنة أعلى صهريج أو خلف سد، فهذه المياه لها طاقة كامنة بسبب وضعها في مكان مرتفع، ولكنها لا تمتلك طاقة حركية لأنها ساكنة لا تتحرك ($v = 0$)، ولكن عندما تبدأ المياه في السقوط؛ فإن:

- الارتفاع يقل، وتقل بالتالي الطاقة الكامنة.

- السرعة تزيد، وتزيد بالتالي الطاقة الحركية.

وإجمالي الطاقة الكامنة + طاقة الحركة يظل ثابتا على الدوام، لأن ما يخصم من الأولى يضاف إلى الثانية. وعندما تصل المياه إلى القاع وترتطم بالأرض أو تدير التربين تتحول طاقة الحركة إلى أشكال أخرى من الطاقة مثل حرارة ترفع درجة حرارة المياه، أو كهرباء من التربين. الطاقة إذاً لها أشكال عدة، فهناك الطاقة الحرارية مثلا والتي تبدو مختلفة عن الطاقة الحركية، ولكنها تشبهها، كما سوف نوضح في باب الكيمياء الحرارية.

والحرارة هي الطاقة المنتقلة من شيء إلى آخر نتيجة للفرق في درجة الحرارة بينهما. ودرجة الحرارة هي مقياس لطاقة الحركة الجزيئية: فالشيء الذي له درجة حرارة منخفضة ونصفه بالبارد تكون حركة ذراته أو جزيئاته بطيئة. والشيء الساخن تكون حركة ذراته أو جزيئاته سريعة فتصطدم بقوة بمقياس الحرارة.

الوحدة الدولية للطاقة: هي الجول (ج J). والجول هو كمية طاقة الحركة التي يمتلكها جسم كتلته ٢ كجم، ويتحرك بسرعة مقدارها ١م/ث، ويحسب من معادلة طاقة الحركة:

$$1J = E_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} (2 \text{ kg})(1\text{m/s})^2$$

لذا فوحدة الجول هي وحدة دولية "مشتقة":

$$1J = 1 \text{ kg.m}^2\text{s}^{-2}$$

وعمليا يعتبر الجول كمية (صغيرة) من الطاقة، فنحن نحتاج تقريبا إلى ١٠٠ ٠٠٠ جول لتسخين كوب ماء من درجة حرارة الغرفة إلى نقطة الغليان. كما أن المصباح (٧٥ وات) يستهلك طاقة بمعدل ٧٥ ج/ث، تظهر ٥% منها فقط على هيئة ضوء، وينطلق الباقي على هيئة طاقة حرارية. لذا فإن الوحدة الأكثر استخداما في الكيمياء تساوي ألف جول، وهي الكيلو جول (ك.ج).

القياسات العلمية Scientific measurement:

يطلق مصطلح Stoichiometry على عمليات قياس الاتحاد الكيميائي.. وهي كلمة إغريقية تعني قياس العناصر؛ والمقصود هو عملية حساب الكميات في التفاعلات الكيميائية بناء على المعادلات الموزونة.

أنواع القياس:

يعد القياس العلمي بطريقة صحيحة ودقيقة من أهم الوسائل المستخدمة في علم الكيمياء، وهناك نوعان من القياس:

(١) قياس كمي: تستخدم الأرقام لوصفه، مثل: التركيز = ١,٦ جم/لتر.

(٢) قياس كيفي: يستخدم الوصف فقط، دون أرقام، مثل: صغير، كبير، يحتوي على كربون وهيدروجين... الخ.

صحة النتائج ودقتها:

تعتبر صحة النتائج ودقتها من أهم شروط العمل في مجال الكيمياء لتحقيق الجودة المطلوبة، ويستخدم العلماء مصطلحين هامّين للحكم على جودة القياس:

(١) الصّحيّة Accuracy: تشير إلى النتائج التي بها أقل كمية من الخطأ المنتظم. وتسمى النتائج القريبة جدا من القيمة المتفق عليها "صحيحة".

(٢) الدّقة Precision؛ تشير إلى درجة تطابق نتائج التجارب المُعادة. وتسمى النتائج التي تحتوي على أقل قيمة ممكنة من الخطأ العرَضِي "دقيقة".

ما الفرق بين الصّحيّة والدّقة؟

الصّحية يمكن أن تتحقق بقياس واحد أو متوسط عدة قياسات، أما الدقة فتتطلب عدة قياسات للحكم عليها .

الأرقام المعنوية Significant figures

هي الأرقام ذات المعنى أو الدلالة في عدد ما، وهي تحوي على كل الأرقام المعروفة بالتأكيد بالإضافة إلى أول رقم مشكوك فيه. وينبغي ملاحظة أن القيمة العددية لكل شيء مقاس هي (قيمة تقريبية)؛ إذ لا تقاس أي كمية فيزيائية مثل (الكتلة، أو الطول، أو الزمن، أو الحجم، أو السرعة) بدقة مطلقة. وتحدد درجة الدقة (الثقة المطلقة) لكل قياس بمدى الثقة في الجهاز المستخدم للقياس، والذي لا يمكن الثقة به ثقة مطلقة بطبيعة الحال.

- والسؤال الهام هنا هو: كم رقما لها دلالة أو معنى؟

عند قياس شيء، نحتاج دائما إلى تقدير الرقم الأخير، وعادة ما تكتب الأرقام المؤكدة في القياس، وتنتهي دائما برقم "مقدّر".

مثال (١):

ما هو أقل تدريج- على مقياس المسافة- يمكن أن يقيس المسافة ١٤٢,١٥ سم؟

• ١٤٠ سم؟

• ١٤٢ سم؟

السؤال هنا، هل يتم عدّ الصفر أم لا؟

كل الأعداد (غير الصفر) تدخل في عملية العد، أما الأصفار فتخضع لقواعد خاصة عند عدّها، كما سوف نوضح.

أي الأصفار يدخل في العدّ؟

- الأصفار في نهاية الرقم قبل العلامة العشرية، مثل (١٢٤٠٠)؛ يمكن أن تعد أو لا تعد: إذا كانت لمجرد حجز خانات؛ فإنها لا تعد، أما إذا كانت مقاسة (أو مقدرة)؛ فإنها تعد طبقاً للقياس، كما سوف نوضح لاحقاً، في المثال.
- إذا كان الرقم أقل من واحد، مثل (٠,٠٤٥)؛ فإن الأصفار قبل الرقم الأول لا تعد، ويكون عدد الأرقام المعنوية في هذا المثال ٢ فقط.
- وبالنسبة للأصفار بين الأرقام المعنوية، مثل (١٠٠٢) فإنها تعد، أي أن لدينا ٤ أرقام معنوية.
- أما الأصفار في نهاية الرقم، بعد العلامة العشرية، مثل (٤٥,٨٣٠٠)؛ فإنها تُعد، ويكون لدينا ٦ أرقام معنوية.

وينبغي ملاحظة أن القياسات فقط هي التي لها أرقاماً معنوية.. أما الأشياء المعدودة فتعطي أرقاماً مضبوطة exact: فـ شهر مارس (آذار) مثلاً، به (٣١) يوماً بالضبط، والدستة (dozen) تساوي (١٢) بالضبط.

مثال (٢):

إذا نظرنا إلى العدد ٧٠، فهو إذاً عبارة عن رقم معنوي واحد.. ولكن ماذا لو كان في حقيقته رقمين؟، فكيف يُدوّن؟. قلنا إن الصفر في نهاية الرقم يعد فقط إذا كان بعد العلامة العشرية. علينا إذاً أن نستخدم نظام التدوين العلمي كالآتي:

$$7.0 \times 10^1$$

في هذه الحالة فإن الصفر يُعد، ويصبح لدينا رقمين معنويين.

جمع وطرح الأرقام المعنوية:

علمنا أن الرقم المعنوي الأخير في القياس يكون مقدراً، وعند إجراء عملية جمع أو طرح، فإن الإجابة لن تكون أفضل من التقدير الأسوأ، أي المقدّر. لذا ينبغي "تقريب" ناتج العملية إلى أقل رقم بالقياس.

كيف يتم التقريب؟:

نبدأ بإجراء عملية الجمع بطريقة صحيحة، ثم نُحدد الأرقام المقدرة، ثم نُقرب الإجابة إلى أول رقم عشري، مثل القياس الأصغر.. وللتقريب قواعد يجب اتباعها:

قواعد التقريب:

نبدأ بالنظر إلى الرقم التالي للرقم الخاضع للتقريب.. فإذا كانت قيمته من صفر إلى ٤ لا نغير شيئاً.
وإذا كانت من ٥ إلى ٩ يضاف (١) إلى الرقم المقرب.

مثال (٣):

عند تقريب ٤٥,٤٦٢:

- إلى أربعة أرقام معنوية: ٤٥,٤٦

- إلى ثلاثة أرقام معنوية: ٤٥,٥

- إلى رقمين معنويين: ٤٥

- إلى رقم معنوي واحد: ٥

الضرب والقسمة:

إذا أمعنا التفكير نجد أن الضرب والقسمة أكثر بساطة من الجمع والطرح. ويجب ملاحظة أن عدد الأرقام المعنوية بالإجابة لا يزيد عن الرقم المعنوي الأقل في السؤال.. فمثلاً:

$$3.6 \times 653 = 2350.8$$

في هذه العملية الحسابية؛ العدد الأول يتكون من رقمين معنويين، ويتكون الرقم الثاني من ثلاثة أرقام.. إذاً الإجابة يمكن أن تتكون من رقمين معنويين فقط:

$$2400$$

والقاعدة نفسها تطبق في حالة القسمة.

التدوين العلمي:

عند التعامل مع الأرقام الكبيرة جداً أو الصغيرة جداً، يفضل كتابتها بالنظام الأسّي المعروف بالترميز أو (التدوين العلمي):

$$\bullet \text{ ثلاثة ملايين } (3\,000\,000) = 3 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 3 \times 10^6$$

$$\bullet 100 = 1 \times 10^2$$

$$\bullet 1000 = 1 \times 10^3$$

$$\bullet 0.0004 = 4/10,000 = 4/10^4 = 4 \times 10^{-4}$$

في التدوين العلمي، يكتب الرقم كنتاج لمعاملين؛ في الأول: تأتي الفاصلة بعد الرقم الأول، والثاني: عبارة عن مضاعفات الرقم ١٠:

$${}^3 10 \times 2,023 = 2023$$

$${}^{4-} 10 \times 1,73 = 0,000173$$

عند زيادة الأس بالقيمة (١) تتحرك الفاصلة مسافة واحدة إلى اليسار، وعند إنقاص الأس بـ (١) تتحرك الفاصلة مسافة إلى اليمين:

$${}^1 10 \times 250 = {}^2 10 \times 25 = {}^4 10 \times 0,25 = {}^3 10 \times 2,5$$

لتحويل رقم إلى النظام الأسّي:

توضع فاصلة بعد الرقم الأول؛ ويكون عدد الأرقام الذي تحركته الفاصلة هو الأس للرقم ١٠، ويكون الأس موجبا إذا تحركت الفاصلة إلى اليسار، وسالبا إذا تحركت إلى اليمين:

$${}^3 10 \times 1,278 = 1278$$

$${}^{3-} 10 \times 3,6 = 0,0036$$

القياس.. والوحدات:

عند قياس شيء، لابد من ذكر وحدة القياس؛ لأن الأرقام مجردة هي فقط نصف القياس.. فلو قلنا مثلا إن الطول يساوي ١٠ وتوقفنا، أي دون ذكر الوحدة (كم، م، سم...) فهذا لا يعني شيئا.

النظام المتري:

هو النظام المذكور في الأعداد بالقرآن الكريم (عشرة، مئة، ألف، عشرة آلاف، مئة ألف...) ويتميز بسهولة الاستخدام لأنه نظام عشري. في هذا النظام تشمل كل التحويلات الرقم عشرة (١٠) أو مضاعفاته، وتتكون الوحدة المترية من جزأين: بادئة (prefix)، ووحدة أساسية. تدل البادئة على عدد العشرات التي ضرب فيها، أو نقسم عليها.. انظر الجدول:

الوحدات المشتقة		الوحدات الأساسية		البادئات	
الوحدة	البيان	الوحدة	البيان	قيمتها	البادئة
جول ج (J)	الطاقة	متر م (m)	الطول	ألف (١٠ ^٢) مرة	كيلو (ك) (k)
نيوتن ن (N)	القوة	جرام ج (g)	الكتلة	مليون (١٠ ^٦) مرة	ميغا (مج) (M)
كولوم ك (C)	الشحنة الكهربائية	ثانية ث (s)	الزمن	ألف مليون (١٠ ^٩) مرة	جيجا (ج) (G)
فولت ف (V)	فرق الجهد الكهربائي	مئوية م (C) أو كلفن ك (K)	درجة الحرارة	مليون مليون (١٠ ^{١٢}) مرة	تيرا (ت) (T)
أوم (Ω)	المقاومة الكهربائية	لتر ل (L)	الحجم	عشر (١٠ ^{-١})	ديسي (د) (d)
متر مربع م (m ²)	المساحة	مول (mol)	كمية المادة	واحد من مئة (١٠ ^{-٢})	سنتي (س) (c)
متر مكعب م (m ³)	الحجم	شمعة ش (cd)	شدة الإضاءة	واحد من ألف (١٠ ^{-٣})	مللي (م) (m)
كيلو جرام بالمتر المكعب كج/م ^٣ (kgm ⁻³)	الكثافة	أمبير أ (A)	التيار الكهربائي	واحد من مليون (١٠ ^{-٦})	ميكرو (مي) (μ)
باسكال با (Pa)	الضغط			واحد من ألف مليون (١٠ ^{-٩})	نانو (ن) (n)
كج/مول (kg/mol)	الكتلة الجزيئية (المولارية)			واحد من مليون مليون (١٠ ^{-١٢})	بيكو (ب) (p)

قياسات وتعريفات هامة:

الحجم:

يحسب الحجم بضرب الطول × العرض × الارتفاع. فاللتر مثلا، هو حجم مكعب طول ضلعه (واحد ديسيمتر) ١ د م = (١٠ سم).

$$1 \text{ L} = 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$$

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$$

$$1/1000 \text{ L} = 1 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$$

الكتلة:

يعتبر الوزن قوة، وهو كمية المادة، ويعرف الجرام (١ ج) بأنه كتلة ١ سم^٣ من الماء عند درجة حرارة ٤ °م.

$$1000 \text{ جم} = 1000 \text{ سم}^3 \text{ من الماء}$$

$$1 \text{ كج} = 1 \text{ لتر من الماء}$$

الكتلة الذرية النسبية:

لكي نستطيع مقارنة كتل الذرات المختلفة بدقة، فيلزم أن يكون لدينا (كتلة قياسية) تنسب إليها هذه الكتل. وقد استُخدم الهيدروجين، على أساس أنه أصغر الذرات (١)، هذا قبل اكتشاف النظائر. ولكن الدقة تتطلب استخدام نظير، بدلا من عنصر، وهذا ما حدث بعد اكتشاف النظائر.

معظم العناصر تتواجد طبيعيا على هيئة خليط من نظائر مختلفة، والكتلة الذرية لأي عنصر عبارة عن متوسط كتل هذه النظائر.. فالكربون مثلا يتواجد على هيئة خليط من نظيرين: ^{12}C (٩٨,٨٩%)، ^{13}C (١,١١%)، لذا فالكتلة الذرية تساوي ١٢,٠١١ وحدة كتلة ذرية (و ك ذ amu). يمكننا إذا معرفة عدد الذرات بقطعة صغيرة من الكربون مثلا؛ تزن ١,٠ مج (١ × ١٠^{-٣} ج):

$$1 \times 10^{-3} \text{ g} \times \frac{1 \text{ amu}}{1.6605 \times 10^{-24} \text{ g}} \times \frac{1 \text{ C atom}}{12.011 \text{ amu}} = 5.01 \times 10^{19} \text{ atom}$$

في عام ١٩٦١ اختير نظير الكربون-١٢ كمقياس جديد، على أساس أن كتلته تساوي ١٢ بالضبط. لو أن عنصرا يتكون من نظير واحد فقط، فإن كتلته الذرية النسبية هي الكتلة النسبية لهذا النظير. والواقع أن معظم العناصر تحتوي على نظائر متعددة، بأعداد مختلفة. ويمكننا بمعرفة الوفرة abundance الطبيعية بتعيين نسبة كل نظير في عينة من العنصر.

• مثلا؛ يوجد نظيران لعنصر البورون B؛ بورون-١٠ (٢٠%)، بورون-١١ (٨٠%):

∴ الكتلة الذرية النسبية للبورون = (١٠٠/ ٢٠ × ١٠) + (١٠٠/ ٨٠ × ١١) = ١٠,٨٠

• وكذلك الكلور؛ كلور-٣٥ (٧٥,٧٧%)، كلور-٣٧ (٢٤,٢٣%):

∴ الكتلة الذرية النسبية = (١٠٠/ ٧٥,٧٧ × ٣٥) + (١٠٠/ ٢٤,٢٣ × ٣٧) = ٣٥,٥

مثال (٤):

لعنصر الليثيوم Li نظيران، لثيوم-٦، لثيوم-٧، والكتلة الذرية النسبية لليثيوم ٦,٩٢٥؛ ما هي قيمة

نسبة الوفرة الطبيعية لكل نظير؟

□ نفترض أن الوفرة الطبيعية لليثيوم-٦ س %

∴ ٦,٩٢٥ = [١٠٠/(س-١٠٠) × ٧] + (١٠٠/س × ٦)

٦ س + ٧٠٠ - ٧ س = ٦٩٢,٥ ∴ س = ٧,٥

لثيوم-٦ = ٧,٥%، لثيوم-٧ = ٩٢,٥%

الكتلة الجزيئية.. والكتلة الصيغية:

يستخدم الميزان لقياس عدد مولات العناصر والمركبات. وأبسط طريقة للحصول على كتلة مول واحد من مادة هي جمع الكتل الذرية لجميع العناصر الداخلة في تركيب هذه المادة. إذا كانت المادة مكونة من جزيئات مثل ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، أو الماء H_2O ، أو النشادر NH_3 ؛ فإن مجموع الكتل الذرية يسمى بالكتلة الجزيئية، ويحسب كالآتي:

$$\begin{array}{rcl} \text{C} & 1 \times 12.0 \text{ u} & = 12.0 \text{ u} \\ 2\text{O} & 2 \times 16.0 \text{ u} & = 32.0 \text{ u} \\ \hline \text{CO}_2 & & 44.0 \text{ u} \end{array}$$

وبالمثل فإن الكتلة الجزيئية للماء (18.0 u)، والنشادر (17.0 u). أما كتلة مول واحد من المادة فهي الكتلة الجزيئية الموضحة أعلاه، ولكنها تكون متبوعة بوحدة الجرام (g):

- $1 \text{ mol H}_2\text{O} = 18.0 \text{ g}$
- $1 \text{ mol NH}_3 = 17.0 \text{ g}$

وإذا كانت المادة مكونة من وحدات صيغة (Formula units)، التي تعني زوجا من الأيونات (مثل $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$)، فإن مجموع الكتل الذرية للعناصر الموجودة بوحدة الصيغة يسمى بالكتلة الصيغية (Formula weight)، وتحسب كالآتي:

$$\begin{array}{rcl} \text{Na} & 1 \times 22.99 \text{ u} & = 22.99 \text{ u} \\ \text{Cl} & 1 \times 35.45 \text{ u} & = 35.45 \text{ u} \\ \hline \text{NaCl} & & 58.44 \text{ u} \end{array}$$

○ أي أن مولا واحدا من NaCl يحتوي على (58.44 g NaCl) أي (6.022×10^{23}) وحدة صيغة من NaCl.

○ كذلك فإن 6.022×10^{23} وحدة صيغة (مول واحد) من NaCl تحتوي على 6.022×10^{23} أيون صوديوم، 6.022×10^{23} أيون كلوريد.

• (6.022×10^{23}) هو عدد أفوجادرو N_A :

$$N_A = 6.022 \ 137 \times 10^{23} / \text{mol},$$

$$1 \text{ g} = 6.022 \ 137 \times 10^{23} \text{ amu},$$

$$1 \text{ amu} = 1.660 \ 540 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

الكتلة المولارية:

تعني الكتلة (بالجرامات) لمول واحد من المادة سواء كانت جزيئات أو أيونات.
كمية المادة = الكتلة (g) / الكتلة المولارية (g/mol) مول

مثال (٥):

(أ) ما هي كتلة ٠,٢٥٠ مول من Na_2CO_3 ؟

(ب) ما عدد مولات Na_2CO_3 في ١٣٢ جم منه؟

(أ) الكتلة الصغية لـ Na_2CO_3 (من الكتل الذرية للعناصر) =

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ Na} & 2 \times 23.0 & = 46.0 \\ 1 \text{ C} & 1 \times 12.0 & = 12.0 \\ 3 \text{ O} & 3 \times 16.0 & = 48.0 \\ \hline \text{Na}_2\text{CO}_3 & & 106.0 \end{array}$$

$$\therefore 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 = 106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

$$\therefore 0.250 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \times (106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 / 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3) = 26.5 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

$$(b) 132 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times (1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 / 106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3)$$

$$= 1.25 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

الكثافة:

من الطبيعي أن تتناسب كتلة المادة مع حجمها، ومعروف أن الكثافة (ث) هي نسبة الكتلة (ك) إلى

الحجم (ح):

$$\text{الكثافة} = \text{الكتلة} / \text{الحجم}$$

$$\text{ث} = \text{ك} / \text{ح} \quad (\text{ج} / \text{مل أو ج} / \text{سم}^3)$$

$$D = M / V \quad (\text{g/mL or g/cm}^3)$$

للتوضيح؛ الحديد أو الذهب؛ كثافة عالية، أما الهواء؛ فكثافة منخفضة.

كثافة الماء:

الجرام الواحد (١ جم) من الماء؛ له حجم يساوي ١ سم^٣

كثافة الماء = ١ جم/سم^٣، عند ٤ درجات مئوية.

الطفو:

تطفو المادة ذات الكثافة الأقل فوق المادة الأعلى منها في الكثافة.. فالثلج مثلا أقل كثافة من الماء، لذا فهو يطفو فوقه. إذا وضعت قطعة خشب في الماء فهي تطفو لأن الخشب أقل كثافة من الماء، والسفينة تجري في البحر لأنها أقل كثافة من الماء. وفي الغازات أيضا؛ الهليوم أقل كثافة من الهواء.

قياس درجة الحرارة:

لقياس درجة الحرارة، هناك التدرج المئوي (م C) (السليزي)، ومقياس كلفن (ك K). من أمثلة التدرج المئوي: يتجمد الماء عند درجة الصفر المئوي، ويغلي عند درجة ١٠٠ مئوية. درجة حرارة الجسم ٣٧ مئوية، ودرجة حرارة الغرفة ٢٠-٢٥ مئوية.

يبدأ مقياس كلفن من الصفر المطلق (C ° -273)، ويمكننا تحويل كلا منهما إلى الآخر:

$$C = K - 273$$

$$K = C + 273$$

نلاحظ أن مقياس كلفن دائما أكبر، ودائما موجب.

وحدات الحرارة:

السُّعْر (cal) أو الجُول (J). السعر الواحد هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ ج من الماء ١ درجة مئوية.. والعلاقة بين السُّعْر والجُول هي:

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

الحرارة النوعية:

السعة الحرارية النوعية هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة ١ ج من المادة درجة واحدة مئوية.

$$\text{الحرارة النوعية ح ن (SH) =}$$

$$\text{كمية الحرارة (سُعر)}$$

$$\frac{\text{الكتلة (جم) } \times \text{ التغير في درجة الحرارة (م)}}{\text{الكتلة (جم) } \times \text{ التغير في درجة الحرارة (م)}}$$

يتميز الماء بصفة خاصة بحرارة نوعية عالية (1 cal/g °C) تجعله أهم مركب كيميائي، والوحدات تكون دائما (cal/g °C) أو (J/g °C). يلاحظ أن كمية الحرارة المستهلكة في تسخين مادة هي نفسها التي تنطلق عند تبريدها.

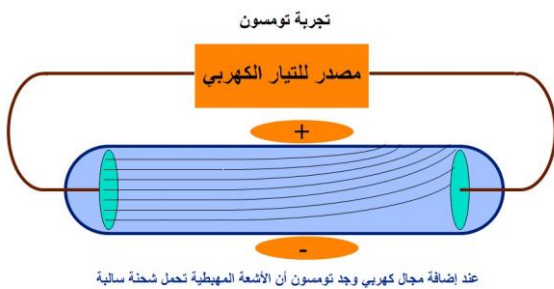
2

الباب الثاني

الذرة.. وتركيبها

قديمًا؛ وقبل أن يتمكن الإنسان من التعرف على تركيب المادة أو وحدة بنائها، كان الأمر مجرد فرضيات تختلف من عالم إلى آخر؛ وفقاً لما يراه من خلال تجارب بدائية بسيطة أو استنتاجات رياضية أو فلسفية، حتى جاءت نظرية دالتون الذرية. أوضح دالتون في نظريته أن وحدة بناء المادة هي (الذرة)، التي وُصفت بأنها أصغر دقيقة بالمادة. وتكون ذرات العنصر الواحد متشابهة لكنها تختلف من عنصر إلى آخر، إذ تتحد ذرات العنصر الواحد فيما بينها لتكوين جزيئاته، وتتحد ذرات العناصر المختلفة فيما بينها لتكوين جزيئات مركب جديد. وتعتمد نظرية دالتون على قوانين بقاء الكتلة والنسب الثابتة، والتي اشتقت من العديد من الاستنتاجات المباشرة.

تطوّر المسار التاريخي لمفهوم الذرة باكتشاف الإلكترون عام ١٨٩٠ بواسطة تومسون. لم تكن عملية اكتشاف الإلكترون منفصلة عما سبقها من معلومات، إذ تمت الاستفادة من كثير من الفرضيات والنظريات التي ناقشت الطاقة التي تبعثها المواد. وقد جاءت نظرية نيوتن، في القرن الثامن عشر، التي اعتبرت أن الضوء عبارة عن جسيمات أو دقائق صغيرة، وظل هذا الاعتقاد سائداً قرابة قرن من الزمان على الرغم من التجارب التي أجريت في تلك الحقبة والتي تؤيد صحة مفهوم الطبيعة الموجية للضوء؛ من قبل العالم توماس يونج. وتواصلت الاكتشافات حتى اكتشف رونتجن الأشعة السينية X-ray عام ١٨٩٥، ثم اكتشف هنري بكريل ظاهرة النشاط الإشعاعي عام ١٨٩٦. ثم جاء الدور الهام لتومسون الذي اكتشف الإلكترون، باكتشافه لأنبوب الأشعة المهبطية؛ واستطاع ببراعة أن يحسب النسبة بين شحنة الإلكترون وكتلته ($\frac{e}{m}$)، وذلك اعتماداً على انحراف الإلكترونات تحت تأثير مجال



كهربائي ومغناطيسي، فحصل بذلك على نسبة مقدارها $1.76 \times 10^{-19} \text{ C/g}$ ، ثم نجح ميليكان عام ١٩١٧ في تحديد شحنة الإلكترون، وهي ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)، وقد أمكن بذلك تحقيق إنجاز كبير وهو حساب كتلة الإلكترون، والتي تبلغ ($9.11 \times 10^{-28} \text{ g}$).

باكتشاف الذرة ومعرفة الوحدة البنائية للمادة، تقدمت العلوم الأساسية وتم التعرف على الجزيئات والأيونات وكيف يتم الترابط الكيميائي بين العناصر.. وبدأ الكيميائيون يتعرفون على القوانين الإلهية التي وضعها الخالق سبحانه وتعالى لتكوين المواد، والاتحاد الكيميائي الذي يؤدي إلى إنتاج المواد المختلفة.. (وَلَا يُحِيطُونَ بِشَيْءٍ مِنْ عِلْمِهِ إِلَّا بِمَا شَاءَ)، صدق الله العظيم.

اكتشاف النشاط الإشعاعي:

درس بـكريل خواص العناصر الثقيلة، ذات الأوزان الذرية الكبيرة، ولاحظ أن بعض أملاح اليورانيوم تُصدر إشعاعات تسود الألواح الفوتوغرافية، ونجح في التعرف على هذه الإشعاعات بوضع عنصر الراديوم في مكعب من الرصاص، فإذا بحزمة إشعاعية تنطلق منه، وامتص المكعب الرصاصي القسم المتبقي. عند استخدام مجال كهربائي أو مغناطيسي متعامد على تلك الأشعة، لوحظ أن الشعاع المنبعث يتفرّع إلى ثلاثة حزم إشعاعية، إحداها لا يتغير مسارها بينما تنحرف الحزمتان الأخريان في اتجاهين متعاكستين، والحزم الإشعاعية الثلاث هي: جسيمات ألفا (α -Particles)، جسيمات بيتا (β -Particles)، وأشعة جاما (γ -Rays).

وقد استفاد رذرفورد ومساعداه جايجر ومارسدن عام ١٩٠٩ من الإشعاعات الثلاث (ألفا، بيتا، جاما) في إثبات أن القسم الأعظم من حجم الذرة عبارة عن فراغ يحتوي على نواة صغيرة جداً.

قوانين الاتحاد الكيميائي:

تخضع الاتحادات الكيميائية لقوانين واضحة وثابتة.. هذه القوانين خمسة؛ أربعة منها تتعلق بالوزن، ويتعلق الخامس بالحجم:

أ) قانون بقاء الكتلة:

إذا لاحظنا شظية فحم تحترق أو شريحة حديد تصدأ؛ يُظن للوهلة الأولى أن وزن الفحم ينقص ووزن الحديد يزيد.. ولكن ثبت علمياً أن الكتلة لا تفنى. ومن دواعي الفخر أن أول من حاول دراسة هذه الظاهرة هو العالم الأندلسي المسلم "المجريطي".. ولم يحاول أحد من العلماء، بعد المجريطي- تقنين هذه الحقيقة إلا بعد سبعة قرون عندما قام "لافوازييه" بإجراء التجربة نفسها التي أجراها المجريطي (اتحاد الزئبق مع الأكسجين لتكوين أكسيد الزئبق الأحمر)، وتوصل لافوازييه إلى أنه:

"لا يحدث فرق ولا تغيير في أوزان المواد الداخلة في التفاعل وأوزان المواد الناتجة عنه"

أي أن وزني مواد طرفي معادلة التفاعل متساويان. وقد يُظن أن الجزء اليسير من المادة الذي يتحول إلى طاقة هو فناء للمادة؛ ولكن هذا غير صحيح.. لأن الطاقة نفسها هي نوع من أنواع المادة. والخلاصة أن الكتلة لا يمكن أن تفنى ولا أن تخلق في تفاعل كيميائي.

ب) قانون النسب الثابتة:

أول من توصل إليه العالم المسلم "الجلدكي"، ولكنه ينسب الآن إلى العالم الفرنسي "بروست"، الذي جاء بعد الجلدكي بأكثر من خمسة قرون: عندما يُجرى اتحاد كيميائي بين عنصرين، فإن اتحادهما يتم وفق نسبة وزنية معينة لإنتاج مركب لا يختلف باختلاف طريقة تحضيره ولا مصدر عنصره. أي أنه:

(في أية مادة كيميائية نقية، توجد العناصر دائماً بنسب ثابتة من حيث الكتلة)

ولنضرب مثالا بالماء:

نسبة كتلة (H) إلى كتلة (O) = ١:٨، مهما كان مصدر الماء. فإذا تفككت ٩ جرامات من الماء ينتج ١ جرام من H، ٨ جرامات من O. وإذا تفكك ١٨ جراما ينتج ٢ جرام من H، ١٦ جراما من O. كذلك إذا خلط ٢ جرام من (H) مع ٨ جرامات من (O) وأشعل الخليط تتكون ٩ جرامات من الماء ويبقى ١ جرام من (H) دون تفاعل. لذا فإن تغيير كميات (H)، (O) الموجودة أثناء التفاعل لا يغير من تركيب الماء الناتج شيئاً.

ج) قانون النسب المضاعفة:

ينسب هذا القانون إلى العالم الإنجليزي (دالتون)؛ الذي توصل إلى أن:

(أوزان عنصر، يتحد مع عنصر آخر ويكوّن معه مركبات متنوعة، تشكل فيما بينها نسباً عددية بسيطة)

لننظر مثلاً إلى مركبين يتألفان من عنصري C، O:

المركب	أكسجين	كربون
CO	1.33 g	1.00 g
CO ₂	2.66 g	1.00 g

فإذا أوجدنا النسبة بين كتلتي الأكسجين (1.33/2.66) المتحدة مع كتلة ثابتة من الكربون (1.00 g) نجد أنها نسبة عددية بسيطة (1/2):

$$1.33/2.66 = (1.33/1.33)/(2.66/1.33) = 1/2$$

وبالمثل؛ يتحد H مع الكربون ليكونا مركبات هيدروكربونية مثل الأسيتلين والإيثيلين والإيثان والميثان. وقد وُجد أن نسبة H الوزنية مقابل وزن واحد من الكربون هي على التوالي: ٠,٠٨٣٩، ٠,١٦٨، ٠,٢٥٢، ٠,٣٣٦ بالترتيب. ويتقسيم نسب H الوزنية المختلفة على أصغرها (٠,٠٨٩٣) تنتج النسب العددية ١:٢:٣:٤، وهي نسب عددية مضاعفة بسيطة.

(د) قانون الأعداد المتناسبة (رشتير)

(هـ) قانون الحجوم المتفاعلة (جاي لوساك)

النظرية الذرية:

ظهرت فرضية دالتون الذرية في مطلع القرن التاسع عشر (١٨٠٨)، وقد جاء بها لتفسير قانون النسب الثابتة.. وهي التي قادت إلى قانون النسب المضاعفة.

(أ) فرضية دالتون الذرية:

يمكن تلخيص هذه الفرضية في بنود أربعة:

(١) تتكون العناصر من وحدات صغيرة منفصلة غير قابلة للانقسام^(١) أو الانضغاط تسمى ذرات،

وهذه الذرات تبقى ثابتة في كل التغيرات الفيزيائية والكيميائية.

(٢) ذرات العنصر الواحد متماثلة في خواصها الفيزيائية والكيميائية ولها نفس الوزن^(٢)، كما أن

ذرات العناصر المختلفة تختلف في أوزانها وخواصها الفيزيائية والكيميائية.

(٣) يحدث الاتحاد بين عنصرين أو أكثر باتحاد ذرات هذه العناصر بنسب عددية بسيطة مثل

(٢:١) في حالة H_2O ، (٢:٣) في حالة Al_2O_3 ... الخ.

(٤) يمكن لذرات العنصر نفسه أن تتحد بذرات عنصر آخر بأكثر من نسبة لتكون أكثر من

مركب. مثلاً؛ تتحد ذرات الأكسجين بذرات النحاس إما بنسبة (١:١) كما في حالة أكسيد

النحاس الثنائي CuO، وإما بنسبة (٢:١) كما في حالة أكسيد النحاس الأحادي Cu_2O .

كان لهذه النظرية أثر عظيم في مجالات البحث العلمي والتطور التقني والصناعي، إذ استطاع

مندليف- اعتماداً عليها- ترتيب العناصر دورياً وفقاً لأوزانها الذرية، مما فتح الباب لمعرفة الخواص

الدورية للعناصر، والتنبؤ بالعناصر التي لم تكتشف مبكراً.

^(١) من المعروف الآن أن الذرة قد شُطرت ودُرست مكوناتها.

^(٢) كان ذلك قبل اكتشاف النظائر، وهي ذرات العنصر المتساوية في عددها الذري والمختلفة في وزنها الذري.

(ب) مكونات الذرة:

أدت الاكتشافات التي تحققت تباعاً في نهاية القرن التاسع عشر إلى معرفة أن المادة تتكون من جسيمات دقيقة غاية في الصغر سميت ذرات.. ففي عام ١٨٩٥ اكتُشفت الأشعة السينية، وفي عام ١٨٩٦ تم التعرف على ظاهرة النشاط الإشعاعي، ثم اكتشف الإلكترون عام ١٨٩٧، على الرغم من أن تجربة فاراداي عام ١٨٣٣ كانت كافية للدلالة على الإلكترونات:

درس فاراداي توصيل المحاليل المختلفة للتيار الكهربائي، وأدرك أن هناك وحدات مسئولة عن نقل التيار، ولكنه لم يفلح في تحديد ماهية هذه الوحدات. وعند متابعة كلا من (ستوني) و(هلمهولتز) لبحث فاراداي؛ استنتج هلمهولتز أن الكهرباء كالمادة، لها طبيعة ذرية (أي أنها تتكون من دقائق هي وحدة الكهرباء). وقد أطلق ستوني على هذه الدقائق اسم (إلكترون؛ تعني: كَهْرَب) في عام ١٨٩٧.

الذرة إذاً صغيرة جداً، فالهباءة الصغيرة مثلاً التي تُرى بالعين المجردة في الغبار عند مرور شعاع الشمس؛ تحتوي على حوالي 10^{10} ذرة. لذا فكتلة الذرة صغيرة جداً إذا ما عبرنا عنها بالوحدات السائدة، وهذا هو السبب في أن الكيميائيين استخدموا وحدة أخرى هي وحدة الكتلة الذرية (و ك ذ amu)، وتعرف أيضاً بال Dalton (Da). وتعرّف (و ك ذ) بأنها $1/12$ من كتلة ذرة الكربون ^{12}C وتساوي $(1.66054 \times 10^{-24} \text{ g})$.. وتكون كتلة ذرة واحدة من $^{12}\text{C} = 12$ و ك ذ (بالضبط). نظراً لأن كتلة إلكترونات الذرة صغيرة جداً وتعتبر مهمة مقارنة بكتلة البروتونات والنيوترونات، وبتعريف (و ك ذ) بأنها $1/12$ من كتلة ذرة ^{12}C ، فهذا يعني أن كلا من البروتونات والنيوترونات لها كتلة تساوي غالباً ١ و ك ذ.

أشعة المهبط.. والتأثير الضوئي الكهربائي:

من المعروف، وبفضل الله، أن التيار الكهربائي لا يمر في الهواء؛ ولكنه يمكن أن يمر في أنبوب مفرغ.. وتتكون شرارة كهربائية داخل الأنبوب إذا ما تم توصيله بمصدر كهربائي. في عام ١٨٨٥؛ اكتشف (بلوكر) أن الأنبوب يمتلئ بأشعة غير مرئية إذا انخفض الضغط داخله إلى $(0.01-0.001 \text{ mm Hg})$ ، وأطلق على هذه الأشعة أشعة المهبط؛ لأنها تنبعث من المهبط عند إمرار شحنة كهربائية في أنبوب يحتوي على غاز، تحت ضغط منخفض. وقد استدل على هذه الأشعة بما تُحدثه من تَلَأُّو أخضر مصفّر على جدار أنبوب التفريغ، يمكن أن يظهر أثرها على حواجز مطلية بكبريتيد الخارصين (الزنك) ZnS . وتحدث جزيئات غاز النيون ضوءاً أحمر إذا ملئ أنبوب التفريغ بقليل من هذا الغاز. أما جزيئات غاز الهليوم فتطلق ضوءاً قرمزي pink.

خواص الأشعة المهبطية:

- (١) أشعة المهبط تتحرك في خطوط مستقيمة باتجاه بعيد عن المهبط وعمودية عليه، وهي لا تتأثر بمكان المصعد. وقد أمكن الاستدلال على ذلك عندما تكونت صورة كاملة لجسم وضع في مسارها.
- (٢) وهي عبارة عن جسيمات متحركة ولها كتلة؛ وقد أمكن إثبات ذلك بوضع عجلة خفيفة سهلة الدوران في مسارها.. فتحركت العجلة عند اصطدام الأشعة بها.
- (٣) تحمل شحنة سالبة، إذ تنحرف بالمجال الكهربائي أو المجال المغنطيسي.. باتجاه القطب الموجب. أشعة المهبط إذاً؛ عبارة عن جسيمات صغيرة لها كتلة وشحنة تساوي في مقدارها كتلة وشحنة الإلكترونات. وقد تبين مؤخرًا أن هذه الإلكترونات لا تقتصر على أنابيب التفريغ، إذ أطلقت بعض العناصر بعض إلكترونات ذراتها عندما سُلط عليها الضوء (ظاهرة فعل الضوء الكهربائي - photo-electric effect).

الإلكترونات:

الإلكترون عبارة عن جسيم متناه في الصغر، وهو أحد مكونات الذرة؛ ولا يُمكن رؤيته بالعين المجردة.. ويظهر أثره على الألواح المغطاة بمركب كبريتيد الخارصين ZnS؛ على هيئة تَلألؤ أخضر. وتتميز الإلكترونات بأنها متماثلة في جميع الذرات، لأنها وحدات بناء جميع الذرات. قديماً، لم يكن ممكناً التعرف على كتلة وشحنة الإلكترون، لعدم توافر أجهزة القياس الملائمة للمقادير الصغيرة جداً.. وكانت أولى المحاولات عام ١٨٩٧ عندما استطاع "تومسون" أن يقدر النسبة بين شحنة الإلكترون وكتلته e/m . وفي عام ١٩١٣ استطاع "ميلكان" قياس شحنة الإلكترون وكتلته، كما أسلفنا.

البروتونات والأشعة الموجبة:

لاحظ "جولدشتاين" في عام ١٨٨٦ أنه عند استعمال مهبط مثبت في أنبوب تفريغ يحتوي على كمية من غاز (أي أن الضغط داخل الأنبوب يزيد عن المطلوب لإنتاج أشعة المهبط)، فإن أشعة أخرى ملونة تظهر على السطح الخلفي للمهبط، وتتحرك باتجاهه؛ مما يبين أنها تحمل شحنة موجبة. وقد وجد عند دراستها أنها تتكون من جسيمات موجبة، وغير متطابقة في خواصها.. إذ تختلف كتلتها وشحنتها باختلاف نوع الغاز الموجود في أنبوب التفريغ، كما يختلف لونها مع اختلاف الغاز. هذه الأشعة إذاً ما هي إلا أيونات موجبة لذرات الغاز الموجود بأنبوب التفريغ (بروتونات).

شرح الظاهرة وتفسيرها:

تصطدم أشعة المهبط أثناء تحركها بذرات الغاز؛ بكمية من الطاقة تكفي لانتزاع إلكترونات ذرات الغاز، فتسير الإلكترونات في الاتجاه نفسه، وتتحول الذرات إلى أيونات موجبة تتحرك في اتجاه معاكس (باتجاه المهبط)، فإذا كان المهبط مثقوبا (لأن طاقة اختراقها صغيرة) فإنها تظهر خلفه. وقد تم تقدير قيمة النسبة بين شحنة هذه الأشعة وكتلتها بالطرق نفسها التي اتبعت في أشعة المهبط. البروتونات إذاً عبارة عن جسيمات صغيرة توجد في أنوية الذرات وتحمل شحنة موجبة تساوي في مقدارها شحنة الإلكترون، ولكن هناك فرق كبير في الكتلة، فكتلة البروتون أكبر من كتلة الإلكترون بـ ١٨٣٦ مرة.

النيترونات:

اقترح رذرفورد وجود جسيمات غير مشحونة (أي أن شحنتها صفر)، ولكن لها كتلة تبلغ نفس كتلة البروتون. وفي عام ١٩٣٢ أثبت "شادويك" أن ذرات بعض العناصر (مثل Be) تطلق جسيمات متعادلة كهربيا إذا قُذفت بجسيمات ألفا ذات السرعة العالية، ونظرا لأنها متعادلة فقد سماها شادويك: نيترونات. وقد وُجد مؤخرا أن هذه النيترونات يمكن أن تنقسم إلى جسيمين؛ أحدهما يشبه الإلكترون، والآخر يشبه البروتون، وسوف نوضح ذلك لاحقا.

مما تقدم؛ يتبين أن وحدات بناء الذرة هي عبارة عن جسيمات ثلاث: إلكترونات وبروتونات ونيترونات.. وهي عبارة عن جسيمات متناهية في الصغر تكوّن في مجموعها الذرة:

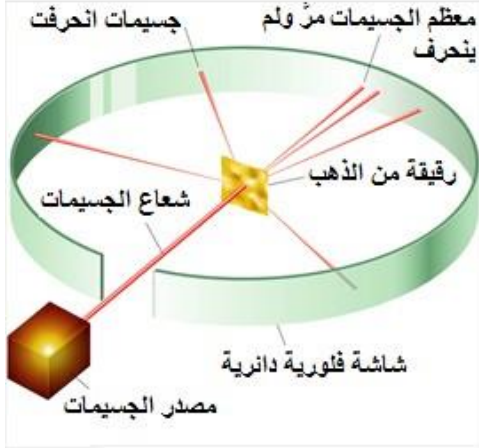
الجسيم	الكتلة		الشحنة	
	جرام	و ك ذ amu	كولوم	e
إلكترون	9.109390×10^{-28}	5.485799×10^{-4}	$-1.602177 \times 10^{-19}$	-1
بروتون	1.672623×10^{-24}	1.007276	$+1.602177 \times 10^{-19}$	+1
نيترون	1.674929×10^{-24}	1.008664	0	0

ج) تجربة رذرفورد:

بعد التعرف على مكونات الذرة، ساد الاعتقاد بأن تركيبها لا يمكن أن يكون متجانسا.. ولكن ذلك لم يتأكد إلا عام ١٩١١ بعد استخدام المواد المشعة ^(١) التي كان لها الأثر الأكبر في دراسة تركيب الذرة.

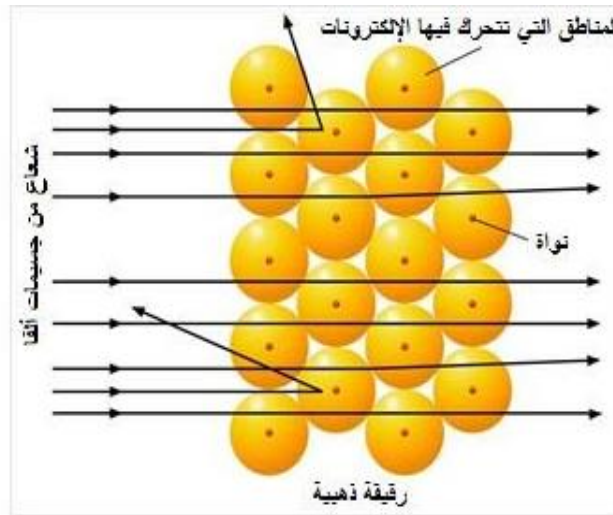
^(١) المواد المشعة هي عناصر ذراتها غير مستقرة وتبعث تلقائيا أنواعا مختلفة من الإشعاعات، وقد اكتشفت ظاهرة (النشاط الإشعاعي) بواسطة هنري بكريل عام ١٨٩٦. وتصدر المواد المشعة ثلاثة أنواع من الإشعاعات: جسيمات ألفا (أيونات He^{2+})، جسيمات بيتا (إلكترونات)، وأشعة جاما (موجات كهرومغناطيسية ذات طاقة عالية).

لاشك أن رذرفورد نجح في تقديم أحد أهم التطورات في فهمنا لتركيب الذرة.. وكان الاعتقاد السائد قبل ذلك أن الذرة لها كثافة متجانسة تقريبا، وأن الإلكترونات متواجدة داخل كرة من الشحنة الموجبة مثل الزبيب داخل قطعة الحلوى. وجد رذرفورد ورفيقيه (جايغر، ومارسدن)، أن جسيمات ألفا استطاعت أن تخترق رقاقة من الذهب سمكها (٠,٠٠٠٠٤) سم، ولكنهم لاحظوا أن جزءا صغيرا من هذه الأشعة قد انحرف عن مساره المستقيم، وجزء آخر انعكس وارتد عن مساره.



هذه التجربة أكدت بصورة رئيسية الشكل الذي توجد عليه مكونات الذرة. وقد فسر رذرفورد نتائج التجربة بأن تركيب ذرات الذهب هو كالآتي:

- (١) اختراق معظم الأشعة لرقاقة الذهب؛ يعني أن هناك فراغ كبير داخل ذرات الذهب، لأن الذرات متلاصقة.
- (٢) انحراف جزء من الأشعة؛ يعني مرورها بجوار كتلة ذات شحنة مماثلة (موجبة).
- (٣) انعكاس بعض الأشعة؛ يعني أنها اصطدمت بهذه الكتلة الموجبة.



يتبين مما تقدم أن مكونات الذرة هي: بروتونات ونيوترونات موجودة في حيز صغير للغاية في وسط الذرة يعرف بالنواة.. أما بقية المحيط الذي تشغله الذرة فهو عبارة عن فراغ تسبح فيه الإلكترونات.

تعرف نظرية رذرفورد هذه بالنظرية النووية للذرة. وقد بات واضحاً أن وزن الذرة يتمركز في نواتها التي بها أثقل المكونات. ولما كانت الذرة متعادلة كهربياً؛ فإن عدد الإلكترونات الموجودة بها يساوي بالضبط عدد البروتونات. وقد افترض رذرفورد أن الإلكترونات تسبح في فراغ الذرة وتدور حول نفسها وحول النواة، وأن هناك قوة طاردة مركزية تبعدها عن النواة، وقوة تجاذب كهربية تقربها من النواة؛ وهما متساويتان متعادلتان. ويمكن تلخيص نموذج الذرة الذي توصل إليه رذرفورد (النموذج النووي) كالآتي:

(١) الذرة تشبه المجموعة الشمسية (نواة مركزية يدور حولها على مسافات شاسعة الإلكترونات سالبة الشحنة).

(٢) الذرة معظمها فراغ (لأنها ليست مصمتة، وحجم النواة صغير جداً بالنسبة لحجم الذرة).

(٣) تتركز كتلة الذرة في نواتها (لأن كتلة الإلكترونات صغيرة جداً مقارنة بكتلة مكونات النواة من البروتونات والنيوترونات).

(٤) يوجد بالذرة نوعان من الشحنة (شحنة موجبة بالنواة، وشحنات سالبة على الإلكترونات).

(٥) الذرة متعادلة كهربياً لأن عدد الشحنات الموجبة (البروتونات) يساوي عدد الشحنات السالبة (الإلكترونات).

(٦) تدور الإلكترونات حول النواة في مدارات خاصة.

(٧) يرجع ثبات الذرة إلى وقوع الإلكترونات تحت تأثير قوتين متضادتين في الاتجاه ومتساويتين في المقدار هما قوة جذب النواة للإلكترونات وقوة الطرد المركزي الناشئة عن دوران الإلكترونات حول النواة.

من الواضح أن نموذج رذرفورد أفضل من نموذج تومسون لأن توزيع الشحنة الموجبة والسالبة فيه يتفق مع التشتت الملاحظ تجريبياً، ولكنه صادم أيضاً صعوبات كبيرة.. فالإلكترونات يستحيل اعتبارها ثابتة، لأن اختلاف شحنة الإلكترون عن شحنة النواة يؤدي إلى سقوطه عليها، ويختفي بالتالي حجم الذرة.. وهذا لا يحدث بالطبع؛ لذا فنموذج رذرفورد ليس بالنموذج النهائي للذرة. والمشكلات التي عالجتها البنية الذرية لم تكن مقصورة على توزيع الإلكترونات والنواة داخل الذرة.. إذ كان لابد من معرفة كيف يمكن لذرة أن تشكل خطوطاً طيفية منفصلة. لم يستطع تومسون ولا رذرفورد إيجاد حل لهذه المشكلة بصورة ملائمة.. وكانت أول محاولة في هذا الشأن من نصيب كونوي Conway (١٩٠٧) الذي حاول شرح هذه الظاهرة بالاعتماد على مفاهيم "الكَم"، واستنتج (دون الاستعانة بنموذج ذري) أن الذرة تشكل خطوطاً طيفية بحيث لا تشكل في الوقت الواحد أكثر من خط واحد، لذا فإن الطيف الكامل ينتج عن عدد كبير للغاية من الذرات التي تحوي كل منها إلكترونات واحداً.

أوضحت الدراسات المستفيضة التي أجريت فيما بعد على تركيب الذرة، والتي استخدمت فيها الأشعة السينية، أن:

○ قطر نواة الذرة يبلغ حوالي 10^{-14} م من قطر الذرة نفسها.

○ قطر الذرة يبلغ حوالي 10^{-10} سم، وقطر النواة 10^{-13} سم.

- ومن الأمور الهامة التي أظهرها رذرفورد من تجاربه السابقة أن:

○ عدد البروتونات في حالات كثيرة يساوي تقريبا نصف الوزن الذري للعنصر.

○ عدد البروتونات في نواة ذرة أي عنصر يساوي العدد الذري لذلك العنصر.

○ تتكون النواة من نوعين من الجسيمات (تسمى نُويَّات): بروتونات ونيوترونات.

ما الذي يجعل ذرة مختلفة عن الأخرى؟

○ يعتمد نوع الذرة على عدد البروتونات (وهو العدد الذري)، والذي يساوي بالطبع عدد الإلكترونات، لأن الذرة متعادلة. وبما أن العناصر المختلفة تحتوي على أعداد مختلفة لأرقامها الذرية (عدد البروتونات)، فسوف نجد أن ذرة كل عنصر تختلف عن ذرات العناصر الأخرى.

○ العدد الذري Z = عدد البروتونات

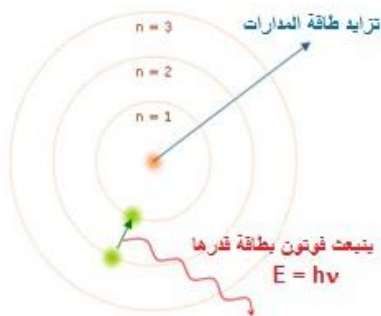
○ رقم الكتلة A = عدد البروتونات Z + عدد النيوترونات N

نظرية بور Bohr theory:

في عام ١٨٦٤ ظهرت نظرية قديمة؛ تعرف بنظرية مكسويل، تنص على أنه (إذا تحرك جسم مشحون بشحنة كهربائية في مدار حول جسم آخر يحمل شحنة مضادة، فإن الجسم المتحرك يُصدر إشعاعات تكون سببا في تناقص طاقته؛ فيتضاءل مداره بشكل تدريجي حتى يتلاصق مع الجسم الثابت). وإذا طبقنا هذه النظرية على الذرة بالمفهوم الذي توصل إليه رذرفورد، نجد أنها تتناقض مع هذا المفهوم لأن الإلكترونات سوف تقترب من البروتونات تدريجيا حتى تسقط فيها، فيختفي حجم الذرة تماما ولا يبقى إلا حجم النواة!.. وهذا غير معقول.

وفي عام (١٩١٣) أكدت نظرية الفيزيائي الدنماركي نيلز بور خطأ نظرية مكسويل، حيث برهنت على

أن الإلكترونات في الذرة تدور حول نفسها، وحول النواة؛ في مدارات ثابتة.. ولا يختلف البعد بينها وبين النواة إلا بمؤثر خارجي، وقد تعود إلى حالتها الطبيعية بعد زوال المؤثر الخارجي. ويمكن تلخيص افتراضات بور في نموذج الذري كالآتي:



- ١- الإلكترونات تدور حول النواة في مسارات دائرية الشكل وضمن مدارات محددة ولها طاقات ثابتة ومحددة.
 - ٢- كل مدار له طاقة محددة وثابتة يعبر عنها بأرقام صحيحة من ١ إلى ٧ سُميت بالأعداد الكمية الرئيسية.
 - ٣- لا يفقد الإلكترون طاقة ما دام في مداره، وإذا صعد إلى مدار أعلى فإنه يكتسب طاقة تسمى طيف امتصاص، وإذا نزل إلى مدار أدنى فإنه يفقد طاقة ضوئية تسمى طيف انبعاث.
- لإثبات ذلك اختار بور ذرة الهيدروجين باعتبارها أبسط الذرات؛ إلكترون واحد يدور حول نواة تحتوي على بروتون واحد. ولكي يظل هذا الإلكترون ثابتا في مداره، فيجب أن تتساوى القوة التي تبعده عن النواة مع تلك التي تعمل على تقريبه إليها.

تعرف القوة التي تبعد الإلكترون عن النواة (والتي يولدها دورانها حولها) بالقوة الطاردة (النابذة) المركزية وتساوي $(m_e v^2 / r)$ ، حيث (m_e) هي كتلة الإلكترون، (v) سرعته الزاوية، (r) نصف قطر مداره. أما القوة التي تعمل على تقريب الإلكترون من النواة، فهي نوعين:

- ١- قوة الجاذبية الناشئة عن وزن الإلكترون، وهذه يمكن إهمالها نظرا لضآلة وزنه.
- ٢- قوة التجاذب الكهربائي بين الإلكترون السالب والبروتون الموجب، وهي القوة المؤثرة بالفعل، وتساوي (e^2 / r^2) ، حيث (e) شحنة الإلكترون. ولكي يبقى الإلكترون على نفس البعد من النواة لابد أن تتساوى القوة النابذة مع القوة الجاذبة:

$$m_e v^2 / r = e^2 / r^2 \dots\dots\dots(1)$$

ومنها:

$$m_e v^2 = e^2 / r \dots\dots\dots(2)$$

للإلكترون في فلكه، وهو يدور حول نفسه وحول النواة، طاقة كلية (E) عبارة عن نوعين:

أ- طاقة حركية Kinetic energy (KE) ، ناتجة عن حركة الإلكترون.

ب- طاقة كامنة Potential energy (PE) ، ناتجة عن التجاذب الكهربائي بينه وبين النواة.

$$E = KE + PE$$

وقد وجد أن:

$$KE = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2$$

$$PE = - (e^2 / r)$$

∴ الطاقة الكلية للإلكترون هي:

$$E = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2 - (e^2 / r)$$

بالتعويض عن قيمة $(m_e \cdot v^2)$ من معادلة (٢):

$$E = \frac{1}{2} (e^2 / r) - (e^2 / r) = - \frac{1}{2} e^2 / r$$

المعادلة الأخيرة تبين أن قيمة الطاقة الكلية للإلكترون تنقص كلما زاد بعده عن النواة.. بمعنى أن الإلكترون البعيد عن النواة يحتاج إلى طاقة أقل لانتزاعه من الذرة.

افترض بور أن كمية الحركة الزاوية (angular momentum) للإلكترون، والتي تساوي حاصل ضرب كتلته $\times$ سرعته $\times$ بعده عن النواة ($m_e.v.r$)، لها قيمة معينة.. بمعنى أن هناك مدارات أو أفلاك معينة يمكن أن تكون الإلكترونات موجودة عليها في الذرة. وفقا لهذه النظرية، فإن كمية الحركة الزاوية تكون لها قيم مقدرة بوحدات الكم (Quantum)، وكل وحدة تساوي $(h/2\pi)$:

$$m_e.v.r = n(h/2\pi)$$

حيث $(n = 1,2,3,...\infty)$ ، h ثابت بلانك $(6.63 \times 10^{-27} \text{ erg/s})$ ، π النسبة التقريبية (3.1416) .

$$\therefore v = n(h/2\pi) (1/ m_e.r)$$

وبالتعويض عن قيمة v في المعادلة (٢):

$$m_e [n(\frac{h}{2\pi}) \frac{1}{m_e.r}]^2 = \frac{e^2}{r}$$

$$\frac{n^2 . h^2}{4\pi^2 . m_e . r^2} = \frac{e^2}{r}$$

بالضرب في (r^2/e^2)

$$\frac{n^2 . h^2}{4\pi^2 . m_e . e^2} = \frac{r^2}{r} = r$$

وهي معادلة حساب نصف قطر ذرة الهيدروجين، وجميع رموزها معروفة (n هي رقم الكم، وقيمتها ١ بالنسبة للهيدروجين، ويدل على رقم المدار). ويمكن بالتالي حساب الطاقة الكلية للإلكترون في ذرة الهيدروجين دون معرفة نصف قطرها:

$$E = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 . m_e . e^2}} = -\frac{2\pi^2 . m_e . e^4}{n^2 h^2} \dots (3)$$

وقد توصل بور إلى توضيح التركيب الإلكتروني للذرة، ونال جائزة نوبل عام ١٩٢٢.

من المعادلة الأخيرة يمكن حساب طاقة كل مدار $(E_1, E_2, \dots)$ ، طبقاً لرقمه $(1, 2, \dots)$. ويمكن حساب الطاقة اللازمة لإثارة إلكترون ذرة الهيدروجين H من المستوى $(n = 1)$ إلى المستوى $(n = 2)$:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

بالتعويض عن القيم الثابتة في معادلة الطاقة:

$$E_n = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J } (1/n^2)$$

$$E_1 = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J } (1/1^2)$$

$$E_2 = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J } (1/2^2)$$

$$E_3 = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J } (1/3^2)$$

$$E_\infty = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J } (1/\infty^2) = \text{zero}$$

في الحالة الطبيعية (دون إثارة) يدور إلكترون ذرة H في المستوى $(n=1)$ ، وهي الحالة الدنيا للذرة. إذا امتص الإلكترون كمية من الطاقة فإنه ينتقل إلى مستوى أعلى تبعا لكمية الطاقة الممتصة، والتي يمكن حسابها من المعادلات السابقة. وإذا هبط الإلكترون من مستوى مرتفع إلى مستوى أدنى فإن كمية من الطاقة تنطلق، فمثلا من $(n=6)$ إلى $(n=1)$:

$$E_6 = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J } (1/6^2) = -6.05 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_1 = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J } (1/1^2) = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J}$$

كمية الطاقة المنطلقة:

$$\Delta E = E_f - E_i = E_1 - E_6$$

$$= -2.17 \times 10^{-18} \text{ J} - (-6.05 \times 10^{-20} \text{ J}) = -2.11 \times 10^{-18} \text{ J}$$

• ويلاحظ هنا أنه يمكن اعتبار رقم الكم n مقياساً لطاقة الإلكترون؛ فهو في المدار الأول $(n=1)$ يتميز بأكبر ثبات، ومع تزايد n تقل طاقة الإلكترون حتى تبلغ الصفر عند $(n=\infty)$.

بما أن طاقة الإشعاع الصادر عن الذرة تساوي الفرق بين طاقتي مستويين.. لذا؛ فلانتقال بين مستويين كميين E_{n2}, E_{n1} يعطى تردد الإشعاع الصادر بالعلاقة:

$$\nu = (E_{n2} - E_{n1})/h$$

وبالتعويض عن E_{n2}, E_{n1} من المعادلة (٣):

$$\nu = (2\pi^2 m_e e^4 / h^3) \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

بالتعبير عن التردد بالعدد الموجي $\dot{U}$ (الذي يساوي ν/c):

$$\dot{U} = (2\pi^2 m_e e^4 / ch^3) \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

هذه العلاقة تشبه العلاقة الوضعية $\bar{U} = R_H(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ التي تعبر عن الأعداد الموجية لخطوط جميع السلاسل الطيفية في ذرة الهيدروجين. وهذا التشابه يدعم بشدة نظرية بور، لأن المقدار $(2\pi^2 m_e e^4 / ch^3)$ تبين أنه يساوي ثابت رايدبرج R_H المعروف تجريبياً:

$$R_H = 2\pi^2 m_e e^4 / ch^3 = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

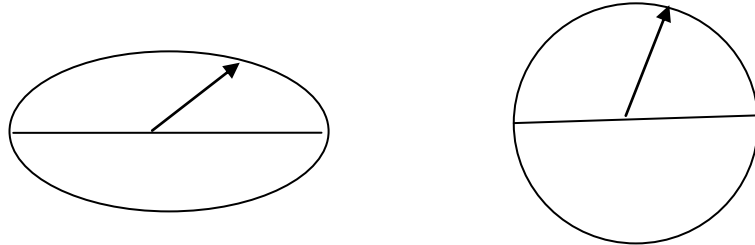
وهي تتفق جيداً مع القيمة التجريبية $(109677.58 \text{ cm}^{-1})$.

في الوقت الذي تقدم فيه بور بنظريته، لم يكن معروفاً من السلاسل سوى سلسلتي بالمر وباشين.. وقد تم اكتشاف السلاسل الأخرى التي كان بإمكان نظرية بور التنبؤ بها، واكتشف آخرها (بفوند) عام ١٩٢٤.

تطوير نظرية بور:

أثبتت نظرية بور نجاحاً كبيراً.. إذ أمكن باستخدامها حساب ترددات الخطوط الطيفية في ذرة الهيدروجين أو الأيونات الشبيهة (وحيدة الإلكترون).. ولكنها في الوقت ذاته صادفت صعوبات في تفسير التركيب الدقيق لهذه الخطوط الطيفية. وعلى الرغم من تفسير سبب وجود الخطوط الطيفية المختلفة.. إلا أن النظرية تنبأت فقط بوجود خطوط مفردة، كما كان يلاحظ بإمكانات الأجهزة المتاحة في هذا الوقت. ومع تطور الأجهزة، تبين أن بعض هذه الخطوط المفردة هي في الحقيقة مجموعة خطوط متقاربة جداً.. بما يعني وجود حالات يكون فيها لكل رقم كم n مستويان أو أكثر من مستويات الطاقة القريبة من بعضها، وليس مستوى واحداً. يتطلب تفسير هذه الخطوط المتقاربة إذاً، وجود أرقام كمية جديدة لم يتطرق إليها بور في نظريته.

استطاع (سُمر فيلد) أن يجد حلاً جزئياً لهذه المشكلة.. باقتراح وجود مدارات بيضاوية، حيث درس حركة الإلكترون عليها دراسة مفصلة. وتجدر الإشارة إلى أن بور كان قد أشار إلى إمكانية وجود مدارات بيضاوية، ولكنه أهمل دراستها. إذاً لاحظنا حركة الإلكترون في مدار دائري.. فإن الإحداثية الوحيدة التي تتغير هي زاوية الدوران (ϕ) ، أما إذا كان المدار بيضاوياً فإن التغير يشمل كلا من (ϕ) والبعد (r) :



إن وجود درجتين حرتين (r, ϕ) يجعل من الممكن نشوء حالتين كميتين.. ولكي تطبق القيود الكمية على هاتين الدرجتين، عمم (سُمر فيلد) الحالة الكمية التي أخذ بها بور وهي $[P = n(h/2\pi)]$ بالشرط الآتي:

$$\oint P_i dq_i = n_i h$$

حيث تمثل P_i العزم المقابل للحركة باستعمال إحداثية معينة q_i (مثل ϕ, r)، وتمثل n_i رقم كمي.. وباستعمال المتغيرين ϕ, r يمكن كتابة العلاقة السابقة كالآتي:

$$\int P_{\phi} d\phi = n_{\phi} h = k h$$

$$\int P_r dr = n_r h$$

حيث يؤخذ التكامل لدورة كاملة من الحركة. يرمز أحياناً للعدد الكمي n_{ϕ} بالرمز k تسهيلاً للاستخدام. وبما أن العزم الزاوي P_{ϕ} لنظام معزول ثابت فإن تكامل العزم الزاوي يعطي النتيجة نفسها التي حصل عليها بور، أي:

$$P_{\phi} = k(h/2\pi), \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

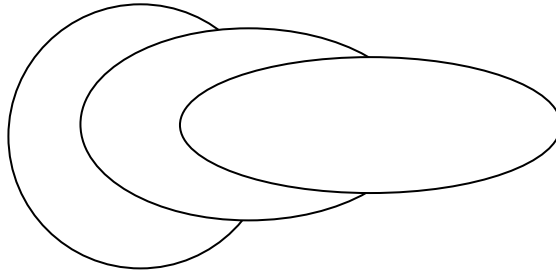
ويعرف k بالرقم الكمي السمتي، أو الرقم الكمي للعزم الزاوي.

إن التكامل النصف قطري ليس بسهولة تكامل العزم الزاوي، والحل يعطي علاقة بين الرقم الكمي للعزم الزاوي K ، والرقم الكمي القطري n_r ، ومقدار تفلطح الشكل البيضاوي (الإهليج). وقد استطاع (سُمر فيلد) بهذه المعالجة أن يُظهر أن طاقة الإلكترون تتوقف على رقم كمي رئيس n يعرف كالآتي:

$$n = k + n_r, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$k = 1, 2, 3, \dots, n$$

أوضح (سُمر فيلد) أن النسبة n/k تساوي نسبة نصف القطر الكبير للشكل البيضاوي إلى نصف قطره الصغير. فإذا كانت $(n = 3)$ مثلاً، فإن $(k = 1, 2, 3)$ ، وتشير القيمة $(k = 3)$ إلى وجود مدار دائري، $(k = 2)$ إلى إهليج، $(k = 1)$ إلى إهليج أكثر تطاولاً.. أما القيمة $(k = 0)$ فقد استبعدت على أساس أنها تتطلب أن تكون حركة الإلكترون خطية، أي تمر بالنواة.



وقد تبين أنه باستعمال الرقم الكمي الرئيس n المعطى بالعلاقة السابقة $(n = k + n_r)$ ، تنتج علاقة الطاقة نفسها التي توصل إليها بور باستعمال رقمه n وافترض مدارات دائرية. وهكذا فإن إدخال رقم كمي جديد لا يعطي علاقات جديدة للطاقة، وإنما يعين عدد المدارات الممكنة لكل قيمة للرقم n ، فإذا كانت $(n = 1)$ فإن $(k = 1)$ ويوجد مدار واحد دائري.. وإذا كانت $(n = 2)$ فإن $(k = 1, 2)$ ويوجد مداران أحدهما دائري والآخر إهليجي. بناء على ذلك؛ لابد إذاً من وجود رقمين كميين على الأقل في علاقة الطاقة.

أخذ (سُمر فيلد) بعين الاعتبار تغير كتلة الإلكترون مع تغير سرعته؛ خلال دورانه حول النواة. فالإلكترون (أثناء دورانه) تتغير سرعته باطراد تبعاً لتغير بعده عن النواة.. وطبقاً للنظرية النسبية؛ فإن كتلته تتزايد مع تزايد سرعته، كما هو الحال في أية دقيقة أخرى. وعند أخذ هذا التأثير في الاعتبار، تبين وجود فرق صغير بين طاقة مدار دائري وطاقة مدار إهليجي.. وهذا الفرق يتبع الرقم الكمي للعزم الزاوي k . ويمكن ربط هذه النتيجة بالصورة الفيزيائية لمستويات الطاقة بنظرية بور إذا اعتبرنا أن كل مستوى طاقة رئيس مكوّن من عدة مستويات طاقة فرعية متقاربة من بعضها. وبالعتماد على هذه الصورة، أمكن الحصول على اتفاق مقبول إلى حد ما مع التركيب الدقيق الملاحظ تجريبياً في طيف ذرة الهيدروجين. وقد لوحظ أن الخطوط الطيفية تنشطر إلى عدد أكبر من الخطوط عند وضع ذرات عنصر في مجال مَغْنَطِيسِي خارجي قوي. يعرف هذا التأثير بتأثير (زيمان).

لا بد إذاً؛ لشرح هذه الظاهرة من إدراج رقم كمي ثالث، وهو رقم الكم المَغْنَطِيسِي (m). وبالتالي فنحن (إلى الآن)؛ بحاجة إلى ٣ أرقام كمية لمعرفة طاقة الإلكترون.. وكلها لتفسير حقائق تجريبية. وحتى باستعمال ٣ أرقام كمية، فقد تبين أنه لن يمكننا تقديم تفسير كامل للأطياف الذرية، باستخدام نظرية بور - سمر فيلد.

وهناك أيضاً نقاط أخرى يعجز نموذج بور الأصلي أو المعدّل عن تفسيرها، أهمها عدم إمكانية تطبيقه على الذرات متعددة الإلكترونات، وعدم صلاحيته لفهم الأساس الذي يقوم عليه التصنيف الدوري.. لذا فنحن بحاجة إلى نموذج أفضل.

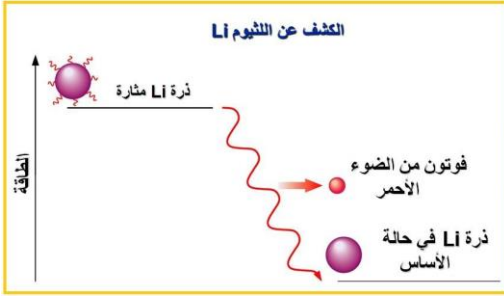
الأطياف الذرية:

في بحثه عن تركيب الذرة، ووصوله إلى النموذج الذي وضعه لذرة الهيدروجين.. اعتمد بور على دراسة الأطياف الذرية؛ التي تنقسم إلى ثلاثة أنواع:

١- أطياف اللهب Flame spectra

تنتج أطياف اللهب بتسخين بعض العناصر في لهب مصباح بنزن، فيكتسب اللهب لونا خاصا؛ مميزا للعنصر، نتيجة لتأثر ذرات العنصر بالطاقة الموجودة باللهب.. لذا فإن طيف اللهب هو أحد الأطياف الذرية. وتستخدم هذه الطريقة للكشف عن عناصر بعض المواد؛ بتعريض جزء صغير من المادة (أو محلولها) - على طرف سلك من البلاتين - للهب المصباح.. فيكتسب اللهب اللون المميز للعنصر الموجود بها، مثل: الأحمر لعنصري (Rb, Li)، الأصفر لعنصر (Na)، البنفسجي لعنصر (K)، الأزرق لعنصر (Cs)، الأخضر لعنصر (Ba). وقد لا تستطيع العين المجردة تمييز هذه الألوان بدقة، لذا يستعان بجهاز المطياف (Spectroscope) الذي يحتوي على منشور (Prism) يكسر الضوء المار خلاله بدرجات مختلفة للألوان، فتتباعد وتكون أكثر وضوحا فيمكن تمييزها.

٢- أطياف الانبعاث Emission spectra



يظهر طيف الانبعاث عندما تمتص العناصر كمية كافية من الطاقة، إما بالتسخين في اللهب وإما باستخدام قوس كهربائي. تؤدي الطاقة التي امتصها العنصر إلى تهيج (إثارة) ذراته، فتمتص إلكترونات المدار الأخير (البعيدة عن النواة) كمية من الطاقة، ويؤدي ذلك إلى قذف الإلكترون إلى مستوى طاقة أعلى.

وعندما تعود الذرات ثانية من حالة الإثارة إلى حالتها الأصلية (حالة الاستقرار)، بعد زوال المؤثر الخارجي (الطاقة)، فإنها تطلق الطاقة التي سبق أن امتصتها على هيئة إشعاع (مرئي أو غير مرئي)؛ وهذا هو طيف الانبعاث. عندما يمر طيف الانبعاث خلال المنشور الخاص بالمطياف فإنه يتحلل إلى مكوناته. يتألف طيف الانبعاث عادة من نوعين: الطيف المستمر، والطيف المتقطع. ويظهر الطيف المتقطع على هيئة حقل مظلم به خطوط متباعدة مضيئة.

تلعب أطياف الانبعاث دوراً هاماً في التعرف على العناصر المختلفة، إذ يتميز كل عنصر بطيف انبعاث خاص به.. وقد أدى ذلك إلى اكتشاف بعض العناصر، أشهرها غاز الهيليوم، الذي اكتشف في الشمس قبل التعرف على وجوده في الأرض.

٣- أطياف الامتصاص Absorption spectra

عند تسخين معظم المواد الصلبة إلى درجة حرارة عالية جداً تعطي لها سخناً لونه أبيض، وينطلق منها إشعاع بطول موجي يساوي الطول الموجي للضوء المرئي. وعادة ما يؤلف هذا الإشعاع طيفاً مستمراً، فلا يشكل مناطق مظلمة. وللحصول على الطيف المستمر؛ تستخدم العناصر أو المركبات ذات درجات الانصهار العالية، مثل التنجستن W المستعمل في مصابيح الإضاءة الكهربائية، حيث يسخن كهربياً إلى درجات حرارة عالية فيتوهج ويعطي الضوء الأبيض ذو الطيف المستمر والموجات الكهرومغناطيسية. عند مرور الطيف خلال مادة ما فإن بعض موجاته تمتص؛ وتعتبر الموجات الممتصة مميزة للمادة التي امتصتها.. لأن كل مادة تمتص موجات ذات أطوال معينة خاصة بها. أما الشكل الناتج للطيف بعد مروره فلا يبقى مستمراً؛ إذ يتألف من خطوط، لذا يسمى طيف الامتصاص.

أدت دراسة أطياف الامتصاص إلى تطوير طرق الكشف عن المواد المجهولة سواء كانت سائلة، أو غازية أو صلبة؛ ملونة أو عديمة اللون.. إذ تمتص موجات ذات أطوال معينة من الضوء الأبيض. أما المواد التي لا تمتص الضوء الأبيض فيمكن أن تمتص موجات ذات أطوال مميزة من الأشعة تحت الحمراء IR أو فوق البنفسجية UV.. وهي طريقة أخرى لاختبار وجود العنصر أو المركب في المادة.

في الوقت الذي تركزت فيه الجهود لدراسة إشعاع الجسم الأسود، حدث تقدم مشابه في مجال الأطياف الذرية.. إذ وُجد مثلاً أنه إذا حدث تفريغ كهربائي في أنبوب يحتوي على عنصر في الحالة الغازية تحت ضغط خفيف (حوالي ١٠ مم زئبق) انبعث ضوء.. وعند تحليل هذا الضوء بواسطة مطياف (من خلال منشور)

تتكون سلاسل من خطوط منفصلة واضحة المعالم، ذات أطوال موجية محددة؛ تميز العنصر المختبر. فعند تحليل الضوء المنبعث من عنصر خفيف مثل الهيدروجين؛ يكون هذا الطيف الخطي بسيطاً، ولكنه يكون معقداً للغاية في حالة العناصر الأثقل.

لقد عُرف المطياف (Spectroscope) مبكراً؛ منذ عام ١٨٩٥، وأمكن دراسة أطياف كثير من الغازات، ولكن الجهود انصبّت على دراسة أبسط طيف معروف وهو طيف الهيدروجين؛ وجرت محاولات عديدة لإيجاد علاقة وضعية تعطي أطوال الموجات أو الترددات للخطوط المختلفة. وكانت باكورة المحاولات لتفسير هذا الطيف هي تلك التي قام بها المعلم السويسري جوهان بالمر، الذي أشار (عام ١٨٨٥) إلى أن الأعداد الموجية للخطوط بمنطقة الضوء المرئي تطابق العلاقة:

$$\nu \propto (1/2^2) - (1/n^2) \quad n = 3, 4, \dots$$

حيث ν (سم⁻¹) هي العدد الموجي: عدد الموجات في السنتيمتر الواحد، ويساوي $(1/\lambda)$ أو (v/c) .

تسمى الخطوط التي تصفها هذه المعادلة (سلسلة بالمر). عند اكتشاف هذه السلسلة، كان الجزء الوحيد المعروف من أطياف الإشعاعات الكهرومغناطيسية هو الطيف المرئي، الذي يؤلف جزءاً صغيراً للغاية من الطيف الكلي (يتراوح في أطواله الموجية بين ٤٠٠٠، ٨٠٠٠ أنجستروم تقريباً).

عند اكتشاف خطوط إضافية بمنطقة الأشعة فوق البنفسجية (سلسلة لايمان)، ومنطقة الأشعة تحت الحمراء (سلسلة باشين).. لاحظ العالم السويدي رايدبرج (في عام ١٨٩٠) أن كل الخطوط توصف بالعلاقة:

$$\nu = R_H[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$$

حيث R_H هو ثابت رايدبرج لذرة H، ($R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$)

- عندما تكون ($n_1 = 1$)، أي سلسلة لايمان، تكون ($n_2 = 2, 3, 4, \dots$)
- عندما تكون ($n_1 = 2$)، أي سلسلة بالمر، تكون ($n_2 = 3, 4, 5, \dots$)
- عندما تكون ($n_1 = 3$)، أي سلسلة باشين، تكون ($n_2 = 4, 5, 6, \dots$) وهكذا.
- وفي كل حالة ($n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$)

مثال (١):

ما العدد الموجي للخط ذو الطول الموجي الأطول بسلسلة لايمان؟، وما طوله الموجي؟

الحل:

في سلسلة لايمان ($n_1=1$)؛ الخط ذو الطول الموجي الأطول هو ($n_2=2$)، ويكون عدده الموجي:

$$\begin{aligned} \nu &= R_H[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)] = (109677 \text{ cm}^{-1}) \times 3/4 \\ &= 82\,258 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lambda = 1/\nu = 1/8.2258 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1} = 1.2157 \times 10^{-7} \text{ m}$$

والخلاصة أن العلماء اكتشفوا تباعاً مجموعات من الخطوط في طيف ذرة الهيدروجين، وسميت كل مجموعة باسم مكتشفها. وقد أمكن تفسير ظهور هذه المجموعات الطيفية باستخدام (نموذج بور) لذرة الهيدروجين، كالآتي:

١ - مجموعة خطوط *لِيْمَان*: عبارة عن الفوتونات التي تنطلق نتيجة انتقال الإلكترون من أي مدار إلى المدار الأول ($n = 1$).

٢ - مجموعة خطوط *بالمر*: عبارة عن الفوتونات التي تنطلق عند انتقال الإلكترون من أي مدار خارجي إلى المدار الثاني ($n = 2$).

٣ - مجموعة خطوط *باشِن*: عبارة عن الفوتونات التي تنطلق عند انتقال الإلكترون من أي مدار خارجي إلى المدار الثالث ($n = 3$).

٤ - مجموعة خطوط *براكِت*: عبارة عن الفوتونات التي تنطلق عند انتقال الإلكترون من أي مدار خارجي إلى المدار الرابع ($n = 4$).

النموذج الذري الحديث:

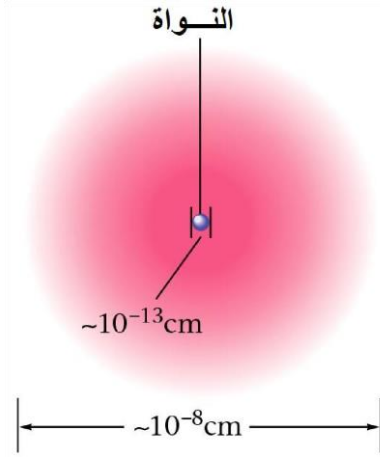
مما سبق؛ يتبين أن الذرة تتكون من نواة تحتوي على الشحنة الموجبة (بروتونات) تتركز فيها معظم الكتلة، محاطة بالإلكترونات سالبة الشحنة تتحرك بسرعة كبيرة ولها خواص الموجات، وموجودة في فراغ حول النواة، ويكون احتمال وجودها فيه أكثر من ٩٠%. وتوجد (الإلكترونات) على هيئة سحابة من الشحنات السالبة تدور حول نواة صغيرة جداً موجبة الشحنة تتمركز في الوسط. تتكون النواة الموجبة هذه من بروتونات موجبة الشحنة، ونيوترونات متعادلة الشحنة. الذرة هي أصغر جزء من العنصر يمكن أن يتميز به عن بقية العناصر؛ إذ كلما تعمقنا أكثر في دراسة التركيب الأصغر للمادة لن نجد أن هناك فرق بين عنصر وآخر. فمثلاً، لا فرق بين بروتون في ذرة حديد وبروتون آخر في ذرة يورانيوم مثلاً، أو ذرة أي عنصر آخر. فالذرة، بما تحمله من خصائص؛ (عدد بروتوناتها، كتلتها، توزيعها الإلكتروني)، هي التي تصنع الفروق بين العناصر المختلفة، وبين الصور المختلفة للعنصر نفسه (المسماة بالنظائر)، وحتى بين كون هذا العنصر قادر على الدخول في تفاعل كيميائي ما أم لا. وسيظل تركيب الذرة وما يجري في هذا العالم غير المرئي والمتناهي في الصغر يشغل العلماء ويدفعهم إلى اكتشاف المزيد. ومن هنا أخذت تظهر فروع جديدة دقيقة في العلوم الأساسية، حاملة معها ذخيرة من المبادئ والنظريات الحديثة الخاصة بها. وهذا التصور مبني على نموذج بور مع الأخذ في الاعتبار الاكتشافات الحديثة والتطويرات المتعاقبة في ميكانيكا الكم، والتي تنص على:

(١) تتكون الذرة من جسيمات أصغر (تحت ذرية): بروتونات، إلكترونات، نيوترونات.

(٢) معظم حجم الذرة عبارة عن فراغ.

(٣) في مركز الذرة توجد نواة موجبة الشحنة تحتوي على بروتونات، ونيوترونات (يطلق عليهما نُوَيَات).

(٤) النواة أصغر ١٠٠,٠٠٠ مرة من الذرة.



(٥) يتم شغل معظم الفراغ الذري بالمدارات التي تحتوي على الإلكترونات في ترتيب إلكتروني محدد، داخل الدارات.

(٦) كل دارة يمكن أن تتسع لإلكترونين اثنين، محكومين بثلاثة أرقام للكم: عدد الكم الرئيسي، عدد الكم الثانوي، عدد الكم المغنطيسي.

(٧) كل إلكترون في أي من المدارات له قيمة وحيدة لعدد الكم الرابع (عدد الكم المغزلي).

(٨) المدارات ليست ثابتة أو محددة في الاتجاه، وإنما تمثل احتمالية تواجد إلكترونين لهما نفس أعداد الكم الثلاث الأول، وتكون آخر حدود هذا المدار هي المناطق التي يقل تواجد الإلكترون فيها عن ٩٠%.

(٩) عند انضمام الإلكترون إلى الذرة فإنه يشغل أقل مستويات الطاقة، والذي تكون المدارات فيه قريبة للنواة (مستوى الطاقة الأول). وتكون الإلكترونات الموجودة في المدار الخارجي (مدار التكافؤ) هي المسؤولة عن الترابط (التفاعل) بين الذرات.

مفهوم مستويات الطاقة : Concept of energy levels

هي مناطق وهمية حول النواة تتحرك خلالها الإلكترونات، كل إلكترون حسب طاقته.

- عدد مستويات الطاقة في أغلب الذرات المعروفة هو (٧) سبعة مستويات في الحالة العادية، ترتب من الداخل (بالقرب من النواة) إلى الخارج بالرموز: (K ، L ، M ، N ، O ، P ، Q)، أو الأرقام (١، ٢، ٣، ٤، ٥، ٦، ٧) بالترتيب.
- لكل مستوى طاقة قيمة معينة من الطاقة، تزداد كلما ابتعدنا عن النواة وتقل كلما اقتربنا منها.
- أقل المستويات طاقة هو المستوى الأول K وهو أقربها إلى النواة.
- أعلى المستويات طاقة هو المستوى السابع Q وهو أبعدا عن النواة.
- تتوقف طاقة الإلكترون على طاقة المستوى الذي يدور فيه، حيث أن طاقة الإلكترون = طاقة المستوى.
- ينتقل الإلكترون من مستوى الطاقة الأساسي (الذي يدور فيه في الحالة العادية) إلى مستوى الطاقة الأعلى إذا اكتسب مقدراً من الطاقة يسمى الكم (Quantum) وتسمى الذرة في هذه الحالة بالذرة المثارة.
- عندما تفقد الذرة هذا الكم (Quantum) من الطاقة الذي اكتسبته، فإن الإلكترون يعود إلى مستواه الأساسي، وتعود الذرة إلى حالتها العادية.

• تعريف الكم:

هو مقدار الطاقة التي يكتسبها أو يفقدها الإلكترون لكي ينتقل من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة آخر.

التركيب الإلكتروني للذرة Electron configuration:• المدارات (الأغلفة الإلكترونية) Electron shells:

بناء على النموذج الذي وضعه بور، يمكننا تصور أن الذرة تشبه النظام الشمسي، حيث توجد النواة كجسيم صغير جدا وحولها الإلكترونات سابحة في الفراغ ومرتبعة في مستويات طاقة معينة تعرف بالمدارات. ويرمز للمدارات، كما أسلفنا، بالحروف (P،O،N،M،L،K) أو بالأرقام (1،2،3،4،...). تعرف هذه الأرقام بـ (أرقام الكم الرئيسية) ويرمز لها بالحرف n: فإذا كانت $n = 1$ فإنها ترمز لأول مدار (غلاف إلكتروني)، $n = 2$ للثاني... وهكذا. وقد وُجد أن عدد الإلكترونات التي يمكن أن يستوعبها المدار يعتمد على رقمه (بعده عن النواة)، ويعين بالقانون $2n^2$. ولكل مدار عدد لا يتجاوزه من الإلكترونات كالاتي: عدد إلكترونات المدار الأول ٢، والثاني ٨، والثالث ١٨ وهكذا.

ويحدد عدد المدارات الموجودة في ذرة ما بعدد الخطوط التي يعطيها طيف انبعاث هذه الذرة.. إذ تنهيج الذرة عند امتصاص كمية من الطاقة؛ فتقفز إلكتروناتها إلى مستويات طاقة أعلى، فإذا هدأت وعادت إلى الحالة الأساسية رجعت الإلكترونات إلى مستويات طاقة أقل، مصحوبة بانطلاق طاقة على هيئة إشعاع يظهر كخطوط تحدد هذه المستويات. وقد وُجد أن طيف الانبعاث لأية ذرة يحتوي على عدد من الخطوط يزيد على العدد الذي ينتج من قفز الإلكترونات من غلاف إلى آخر. وفسر ذلك بأن المدارات الأساسية مقسمة إلى أفلاك (تحت أغلفة sub shells)، ويصحب انتقال الإلكترون بينها انطلاق كمية من الطاقة، هي السبب في ظهور بعض الخطوط.

• الأفلاك (تحت الأغلفة sub shells)

ينقسم كل مدار إلى عدد من الأفلاك، ويعتمد هذا العدد على رقم المدار:

- المدار الأول الذي رقمه الكمي (١) يحتوي على فلك واحد يرمز له بالحرف s.
- المدار الثاني الذي رقمه الكمي (٢) يحتوي على فلكين s، p
- المدار الثالث الذي رقمه الكمي (٣) يحتوي على ٣ أفلاك s، p، d
- المدار الرابع الذي رقمه الكمي (٤) يحتوي على ٤ أفلاك s، p، d، f

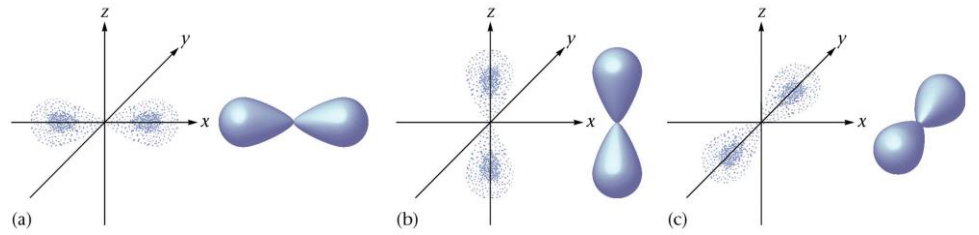
الحروف s، p، d & f جاءت من الحروف الأولى للكلمات: sharp, principle, diffuse & fundamental التي تصف الخطوط المختلفة في الأطياف الذرية.

- الفلك s :

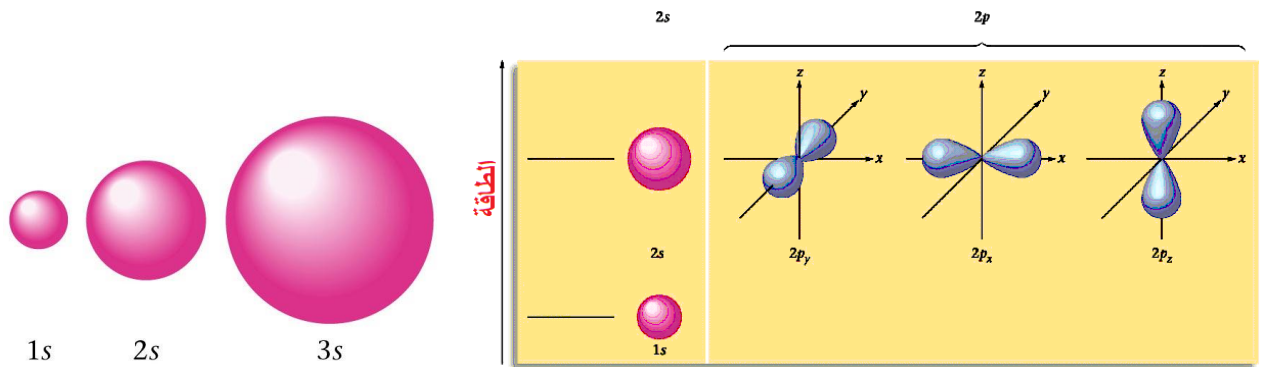
هذا الفلك "كروي" الشكل، بمعنى أن احتمالية وجود الإلكترون فيه تعتمد فقط على بعده عن النواة، وليس على اتجاهه. ويوجد فقط فلك s واحد لكل مدار، وتوجد اختلافات بين الأفلاك الموجودة في المدارات المختلفة: يتزايد حجم الفلك بالانتقال من مدار إلى آخر، وبداية من المدار الثاني ($n = 2$) توجد مناطق مختلفة لاحتمالية وجود الإلكترون:

- يشغل الإلكترون أثناء دورانه حول محوره حيزا صغيرا يسمى "دائرة orbital"، ويحتوي كل فلك على عدد من الدارات: s دائرة واحدة، p ثلاثة، d خمسة، f سبعة ... وهكذا.

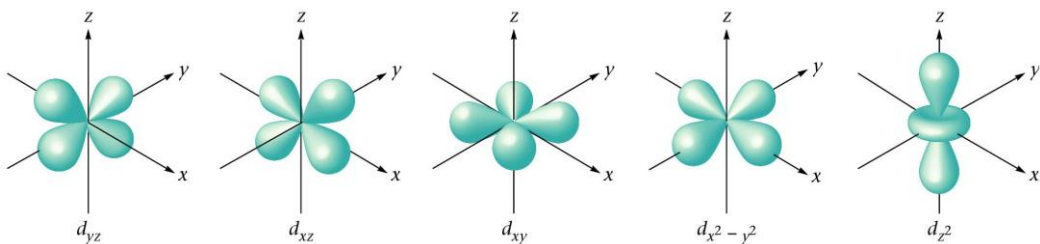
- الفلك p :



هذا الفلك ليس كرويا مثل s، ولكنه "ذو كرتين dumbbell"، ويتوزع الإلكترون في فصين متماثلين على جانبي النواة. بداية من المدار الثاني ($n=2$)، يحتوي كل مدار على 3 أفلاك p، متعامدة على بعضها عبر المحاور الثلاثة (x, y, z)؛ لذا تسمى (p_x, p_y, p_z). الأفلاك p في المدار الثالث وما بعده، تكون أكبر من تلك الموجودة في المدار الثاني، وممتدة من النواة أبعد، ولكن الشكل العام متماثل تقريبا. أفلاك المدارين الأول والثاني، تكون هكذا:



- الفلك d :



بدءا من المدار الثالث ($n=3$)، يحتوي كل مدار على ٥ أفلاك d. أربعة من هذه الأفلاك تكون على هيئة ورقة البرسيم، إذ يحتوي كل فلك على أربعة فصوص، ويشبه الخامس الفلك (p_z)، بالإضافة إلى منطقة إضافية تشبه الصامولة متمركزة على السطح xy.

* يلاحظ أن الشكل الهندسي للأفلاك يزداد تعقيدا: الفلك s عبارة عن فص واحد، الفلك p فصين، الفلك d أربعة فصوص.

- **الأفلاك f** السبعة؛ تحتوي على ثمانية فصوص في كل فلك.

وبصفة عامة؛ يلاحظ الآتي:

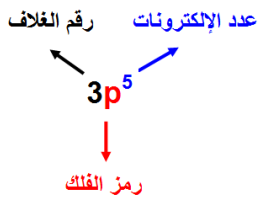
◀ وجد من دراسة الخواص المغناطيسية أن الإلكترونات تدور مغزليا spin حول محاورها، وتختلف في دورانها؛ فبعضها يدور في اتجاه عقارب الساعة، ويدور البعض الآخر في اتجاه عكس العقارب.

◀ الدارة الواحدة لا تتسع إلا لإلكترونين "متزاوجين coupled"، أي أنهما مختلفان في لفهما الذاتي؛ وعليه فإن عدد الإلكترونات في الفلك s اثنان لأنه لا يحتوي إلا على دارة واحدة، ويحتوي الفلك p على ٦ إلكترونات في ٣ دارات، ويحتوي الفلك d على ١٠ إلكترونات في ٥ دارات... وهكذا.

◀ ∴ عدد الإلكترونات الموجودة في المدار الأول ($n = 1$) K اثنان فقط؛ يتواجدان في الدارة الوحيدة التابعة للفلك s الذي يُكوّن هذا المدار.

◀ أما المدار الثاني ($n = 2$) L فيحتوي على ٨ إلكترونات: ٢ في s، ٦ في p ... وهكذا.

يتم التعبير عن عدد الإلكترونات وتوزيعها على الأفلاك كما بالشكل ←



مخطط مستوى الطاقة:

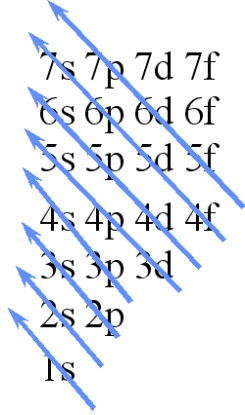
في ذرة الهيدروجين، المحتوية على إلكترون واحد؛ تمتلك كل الأفلاك (في داخل المدار الواحد) الطاقة نفسها. ويختلف الأمر في الذرات الأخرى (متعددة الإلكترونات)؛ حيث إن الأفلاك s، p، d، f، في الغلاف نفسه، لها مستويات طاقة مختلفة قليلا. ويرجع السبب في ذلك إلى وجود تنافر بين الإلكترونات. لذا ففي بعض الذرات يمتلك الفلك 3d مستوى طاقة أعلى من الفلك 4s.

ترتيب ملء الدارات:

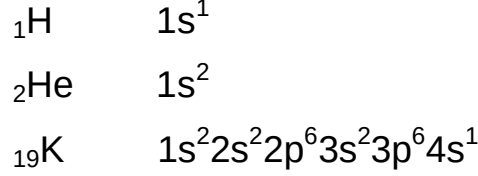
إذا رتبنا الأفلاك حسب تتابعها في المدارات المختلفة، فسوف تكون كالتالي:

K	L	M	N	O
1s	2s2p	3s3p3d	4s4p4d4f	5s5p5d5f

ولكن ما يحدث هو أن الفرق بين مستويات الطاقة يقل، وتتراكم بعض الأفلاك فيختلف الترتيب في ملئها، إذ يمتلئ 4s قبل 3d، ويمتلئ 5s قبل 4d و 4f، لذا فالترتيب يكون كما بالشكل؛ في اتجاه الأسهم- من أسفل إلى أعلى:



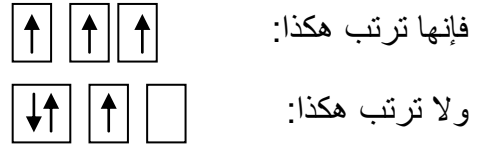
وبناء عليه؛ فيسهل كتابة الترتيب الإلكتروني لأي ذرة، إذا عرف العدد الذري:



وبلاحظ أنه لا يبدأ ملء فلك إلا إذا امتلأ الفلك الذي يسبقه.

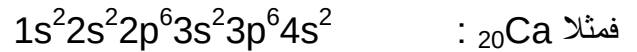
قاعدة هوند Hund's rule:

استطاع "هوند" عند دراسة الخواص المغناطيسية أن يضع قاعدته التي أوضح فيها أن الإلكترونات لا تتزاوج في الفلك الواحد إلا إذا كان عددها أكبر من عدد الدارات المكونة لهذا الفلك. فإذا وجدت ٣ إلكترونات:



فوائد الترتيب الإلكتروني:

كما أسلفنا؛ يمكن كتابة الترتيب الإلكتروني لأي ذرة إذا عرف عددها الذري:



ونظرا لأن العدد الذري يتزايد من عنصر لآخر، فيتطلب الأمر إذا وضع نظام للاختصار؛ فيكتب الترتيب الإلكتروني بإدخال رمز الغاز النبيل؛ هكذا: $(\text{Ar})4s^2$ ، وهذا الاختصار مبني على أن الأفلاك الأخيرة في ذرات الغازات النبيلة ممتلئة ويمكن الاستعانة برموزها لتغني عن ترتيبها الإلكتروني: $(\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Rn})$.

ومن أهم فوائد التعرف على الترتيب الإلكتروني أنه يعطي فكرة واضحة عن تكافؤ العنصر من حيث النوع والكم، فمثلا الكالسيوم Ca ثنائي موجب لأن من السهل فقد الإلكترونين ($4s^2$).. ولكن من الصعب ملء الغلاف الرابع الذي لا يتوفر فيه سوى إلكترونان، وهو يتسع لثلاثين آخرين. أيضا، فالترتيب الإلكتروني للأكسجين ${}^8_8\text{O}$: $(\text{He})2s^2 2p^4$ يوحي بأن ذرته في حاجة إلى إلكترونين ليكتمل ملء الغلاف الأخير فيها، لذا فإن تكافؤها ثنائي سالب.

أحيانا يختلف الترتيب الإلكتروني المقترح لبعض الذرات عما تعطيهِ التجربة العملية، فمثلا ترتيب الكروم $(Ar)4s^2 3d^4$ ، ولكنه عمليا $(Ar)4s^1 3d^5$ ، وكذلك ترتيب النحاس $(Ar)4s^2 3d^9$ ، ولكنه عمليا $(Ar)4s^1 3d^{10}$. هناك ٩٠ عنصرا لها ترتيب إلكتروني طبقا للقواعد، أما الـ ١٩ عنصرا الباقية فهي لا تتبع القواعد. والسبب في ذلك هو الاستقرار (الثبات) غير العادي للأفلاك نصف الممتلئة والأفلاك الممتلئة بالكامل:

- ففي حالة الكروم: بنقل إلكترون من $4s$ إلى $3d$ (الذي يشبهه في الطاقة تقريبا) يتحول العنصر من فلك واحد ممتلئ بالكامل ($4s^2$) إلى فلكين نصف ممتلئين ($4s^1 3d^5$).
 - وفي حالة النحاس: بنقل إلكترون من $4s$ إلى $3d$ يتحول الوضع من فلك واحد ممتلئ بالكامل ($4s^2$) إلى فلك آخر ممتلئ بالكامل ($3d^{10}$) بالإضافة إلى اكتساب فلك إضافي نصف ممتلئ ($4s^1$).
- معظم العناصر التي تخالف القاعدة تقع بعد ($Z = 40$)، حيث يتضاءل الفرق في الطاقة بين الأفلاك. وفي كل الأحوال؛ فإن انتقال إلكترون من فلك إلى آخر يقلل الطاقة الكلية للذرة بسبب انخفاض التنافر بين الإلكترونات.

مبدأ الشك (عدم التأكد) لهايزنبرج:

على الرغم من أهمية ما توصل إليه بور، لمعرفة التركيب الإلكتروني للذرة، فقد واجهت نظريته عقبات من أهمها قياس سرعة ومكان الإلكترون في الذرة؛ إذ لا يمكن إجراء هذا القياس بالدقة المطلوبة بسبب تجاذب الإلكترون مع أجهزة القياس المستخدمة. وعادة لا يُدرك التجاذب بين الأجسام الكبيرة وبين الضوء العادي الذي يُظهرها لأعيننا، فلا يغير ذلك من مكانها أو كمية تحركها. ولكن الأمر يختلف تماما في حالة الأجسام الصُغرى (متناهية الصغر) مثل الجُسَيْمات التي تتكون منها الذرة. فمثلا يمكن تحديد مكان الإلكترون بدقة إذا استخدم ضوء به فوتونات ذات أطوال موجية قصيرة، ولكن الفوتونات في هذه الحالة تمتلك كمية من الطاقة تؤثر على الحركة الكاملة للإلكترون. لتقليل هذا التأثير؛ لا بد من استخدام ضوء به فوتونات ذات أطوال موجية (أطول).. ولكن هذا سيؤثر على الدقة التي يمكن بها تحديد مكان الإلكترون.

درس "هايزنبرج" هذه المشكلة عام ١٩٢٧، وتوصل إلى حل لها، حيث أوضح أن قياس مكان وسرعة الإلكترون في اللحظة نفسها لا بد أن يصحبه مقدار من عدم التأكد (الخطأ) لا يقل عن $2h$ (حيث h هي ثابت بلانك). يعرف ذلك بقاعدة عدم التأكد، وهو مقدار الخطأ في قياس مكان وسرعة الإلكترون في وقت واحد نتيجة لتأثره بفوتونات الضوء المستخدم بالجهاز المستخدم للقياس.

نستطيع تفهم هذا المبدأ بمحاولة تخيل ما يمكن أن يحدث لو حاولنا تعيين موقع الإلكترون في لحظة معينة. لكي (تري) الإلكترون، يجب أن تتفاعل معه فوتونات ضوئية لها تردد مناسب، وترتد منه قبل أن تستطيع (عينيك) الكشف عنه. ولكن عملية التفاعل هذه سوف تؤدي بالطبع إلى نقل طاقة من الفوتون إلى الإلكترون، وتزيد بالتالي طاقة الإلكترون، فتزداد سرعة حركته. معنى ذلك أن الآلية المستخدمة لتحديد موقع الإلكترون، هي نفسها سوف تؤدي إلى تغيير هذا الموقع.

رياضيا؛ ينص مبدأ هيزنبرج على أن قيمة الشك في موقع الإلكترون (Δx)، مضروبة في قيمة الشك في كمية التحرك (الزخم) (Δmv) تساوي/ أو أكبر من الكمية ($h/4\pi$):

$$(\Delta x)(\Delta mv) \geq h/4\pi$$

وتدل هذه المعادلة على أننا لا يمكن أن ندرك أيا من موقع أو سرعة الإلكترون (أو أي شيء آخر) فوق مستوى معين من الدقة. فإذا عرفنا السرعة بدرجة عالية من النقة (Δmv صغيرة)، فإن موقع الإلكترون لن يمكن تعيينه بدقة (Δx تكون كبيرة).. والعكس بالعكس. والخلاصة أن الإلكترون سوف يظهر دائما كشيء غامض كلما حاولنا إجراء أية قياسات فيزيائية لموقعه وسرعته. ويمكن استيضاح مبدأ الشك بتطبيق بعض الحسابات البسيطة:

تبلغ كتلة (m) الإلكترون (9.11×10^{-31} Kg)، وتبلغ سرعته (v) في ذرة H (2.2×10^6 m/s). فإذا افترضنا أن السرعة معروفة في حدود ١٠% (أو 0.2×10^6 m/s)؛ يمكننا حساب أن الشك في موقع الإلكترون في ذرة H يصل إلى أكثر من (3×10^{-10} m) أو (300pm):

$$(\Delta x)(\Delta mv) \geq h/4\pi$$

$$\Delta x \geq h/(4\pi)(\Delta mv)$$

$$\therefore \Delta x \geq 6.626 \times 10^{-34} (\text{Kg.m}^2/\text{s}) / (4)(3.1416)(9.11 \times 10^{-31} \text{Kg})(0.2 \times 10^6 \text{m/s})$$

$$\therefore \Delta x \geq 3 \times 10^{-10} \text{m or } 300 \text{pm}$$

لذا فإن مقدار الشك في موقع الإلكترون يماثل تقريبا حجم الذرة نفسها!. يلاحظ أنه عندما تكون كتلة شيء (m) كبيرة نسبيا، كما نلاحظ في الحياة اليومية، فإن (Δx)، (Δv) في علاقة هيزنبرج يمكن أن يكونا صغيرين جدا. وهذا هو السبب في أننا لا نجد مشكلة في قياس موقع وسرعة الأشياء المرئية.. المشكلة تنشأ فقط في المستوى الذري.

مثال (٢):

بافتراض أنك تسافر بسرعة ٩٠ كم/س باستخدام سيارة صغيرة كتلتها ١٢٥٠ كجم. فإذا كان الشك في سرعة السيارة يبلغ ١% ($\Delta v = 0.9 \text{Km/h}$)، ما قيمة الشك (بالمتر) في موقع السيارة؟، قارن ذلك بقيمة الشك في موقع إلكترون ذرة H.

الحل:

$$\Delta x \geq h/(4\pi)(\Delta mv)$$

$$\Delta x \geq 6.626 \times 10^{-34} (\text{Kg.m}^2/\text{s}) /$$

$$(4)(3.1416)(1250 \text{Kg})(0.9 \text{Km/h})(1 \text{h}/3600 \text{s})(1000 \text{m}/1 \text{Km})$$

$$\therefore \Delta x \geq 2 \times 10^{-37} \text{m}$$

وهي قيمة صغيرة جدا، وأصغر جدا من تلك الخاصة بالإلكترون.. وتوضح أن الأجسام الكبيرة المرئية يمكن تحديد موقعها وسرعتها بيقين لأن قيمة الشك يمكن إهمالها.

أرقام الكم Quantum numbers:

توصف كمية تحرك الإلكترون في أية ذرة أثناء وجوده في دارة معينة حول النواة بكميات.. هذه الكميات عبارة عن أرقام تُعرف بأرقام "الكم"، وهي عبارة عن أربعة أرقام تصفُ الآتي:

- بعد الإلكترون عن النواة.
- شكل الدارة التي يوجد بها الإلكترون.
- اتجاه الدارة بالنسبة للنواة.
- اللف الحلزوني الذاتي للإلكترون.

رقم الكم الرئيس (الأساسي) Principal quantum number (n):

يرمز له بالحرف (n)، وهو يدل على حجم الفراغ الأساسي الذي يتحرك فيه الإلكترون؛ أي بعده عن النواة. ويرتبط هذا الرقم بطاقة الإلكترون، فكلما زادت القيمة العددية لرقم الكم الرئيس دل ذلك على زيادة طاقة الإلكترون، ومن ثم طاقة المستوى الذي يتحرك فيه، ويزداد بعده عن النواة.

وعادة ما تكون قيم هذا الرقم أعدادا كاملة (١، ٢، ٣، ...) وتقابل المدارات الآتية:

المدار	P	O	N	M	L	K
قيمة رقم الكم الرئيس (n)	6	5	4	3	2	1

أمثلة لبعض الحالات:

- إذا كانت $n = 1$ ، يشغل الإلكترون المدار الأول (الغلاف ١) في الذرة، ويكون قريبا من النواة ومرتبطا بها بقوة قدرها $(-13,6)$ فولت إلكتروني.
- وعندما تكون $n = 2$ ، يشغل الإلكترون الغلاف ٢، وتبلغ طاقته $(-13,6/4)$ أي $-3,4$ فولت إلكتروني (نلاحظ أن طاقة ارتباط الإلكترون بالنواة قد ضعفت، إذ تغيرت من $-13,6$ إلى $-3,4$ فولت إلكتروني).
- عندما تكون $n = 3$ ، يشغل الإلكترون الغلاف ٣، وتبلغ طاقته $(-13,6/9)$ ، أي حوالي $-1,5$ فولت إلكتروني (يزداد ضعف الارتباط بالنواة).. وهكذا.
- عندما تصبح طاقة الترابط صفرا، انفصل الإلكترون عن الذرة ويصبح حرا.

إن انتقال الإلكترون من غلاف أدنى إلى غلاف أعلى في الذرة يحتاج إلى طاقة من الخارج للتغلب على طاقة ارتباطه بالنواة؛ فإذا أعطيناه طاقة من الخارج بمقدار $(+13,6)$ فولت إلكتروني أو أكبر منها يصبح الإلكترون حرا. وإذا أعطيناه مثلا طاقة من الخارج قدرها $14,0$ فولت إلكتروني، فهو يستهلك منها $(13,6)$ فولت إلكتروني للتغلب على قوة ارتباطه بالنواة، ونجده يتحرك حرا بطاقة قدرها $0,4$ فولت إلكتروني، لذا تُميز طاقة الارتباط بإشارة سالبة.

رقم الكم الثانوي (السمتي) (Azimuthal quantum number (l):

يطلق عليه أيضا رقم الكم المداري أو رقم كم كمية التحرك الزاوية (angular- momentum quantum number)، وهو رقم كمي يحدد مع رقم الكم الرئيس n ورقم الكم المغنطيسي m_l طاقة الإلكترون في الذرة، ويحدد مداره في الغلاف الذري. يرمز لرقم الكم الثانوي بالحرف (l) ، وهو عبارة عن كمية تتعلق بشكل المنطقة التي يشغلها الإلكترون ويتحرك فيها، فمنها ما يكون دائريا كرويا مثل s أو بأشكال متعددة للقطع الناقص. وتمثل قيم (l) أعدادا كاملة تبدأ من الصفر إلى $(n-1)$ ، وتقابل الأفلاك الإلكترونية. فإذا كانت $(n = 1)$ فإن $(l = 0)$ ، وإذا كانت $(n = 2)$ فإن $(l = 0 \text{ or } 1)$ ، وهكذا.

ومثل رقم الكم الرئيس، ينتج رقم الكم الثانوي من حل معادلة شرودنجر لحالة إلكترون يدور حول نواة ذرة مثل ذرة الهيدروجين. وتبين تلك الحلول أن الإلكترون لا يستطيع أن يدور عشوائيا في الذرة لأنه محكوم بكميات معينة من الطاقة، ومحكوم كذلك بالتحرك في اتجاهات محددة، مسموح بها (وغير مسموح باتخاذ اتجاهات مغايرة). وهذا هو معنى الكمية بالنسبة للطاقة؛ فهي بمقادير محددة منفصلة، لذا تسمى القيم الذاتية (eigenvalue) أو المستويات المنفصلة (discrete state)، وهذا هو سلوك الأشياء في الطبيعة عندما تنتقل من الأحجام الكبيرة إلى الأحجام الصغرى. ويحاول الفيزيائيون إيجاد حلول رياضية لوصف سلوك الطبيعة في هذا الحيز الصغرى. وقد ابتكر العلماء ميكانيكا الكم لحل مسائل المستوى الصغرى، ومستوى الذرات، وتفاعل الجسيمات الأولية. الميكانيكا الكلاسيكية تصلح لحل مسائل الأحجام العينية الكبيرة مثل تصادم كرات البلياردو أو حركة الكواكب، ونشأة المجرات، أما على المستوى الصغرى (أحجام الذرات والجزيئات والجسيمات الأولية) فلا بد من معالجتها بميكانيكا الكم.

إن الإلكترونات الموجودة في الغلاف الخارجي للذرة هي التي تشترك في التفاعلات الكيميائية.. ونظرا لأنها محكومة باتخاذ اتجاهات معينة في الفراغ، وليس مسموحا بالحركة العشوائية، فإن الإلكترونات تتفاعل- عند تكوين جزيئات- بطرق نظامية، لذا فهي تنتج جزيئات منتظمة هندسيا. وهذا هو ما نلاحظه في جزيئات البلورات، فالمواد الصلبة توجد في أغلب الأحوال على هيئة بلورات.

رقم الكم المغنطيسي (Magnetic quantum number (m_l):

نظرا لأن دوران شحنة يُنتج مجالا مغنطيسيا، فإن رقم الكم الثانوي يكون مقترنا بمجال مغنطيسي. وكما أن هذا الأخير عدد كمي، لذا فالمجال المغنطيسي الناتج عنه يتخذ قيما كمية؛ تسمى عدد الكم المغنطيسي.. يرمز له بـ m_l أو m ، ويدل على الاتجاه الذي يسلكه الإلكترون، وهو اتجاه الدارة بالنسبة للنواة. ويعبر هذا الرقم عن طاقة الوضع الإضافية للإلكترون في الذرة، التي يكتسبها عند تسليط مجال مغنطيسي عليها من الخارج. قيم هذا الرقم أعداد كاملة أيضا، تبدأ من (-1) إلى $(+1)$ مرة بالصفر؛ أي أنها مرتبطة بقيم رقم الكم الثانوي (المرتبطة بقيم رقم الكم الرئيس). وفيما يلي أرقام الكم الثلاثة للمدارات الأربعة الأولى:

عدد الأفلاك في المدار	عدد الدارات في الفلك	اسم الفلك	m_l	l	n
1	1	1s	0	0	1
4	1 3	2s 2p	0 -1,0,+1	0 1	2
9	1 3 5	3s 3p 3d	0 -1,0,+1 -2,-1,0,+1,+2	0 1 2	3
16	1 3 5 7	4s 4p 4d 4f	0 -1,0,+1 -2,-1,0,+1,+2 -3,-2,-1,0,+1,+2,+3	0 1 2 3	4

رقم الكم المغزلي (m_s) Spin quantum number:

بالإضافة إلى العزم المغنطيسي m_l للإلكترون، فالإلكترون يدور في الوقت نفسه حول محوره، وينشأ له عزم مغزلي مغنطيسي، ويميز برقم كم مغزلي، يرمز له بـ (m_s). يتعلق هذا الرقم إذاً باللف المغزلي (الحلزوني) للإلكترون حول محوره أثناء دورانه حول النواة. وتنقسم الإلكترونات إلى نوعين: نوع يلف في اتجاه عقارب الساعة، والآخر في عكس هذا الاتجاه. لذا فإن كل إلكترونين - موجودان في دارة واحدة - يكونان مختلفين في لفهما المغزلي، ويكونان متزاوجين. وقد أُعطيَ رقم الكم المغزلي قيمة افتراضية: $(+1/2)$ أو $(-1/2)$. فلكل مجموعة قيم (m_l, l, n) يكون هناك إلكترونان مختلفان في لفهما المغزلي فقط، أي أنه لو تساوت قيم أرقام الكم الثلاثة الأول للإلكترونين فإن الاختلاف يكون في مقدار رقم الكم المغزلي.

تعود الخاصية المغنطيسية للمواد إلى العزم المغنطيسي للإلكترونات الناشئة عن عزمها المغزلي. وتتجمع العزوم المغزلية المغنطيسية للإلكترونات الذرة بصفة خاصة في عناصر الحديد والكوبلت والنيكل، فتتقوى وتتعاقد، لذا فإن هذه العناصر الثلاثة تتميز بخاصية (المغنطيسية الحديدية)، أما العناصر الأخرى فمغنطيسيتها أضعف بكثير بسبب عدم تجمع مغنطيسية الإلكترونات في "ذراتها" مثلما يحدث للحديد والكوبلت والنيكل. ويلاحظ أن هذه العناصر الثلاثة تقع متجاورة في الجدول الدوري للعناصر.. إذ تقوم إلكترونات المدار 3d بالتجمع، وتنشأ المغنطيسية الحديدية في الذرة. وهذا التجمع للعزم المغزلي المغنطيسي لا يحدث إلا في تلك العناصر الثلاثة.

تعيين الإلكترون بواسطة أرقام الكم:

طبقا لقاعدة (باولي)؛ فإنه لا يوجد إلكترونان في ذرة ما لهما قيم أرقام الكم الأربع نفسها. فعندما تكون ($n=1$) فإن ($l=0$)، وكذلك ($m_l = 0$)، أما قيم رقم الكم المغزلي (m_s) فتكون إما ($+1/2$) وإما ($-1/2$). وبناء على ذلك فإن الإلكترون الذي قيمة رقمه الكمي الرئيس (1) يمكن تمييزه بمجموعتين من قيم أرقام الكم كالآتي:

m_s	m_l	l	n
$+1/2$	0	0	1
$-1/2$	0	0	1

فالمدار الأول K يحتوي إذًا على فلك واحد ($1s$)، وهذا الفلك به دارة واحدة فقط لا تتسع إلا لإلكترونين متزاوجين. وإذا انتقلنا إلى المدار الثاني نجد ثمانية احتمالات لتمييز ٨ إلكترونات، والمدار الثالث ١٨ احتمالا، والرابع ٣٢ احتمالا... وهكذا:

المدار	n	l	m_l	m_s	عدد e في الفلك	عدد e في المدار
K	1	0	0	$\pm 1/2$	2	2
L	2	0 1	0 -1,0,+1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$	2 6	8
M	3	0 1 2	0 -1,0,+1 -2,-1,0,+1,+2	$\pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$	2 6 10	18
N	4	0 1 2 3	0 -1,0,+1 -2,-1,0,+1,+2 -3,-2,-1,0,+1,+2,+3	$\pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$	2 6 10 14	32

مفاهيم الميكانيكا الموجية لتركيب الذرة:**مقدمة:**

في مطلع القرن السابع عشر؛ اكتشف نيوتن الميكانيكا التقليدية وقوانين حركة الأجسام التي تُرى بالعين المجردة. وفي مطلع القرن العشرين؛ تبين للعلماء أن الميكانيكا التقليدية لا تستطيع تفسير سلوك الجسيمات الصغيرة جدا مثل الإلكترونات، وتبين أنه يمكن تفسير سلوك هذه الجسيمات بمساعدة مجموعة من القوانين تعرف بميكانيكا الكم. وتمثل الكيمياء الكمومية (Quantum chemistry) جزءا من ميكانيكا الكم، مخصص لحل المشكلات الكيميائية.. فميكانيكا الكم لها تأثير كبير على جميع فروع الكيمياء.

منشأ نظرية الكم:

من أهم أساسيات علم الكيمياء؛ التفاعلات التي تحدث بين الذرات أو مجموعات الذرات. لذا فالتركيب الذري له أهمية كبيرة في دراسة وفهم التفاعلات الكيميائية. وابتداء من نموذج رذرفورد للذرة على أنها نواة كثيفة موجبة الشحنة تحيط بها الإلكترونات، استنتج كثير من العلماء أن عدد الإلكترونات، وطريقة ترتيبها، وطاقتها.. كلها عوامل هامة وأساسية في التفاعلات الكيميائية.

هناك إشعاعات كهرومغناطيسية تصدر عن الأجسام الساخنة، فعند تسخين قضيب حديدي يتغير لونه تدريجيا من رمادي إلى أحمر إلى أصفر ثم إلى أبيض؛ مما يشير إلى تزايد أهمية الترددات العليا (أطوال الموجة الأقصر) في الإشعاعات المنبعثة بزيادة درجة الحرارة. ويمكن التعبير عن الطيف الكهرومغناطيسي بدلالة طول الموجة λ أو التردد ν ، وهاتان الكميتان تتناسبان عكسيا مع بعضهما. ومن المعروف أن السرعة هي المسافة المقطوعة في وحدة الزمن (سم/ث). وباعتبار سرعة الضوء c (3×10^{10} سم/ث) نستطيع أن نحسب التردد من العلاقة:

$$c = \lambda \nu$$

مثال (٣):

احسب تردد شعاع ضوئي طول موجته (6×10^{-5} cm)

الحل:

$$c = \lambda \nu$$

$$\nu = c/\lambda = (3 \times 10^{10} \text{ cm/s}) / (6 \times 10^{-5} \text{ cm}) = 5 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

∴ هذا الشعاع يقع في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي.

إشعاع الجسم الأسود:

عند تسخين جسم؛ فهو يصدر إشعاعات حرارية تختلف بعض خواصها باختلاف درجة حرارته.. والإشعاعات الحرارية هي شكل من أشكال الإشعاعات الكهرومغناطيسية، التي منها الضوء المرئي، ولكن أطوال موجاتها تكون عادة أكبر من أطوال موجات الضوء المرئي، وبالتالي فطاقاتها تكون أقل. وقد لوحظ أن الإشعاع الصادر عن جسم مسخن لا يصدر بطول موجة واحد، ولكنه يؤلف طيفا مستمرا يختلف شكله باختلاف درجة حرارة الجسم.. ففي درجات الحرارة المنخفضة يتألف الطيف غالبا من إشعاعات ذات طاقة منخفضة تقع في مجال الأشعة تحت الحمراء، ومع ارتفاع درجة حرارة الجسم يُزاح الطيف إلى مجال أعلى طاقة (أي نحو الموجات الأقصر). ولا يُصدر الجسم إشعاعات مرئية إلا عند ارتفاع درجة حرارته.. وهو يبدأ باللون الأحمر مع بدء إشعاعه، ثم يتحول إلى الأصفر، ثم إلى الأبيض.. كما نلاحظ عند تسخين قطعة من الحديد، أو توهج سلك مصباح كهربائي.

لدراسة الإشعاع الصادر عن جسم مسخن؛ وُجد أن أفضل الأجسام التي تخدم هذا الغرض هو الجسم الأسود. عند سقوط إشعاعات على سطح جسم ينعكس بعضها عليه، ويمتص السطح جزءا آخر، وقد يمر قسم ثالث خلال الجسم. تعرف امتصاصية absorptivity أي سطح بأنها الجزء الذي يمتصه السطح من الإشعاع الوارد. ويتميز سطح الجسم الأسود بامتصاصية تفوق امتصاصية سطح أي جسم آخر، والجسم الأسود المثالي هو الجسم الذي تساوي امتصاصية سطحه القيمة ١ "واحد"، أي أنه يمتص جميع الإشعاعات الساقطة عليه.

يمكن الحصول على جسم أسود مثالي بفتح ثقب في كرة جوفاء ذات سطح داخلي أسود.. فعند دخول إشعاع إليها تمتص منه الجزء الأكبر، ويعاني ما يتبقى منه انعكاسات أخرى على الجدران الداخلية السوداء التي تمتص أغلب الإشعاع المتبقي.. وتتكرر الانعكاسات للمقادير الصغيرة المتبقية من الإشعاع حتى يمتص بكامله.



ينص قانون كيرتشف على أن نسبة طاقة الإصدار في الثانية الواحدة (E) إلى الامتصاصية (A) ثابتة في جميع الأجسام عند درجة معينة من الحرارة، أي:

$$E_0/A_0 = E/A$$

حيث E_0 ، A_0 هما طاقة إصدار وامتصاصية الجسم الأسود، بالترتيب. وبما أن امتصاصية الجسم الأسود المثالي تساوي واحد ($A_0 = 1$)، لذا فإن الطاقة الصادرة في الثانية الواحدة عن سطح جسم ما تساوي:

$$E = AE_0$$

وبما أن A تكون عادة أصغر من واحد للأجسام الأخرى (غير السوداء)، فإنه لا يمكن لسطح أن يصدر طاقة تفوق الطاقة التي يشعها الجسم الأسود في الزمن نفسه.

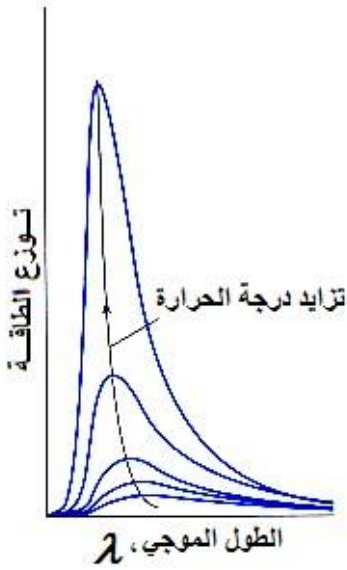
∴ الجسم الأسود هو أفضل الأجسام في امتصاصه للطاقة وفي إصداره للإشعاع.

لدراسة الإشعاع الصادر عن الجسم الأسود لابد من الحصول على السطح الأسود المثالي.. ولما كان ذلك متعذرا، فقد وجد تجريبيا أن الإشعاع الصادر عن فتحة صغيرة في تجويف معزول بصورة جيدة (مثل فرن درجة حرارته ثابتة) له ميزات قريبة جدا من ميزات الإشعاع الصادر عن السطح الأسود المثالي. وقد بذلت جهود كبيرة مبكرا لدراسة إشعاع الجسم الأسود.. ففي عام ١٨٧٩ توصل ستيفان إلى علاقة للطاقة E التي تشعها وحدة المساحة من جسم أسود في وحدة الزمن، وهي:

$$E = \sigma T^4$$

حيث T درجة حرارة الجسم المطلقة، σ ثابت يعرف بثابت ستيفان- بولتزمان (يساوي 6.69×10^{-5} عندما يعبر عن الطاقة بالإرج، والزمن بالثانية ث، والمساحة سم^٢).

بينت التجربة أن الطاقة السابقة التي يشعها الجسم الأسود في درجة حرارة معينة لا تصدر بطول موجة واحد (أو بتردد واحد) وإنما تتوزع على أطوال موجية مختلفة، غالبا ما تكون محصورة بين ١، ٥ ميكرون μ ، ($1\mu = 10^{-4} \text{ cm}$). ولدراسة توزيع الطاقة على الأطوال الموجية المختلفة يمرر الإشعاع على منشور ويستقبل بعد تشتته على كاشف حساس للطاقة. يمثل الرسم البياني النتائج التجريبية لهذا التوزيع عند درجات حرارة مختلفة.



في هذا الشكل يلاحظ أن توزيع الطاقة بالنسبة لطول الموجة غير منتظم، وأنه يوجد طول موجي لكل درجة حرارة تكون عنده الطاقة الصادرة ذات قيمة عظمى. كما يلاحظ أن الطاقة التي يشعها الجسم عند الأمواج القصيرة جدا أو الطويلة جدا لا تساوي إلا مقداراً ضئيلاً من الطاقة الكلية. كما يلاحظ أن النهاية العظمى للطاقة تتناسب مع درجة الحرارة، وتزاح عند ارتفاع درجة حرارة الجسم المشع نحو الأمواج القصيرة. ويلاحظ أيضاً أن الطاقة الإشعاعية الكلية (المساحة أسفل المنحنى) تزيد بزيادة درجة الحرارة، وتحقق العلاقة $E \propto T^4$ ، وهذا يثبت قانون ستيفان عملياً.

جرت محاولات هامة لتفسير النتائج التجريبية السابقة والتوصل إلى علاقة رياضية يمكن بواسطتها الحصول على أشكال أطيف الطاقة السابقة بدلالة الطول الموجي. بدأ هذه المحاولات العالم فين Wien عام ١٨٩٦ مفترضاً أن الجسم المشع يتألف من هزازات oscillators ذات أحجام جزيئية، تمتص كل هزازة الطاقة بصورة مستمرة وتعطيها بصورة مستمرة أيضاً. وقد وضع فين معادلة فشلت في تقديم التوزيع الطيفي الصحيح لجميع الأمواج، حيث وجد أن منحنيات توزيع الطاقة تنطبق على المنحنيات التجريبية بصورة جيدة في مناطق الأمواج القصيرة فقط، أما في حالة الأمواج الطويلة فلا يكون التوافق كافياً.

أما المحاولة الثانية فقد قام بها ريلاي وجينز عام ١٩٠٠، حيث اعتمدا على النظريات الكلاسيكية (التقليدية) في حساب عدد أنماط الاهتزاز للأمواج الكهرومغناطيسية في حيز مغلق وافترضوا أن الطاقة الكلية موزعة

بالتساوي بين هذه الأنماط، وتوصلا إلى معادلة تتفق مع التوزيع الملاحظ تجريبيا للأمواج الطويلة جدا فقط حيث فشلت معادلة فين، وتفشل كليا عند الأمواج القصيرة حيث نجحت معادلة فين. وهكذا يبدو واضحا أن اعتماد فين، وريلاي وجينز على مبادئ الديناميكا الحرارية التقليدية أدى إلى نتائج متناقضة لا تتفق مع النتائج التجريبية، مما يؤكد خطأ الفرضيات الأساسية التي اعتمدت عليها هذه المحاولات.

كان لابد من صرف النظر عن المفاهيم التقليدية والبحث عن مفاهيم علمية جديدة لتفسير ظواهر الإشعاع.. وهذا ما حاوله العالم الألماني ماكس بلانك الذي توصل عام ١٩٠٠ إلى وضع نظرية جديدة في انتقال الطاقة، بادئا بوضع معادلة وضعية (أي دون الاعتماد على أسس نظرية) تتفق مع النتائج التجريبية. وقد وجد بلانك أنه لا يمكن الوصول إلى علاقته التي تتفق مع النتائج التجريبية لطيف إشعاع الجسم الأسود إلا إذا افترض أن الهزات الجزئية، التي أشار إليها فين، لا تستطيع اكتساب الطاقة بصورة مستمرة، كما تتطلب النظرية التقليدية، وإنما تكتسب الطاقة بمقادير منفصلة. هذه المقادير هي مضاعفات صحيحة لوحدة طاقة أساسية سماها الكم quantum، أي أن الطاقة يجب أن تصدر أو تمتص بمقادير منفصلة متقطعة.

تدل فرضية بلانك على أن إصدار أو امتصاص الإشعاع يتطلب وجود مستويات طاقة، وأنه لا توجد طاقة "بين بين"؛ ومن هنا جاءت نظرية الكم Quantum theory. النجاح الذي أحرزه بلانك في نظرية الكم حفز أينشتاين عام ١٩٠٥ على اقتراح أن الضوء يُنشر في الفضاء بوحدات مقننة تسمى فوتونات، وتعطى طاقة الفوتون بالمعادلة:

$$E = h\nu$$

حيث (h) ثابت بلانك (6.63×10^{-34} J.s).. ويلاحظ أن طاقة الفوتون تعتمد على تردد الضوء. وبما أن الطاقة كمّاءة، كما أسلفنا، فقد وجد بلانك أن $E = nh\nu$ ، حيث (n = 0, 1, 2, ...).

الصفة الازدواجية للإشعاع الكهرومغناطيسي:

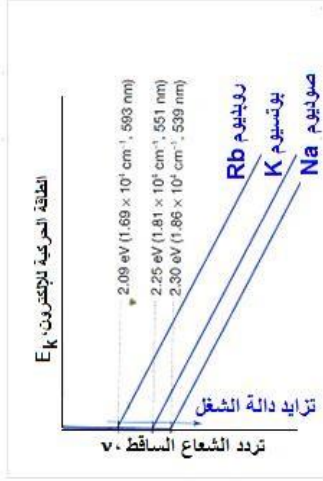
علمنا أن طاقات المجال الكهرومغناطيسي، والذرات المهتزة، كمّاءة. وتوجد الآن أدلة تجريبية تبين أن الإشعاع الكهرومغناطيسي (الذي يشبه الموجة في الفيزياء التقليدية) يظهر أيضا خواص الجسيمات.. وأن الإلكترون (الذي يعامل كجسيم في الفيزياء التقليدية) يظهر أيضا خواص الموجات.

الخاصية الجسيمية للإشعاع الكهرومغناطيسي:

ملاحظة أن الإشعاع الكهرومغناطيسي ذو التردد ν له فقط الطاقات (0, $h\nu$, $2h\nu$, ...) تؤدي إلى فكرة أنه يتكون من ٠، ١، ٢، ... من الجسيمات، ولكل جسيم طاقة $h\nu$. إذًا، لو أن لدينا جسما واحدا، فالطاقة هي $h\nu$ ، ولو أن لدينا جسامين فالطاقة هي $2h\nu$ ، وهكذا. هذه الجسيمات من الإشعاع الكهرومغناطيسي تسمى الآن (فوتونات). إن ملاحظة الأطياف المنفصلة من الذرات والجزيئات يمكن أن تصور كذرة أو جزيء ينتج فوتون طاقته $h\nu$ عندما ينبذ (يطرح) طاقة قيمتها ΔE ، ($\Delta E = h\nu$).

التأثير الكهروضوئي Photoelectric effect

دليل إضافي للخاصية الجسيمية للإشعاع يأتي من قياس طاقات الإلكترونات الناتجة من التأثير الكهروضوئي. وهو عبارة عن إصدار إلكترونات من الفلزات عند تعرضها للضوء فوق البنفسجي. والخصائص التجريبية للتأثير الكهروضوئي هي:



- لا تصدر الإلكترونات (بصرف النظر عن شدة الإشعاع) ما لم يتجاوز تردد الإشعاع القيمة الحدية threshold (الدرجة) المميزة للفلز.
- الطاقة الحركية للإلكترونات الصادرة تزيد بزيادة تردد الإشعاع الساقط، ولكنها لا تعتمد على شدة الإشعاع.
- الإلكترونات تصدر فوراً إذا تجاوز التردد القيمة الحدية، حتى وإن كانت شدة الضوء منخفضة. الشكل يوضح الخاصيتين الأولى والثانية: ←

هذه الملاحظات تدعم بقوة الاقتراح القائل بأن التأثير الكهروضوئي يعتمد على

إصدار إلكترون عندما يكون منهما في تصادم مع قذيفة تشبه الجسيم وتحمل طاقة كافية لإصدار الإلكترون من الفلز. فإذا افترضنا أن القذيفة هي فوتون طاقته $(h\nu)$ حيث ν هي تردد الإشعاع، لذا فحفظ الطاقة يتطلب أن الطاقة الحركية للإلكترون الصادر تمثل العلاقة:

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi$$

Φ تسمى دالة الشغل للفلز، وهي الطاقة اللازمة لإزالة إلكترون من الفلز إلى ما لا نهاية.. وهي تخص الفلز وتميزه. لا يمكن أن يحدث (الإصدار- الضوئي) إذا كانت $(h\nu < \Phi)$ لأن الفوتون يحمل طاقة غير كافية؛ وهذا التصور يتفق والخاصية الأولى. وتدل المعادلة $(\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi)$ على أن الطاقة الحركية للإلكترون صادر تزيد خطياً بزيادة التردد، في اتفاق مع الخاصية الثانية. عندما يصطدم فوتون مع إلكترون فهو يعطي كل طاقته، لذا فمن المتوقع أن الإلكترونات تظهر بمجرد بدء التصادم، شريطة أن يمتلك الفوتون طاقة كافية؛ وهذا يتفق مع الخاصية الثالثة.

مثال (٤):

احسب عدد الفوتونات الصادرة عن مصباح أصفر ١٠٠ وات في ١,٠ ثانية؛ علماً بأن الطول الموجي للضوء الأصفر (560 nm)، وبافتراض أن الكفاءة ١٠٠ %.

الحل:

كل فوتون له طاقة $h\nu$ ، فإذا كان عدد الفوتونات N ؛ فالطاقة الإجمالية للفوتونات $Nh\nu$:

$$E = Nh\nu, \therefore N = E/h\nu$$

ولاستخدام هذه المعادلة نحتاج إلى معرفة التردد ($\nu = c/\lambda$)، والطاقة الإجمالية الصادرة من المصباح. الطاقة الإجمالية تعطى من حاصل القوة (P) بالوات، والفترة الزمنية التي اشتعل فيها المصباح ($E = P\Delta t$):

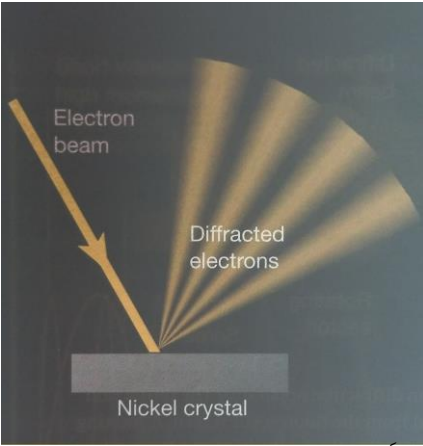
$$\therefore N = E/h\nu = P\Delta t / h(c/\lambda) = \lambda P\Delta t / hc$$

$$= (5.60 \times 10^{-7} \text{m}) \times (100 \text{Js}^{-1}) \times (1.0 \text{s}) / (6.626 \times 10^{-34} \text{Js}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ms}^{-1})$$

$$= 2.8 \times 10^{20}$$

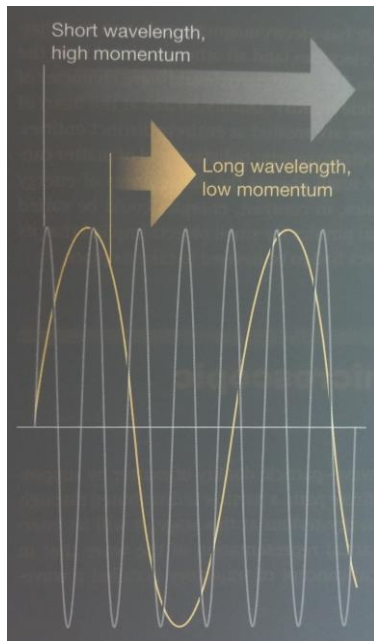
الخصائص الموجية للمادة:

فكرة أن الضوء يتكون من جسيمات اعتُقد بها من قبل، ولكنها نُبذت مبكراً قبل دراستها! ولم يوجد عالم معتبر، اعتنق فكرة أن المادة يمكن أن تكون مثل الموجات. ومع ذلك؛ فالتجارب التي أجريت في عام ١٩٢٥ أجبرت العلماء على أخذ هذه الإمكانية في الاعتبار. أجريت التجربة الحاسمة بواسطة فيزيائيين أمريكيين، حيث لاحظا انحراف (حيود diffraction) الإلكترونات بواسطة بلورة نيكل.



الحيود خاصية مميزة للموجات لأنه يحدث عندما يوجد تداخل بين ذرواتها peaks وأغوارها (منخفضاتها) troughs. واعتمادا على؛ هل التداخل بناء أم إتلافي، فالنتيجة هي منطقة ذات شدة (intensity) مُعززة (enhanced)، أو مُضعفة (diminished).

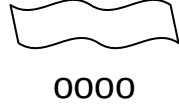
في الوقت نفسه تقريبا، أوضح باحث سكوتلاندي أن شعاعا من الإلكترونات قد حاد (انحرف) عندما مرَّ خلال رقيقة من الذهب (يستخدم الحيود الإلكتروني الآن كأساس لتقنيات تركيبية هامة، مثل المجهر الإلكتروني). والخلاصة أن التجربة بينت بوضوح أن الجسيمات لها خواص موجية. وقد أوضحنا من قبل أن موجات الأشعة الكهرومغناطيسية لها خواص تشبه الجسيمات.. وهذا هو لب الفيزياء الحديثة. فعند النظر على المستوى الذري، تنصهر المبادئ التقليدية عن الجسيم والموجة معا؛ الجسيمات تتخذ صفة خصائص الموجات، والموجات تتخذ صفة الجسيمات.



وقد تم إنجاز بعض التقدم تجاه ربط هذه الخواص بواسطة الفيزيائي الفرنسي لويس ديبرولي عندما اقترح عام ١٩٢٤ أن أي جسيم (وليس فقط الفوتونات) يتحرك بزخم (كمية تحرك) خطي P يكون له طول موجي يعطى بعلاقة ديبرولي:

$$\lambda = h / P$$

أي أن الجسيم ذو الزخم الخطي العالي يكون له طول موجي قصير، ومن هذه المعادلة يمكن حساب طول موجة حركة جسم (يلاحظ التداخل بين الموجة والجسم).



- الصفة الموجية للضوء: الضوء موجة

- الصفة الجسيمية للضوء: الضوء جسيمات (فوتونات)

مثال (٥):

قارن بين طولي موجتي:

١- إلكترون كتلته $(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})$ ، وسرعته $(1.0 \times 10^7 \text{ m/s})$

٢- كرة كتلتها (0.1 kg) ، وسرعتها (35 m/s)

الحل:

١- بالنسبة للإلكترون:

$$\lambda = h / P = h / mv$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = 6.626 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} / (9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.0 \times 10^7 \text{ ms}^{-1})$$

$$= 7.27 \times 10^{-11} \text{ m} = 7.27 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

٢- بالنسبة للكرة:

$$\lambda = 6.626 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} / (0.1 \text{ kg} \times 35 \text{ ms}^{-1})$$

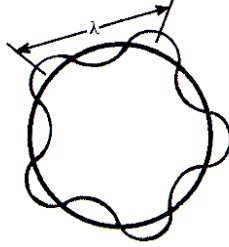
$$= 1.9 \times 10^{-34} \text{ m} = 1.9 \times 10^{-32} \text{ cm}$$

يلاحظ أن طول الموجة المصاحبة لحركة الكرة قصير جدا ولا يمكن قياسها أو الإحساس بها، لذا ف (الصفة الموجية) لحركة الأجسام العادية غير ذات معنى.. والمعادلات الموجية لا تنطبق على الكرة وما شابهها. أما طول الموجة المصاحبة لحركة الإلكترون، رغم قصرها، إلا أنها تساوي تقريبا المسافة بين الذرات في بلورة فلزية، وهذا يعطينا الفرصة لقياس أطوال هذه الموجات.

الطبيعة الموجية للإلكترون:

نموذج بور لتكوين الذرة كان إضافة في غاية الأهمية، من الناحية التاريخية، لأنه استنتج أن الإلكترونات لها مستويات طاقة معينة.. ولكنه فشل في حالة ذرات عناصر ما بعد الهيدروجين؛ أي التي بها أكثر من إلكترون واحد. عملية قلب مفاهيم العلماء عن تركيب الذرة جاءت عام ١٩٢٦، عندما اقترح الفيزيائي النمساوي إرفن شرودنجر (١٨٨٧-١٩٦١) ما سمي بنموذج ميكانيكا الكم للذرة. الفكرة الرئيسية التي يستند إليها هذا النموذج هي وجوب التخلي عن فكرة أن الإلكترون (كجسيم دقيق) يتحرك حول النواة في مسار محدد.. والتركيز بدلا من ذلك على الخواص الموجية للإلكترون.

يمكن إيجاد علاقة بين معادلة ديبرولي ($\lambda = h / mv$) والشرط الكمي الذي اقترحه بور عن الإلكترون المتحرك في ذرة H $[m_e v r = n(h/2\pi)]$. نتخيل إلكترونات يتحرك في مدار دائري حول بروتون بالوتيرة نفسها التي صورها بور عن ذرة الهيدروجين. استنادا إلى معادلة ديبرولي، يكون لهذا الإلكترون طول موجة تحدده سرعته.



كما يبين الشكل، ينبغي أن يكون محيط مدار الإلكترون مساويا لعدد صحيح يمثل مضاعفات طول موجة الإلكترون، تجنباً للتداخل غير البناء بين الموجات وبهدف الحصول على موجة ساكنة standing wave، وبذلك يمكن القول أن:

$$2\pi r = n \lambda$$

بالتعويض عن λ بما يساويها من معادلة ديبرولي، نحصل على المعادلة:

$$2\pi r = (nh / mv)$$

ومنها:

$$mvr = (nh / 2\pi)$$

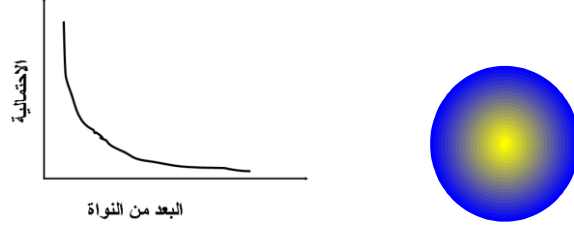
وهذه المعادلة هي نفسها المعادلة التي افترضها بور في نظريته.. مما يؤكد وجوب الربط بين الشروط الكمية والطبيعة الموجية للمادة. ويسند هذه الفكرة أن الطول الموجي للإلكترون بذرة الهيدروجين، طبقا لديبرولي، أكبر من نصف قطر الذرة. أيضا.. أوضح فيرنر هيزنبرج في عام ١٩٢٧ أنه يستحيل معرفة مكان الإلكترون أو مساره بدقة.

نظرية الكم الحديثة:

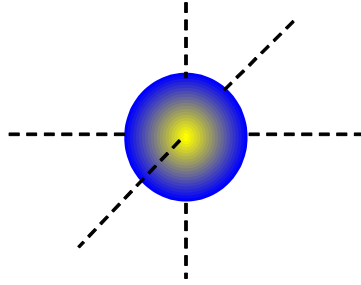
اشتق نموذج ميكانيكا الكم لتكوين الذرة- الذي وضعه شرودنجر- بطريقة رياضية على هيئة (معادلة موجية) تشبه تلك المستخدمة في وصف الحركة الموجية العادية. وتتلخص المعالجة في ميكانيكا الكم في إيجاد الدالة الموجية المناسبة التي تصف الجسم المادي. وهذه الدالة لا يمكن قياسها مباشرة، وليست لها أهمية فيزيائية، إلا أن مربع قيمتها يتناسب مع احتمال وجود الجسم في مكان معين في لحظة معينة. توجد عدة حلول للمعادلة الموجية، وهذه الحلول تسمى الدوال الموجية أو المداريات Orbitals (الدارات)، وتمثل بالرمز Ψ . ولكل دالة موجية طاقة محددة مقترنة بها، وتحتوي على معلومات عن موقع الإلكترون في فراغ ثلاثي الأبعاد.

ومن الأفضل فهم دالة الموجة على أنها كمية، مربعها (Ψ^2) يعطي (احتمالية) تواجد الإلكترون في منطقة معينة في الفراغ. لنضرب مثالا بأبسط دالة موجية، لذرة الهيدروجين H:

مستوى الطاقة الأقل، المتاح للإلكترون في ذرة H يكون مصاحباً للدالة الموجية المقابلة للدائرة (1s). ويتواجد الإلكترون في الدائرة (1s) في منطقة كروية في الفراغ المحيط بالنواة. يوضح الشكلان الآتيان على أي بعد من النواة يحتمل وجود الإلكترون.



الشكل المجسم يعطي مشهداً ثلاثي الأبعاد للمنطقة الكروية التي يشغلها الإلكترون:



يلاحظ أن قيمة ψ^2 تكون أكبر بالقرب من النواة، مما يدل على الاحتمالية الأكبر لوجوده. وتقل احتمالية وجود الإلكترون بسرعة كلما زادت المسافة عن النواة، ولكنها لا تصل إلى الصفر، حتى عند المسافات الكبيرة.. لذا نستطيع القول أنه لا توجد حدود معينة للذرة، ولا "حجم" معين. عند رسم الدائرة كما بالشكل المجسم، عادة ما نتخيل حدود سطح كرة حيث يقضي الإلكترون جُلَّ وقته.

عند الحديث عن نموذج ميكانيكا الكم لتكوين الذرة، عادة ما تطرأ أسئلة مثل: كيف يتحرك الإلكترون من مكان إلى آخر بالذرة؟، وما المسار الذي يسلكه؟. وهذا النمط من الأسئلة لا إجابة له لأنه يستند على سلوك (جُسيمي) للإلكترون.. ولكن نموذج ميكانيكا الكم يقوم على الوصف (الموجي) وليس الجُسيمي. وأفضل ما يمكن عمله هو تحديد حجم الفراغ حول النواة حيث توجد أعلى احتمالية لتواجد الإلكترون.

مفهوم الدوال الموجية:

الدالة الموجية ψ التي اشتقها شرودنجر؛ هي دالة موجية للزمن والإحداثيات، تهدف ببساطة إلى تبيان حالات تواجد الإلكترون في الذرة. وهذه الدالة تعتمد على المتغيرات (x, y, z, t) ؛ أي على إحداثيات الزمن، وموقع الإلكترون.. وتكتب على هذا النحو: $\psi(x, y, z, t)$. وإذا أهملنا الزمن كمتغير، فسوف تعتمد الدالة على إحداثيات المكان فقط، وتكتب هكذا: $\psi(x, y, z)$. وهذا يشير إلى أن دالة الموجة ψ لها قيمة معينة عند أية نقطة في الفضاء (وذلك عندما يحتل البروتون في ذرة الهيدروجين مركز نظام الإحداثيات: (x, y, z)).

ولكي تحقق دالة الموجة Ψ حلا مقبولا لمعادلة شرودنجر يجب أن تتفق والشروط الآتية:

○ أن تتوافق مع النظريات والفروض التي تأكدت صحتها مثل نظرية الأمواج المادية لديبرولي، وفرضية الفوتونات لأينشتاين ($\lambda = h/P$, $E = h\nu$).

○ أن تتفق مع المعادلة الأساسية التي تعطي الطاقة الكلية E للجسم الذي كتلته m على الصورة:

$$E = (P^2/2m) + V$$

○ أن تكون وحيدة القيمة؛ أي لها قيمة واحدة عند كل نقطة، لكي تعين احتمالية وجود الإلكترون عند تلك النقطة، لأن احتمال العثور على الإلكترون سوف يتناسب مع Ψ^2 ، فإذا لم تكن Ψ وحيدة القيمة فسوف تكون هناك أكثر من احتمالية واحدة لوجود الإلكترون في نقطة فراغية واحدة.

○ ونظرا لأن احتمالية وجود الإلكترون لها قيمة محدودة، فينبغي أن تكون دالة الموجة محدودة.. وهذا الشرط يعني أن دالة الموجة يجب أن تؤول إلى الصفر عند نقطة ما لا نهاية. وهو شرط ضروري تمليه محدودية حجم الذرة، وهذا يجعل Ψ^2 ذات قيمة محدودة أيضا.

○ يجب أن يكون مجموع احتمالات وجود الإلكترون في جميع أنحاء الفضاء مساويا ١ (واحد)، ويعبر عن هذا الشرط بالمعادلة:

$$P = \int \Psi \Psi^* d\tau = 1$$

حيث $d\tau$ تمثل مجموع عناصر الحجم الفضائي، Ψ^* هي القرين المركب لدالة الموجة Ψ . ونظرا لأن Ψ قد تتخذ قيما خيالية، فيجب ضربها بقرينها المركب Ψ^* لكي تكون الاحتمالية P شيئا حقيقيا.. فاحتمالية وجود الإلكترون عند أية نقطة قد تكون كبيرة أو صغيرة، وقد تساوي الصفر، ولكنها لا يمكن أن تمثل عددا خياليا. لذا، فإن كانت Ψ حقيقية فإنها ستساوي Ψ^* ، وعندها ستؤول المعادلة إلى:

$$P = \int \Psi^2 d\tau = 1$$

وأيا كان الشكل الرياضي للدالة، فإن مفهومها هو: احتمال وجود الإلكترون في المكان (١) بالإحداثيات (x_1, y_1, z_1) إلى احتمال وجوده في المكان (٢) بالإحداثيات (x_2, y_2, z_2) هو:

$$N_1/N_2 = [\Psi(x_1, y_1, z_1)]^2 / [\Psi(x_2, y_2, z_2)]^2$$

فمثلا لو كانت قيمة النسبة (N_1/N_2) هي ٦٥، فمعنى ذلك أن احتمال وجود الإلكترون بالمكان (x_1, y_1, z_1) أكثر ٦٥ مرة من احتمال وجوده بالمكان (x_2, y_2, z_2) .. مع مراعاة أن (الدالة الموجية) لا تستطيع أن تُعلمنا متى يكون الإلكترون في المكان (x_1, y_1, z_1) أو في المكان (x_2, y_2, z_2) .. كما أنها لا تستطيع أن تخبرنا كيف ينتقل الإلكترون من (x_1, y_1, z_1) إلى (x_2, y_2, z_2) . ويمكن تمثيل "مربع الدالة الموجية" $\Psi^2(x, y, z)$ بشكل يمثل توزيع الاحتمال حيث تتناسب كثافة النقط مع قيمة احتمال وجود الإلكترون، كما في الشكل السابق.

معادلة شرودنجر:

عقب وضع ديبرولي لمعادلته التي تصف الموجة التي تصاحب الإلكترون باعتباره جسما ذا كتلة معينة، اقترح شرودنجر عام ١٩٢٦ معادلة لإيجاد الدالة الموجية لأي نظام.. وأضاف أن سلوك الإلكترونات في الذرات يمكن أن يوصف بواسطة معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية تشبه تلك التي استخدمت في الميكانيكا الموجية التقليدية لوصف موجات جسم مهتز.. وبهذا أمكنه الربط بين طاقات الأنظمة الذرية والخصائص الموجية. هذه المعادلة لم تعين مدارات محددة لحركة الإلكترون، لكنها تصف الموجة التي تصاحب حركته.. وتعد أساسا للميكانيكا الموجية.

وتقدر معادلة شرودنجر التغير الذي يحدث لدالة الموجة بالفضاء اعتمادا على المجال الذي يتحرك فيه الإلكترون.. كما أنها تربط دالة الموجة بالطاقة الكامنة للإلكترون والطاقة الكلية له. وقد أمكن التحقق من صحة المعالجة التي تقدمها معادلة شرودنجر تجريبيا.

إن معادلة شرودنجر (غير المعتمدة على الزمن) لجسيم كتلته m يتحرك في بعد واحد، بطاقة E هي:

$$-(\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) + V(x)\psi = E\psi$$

حيث العامل $V(x)$ هو الطاقة الكامنة للجسيم عند النقطة (x) ، $\hbar$ رمز معدل لثابت بلانك:

$$\hbar = (h/2\pi) = 1.05457 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

ويمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة {مع التعويض عن $V(x)$ بـ V } لتصبح:

$$(d^2\psi/dx^2) = -(2m/\hbar^2)(E-V)\psi$$

وحل هذه المعادلة هو:

$$\psi = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx, k = [2m(E-V)/\hbar^2]^{1/2}$$

• بالنسبة لنظام ثلاثي الأبعاد:

$$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

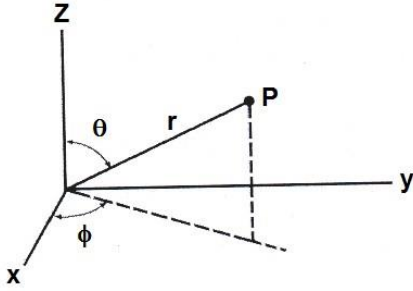
حيث ∇^2 مؤثر رياضي يسمى مؤثر لابلاس، وهو:

$$\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)$$

• وفي حالة الأنظمة ذات التماثل الكروي:

$$\nabla^2 = (\partial^2/\partial r^2) + (2/r)(\partial/\partial r) + (1/r^2)\Lambda^2$$

حيث:



$$\Delta^2 = (1/\sin^2\theta)(\partial^2/\partial\Phi^2) + (1/\sin\theta)(\partial/\partial\theta)\sin\theta(\partial/\partial\theta)$$

تمثل الصيغة العامة الآتية لمعادلة شرودنجر أبسط صورها الرمزية، وهي تصف الاعتماد الفضائي لدالة الموجة Ψ بدلالة حالات الطاقة E :

$$H\Psi = E\Psi$$

ويسمى H مؤثر هاملتون؛ وهو رمز لعملية رياضية تغير الدالة إلى دالة أخرى.. وهذا المؤثر يتعلق بطاقة النظام (يمثل مجموع الطاقين الحركية، والكامنة V) طبقاً للمعادلة:

$$H = -(\hbar^2/2m)[(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)] + V$$

إن كل مشتقة ثانية من المشتقات الثلاث الموجودة داخل [القوسين] بالمعادلة السابقة تمثل عاملاً رياضياً يشير إلى المشتقة الثانية لدالة الموجة على امتداد الإحداثيات (x, y, z) ، وعند إدخال مؤثر هاملتون بالمعادلة العامة نحصل على المعادلة:

$$H\Psi = [-(\hbar^2/2m)\{(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)\} - (e^2/r)] \Psi = E\Psi$$

وهذه المعادلة الأخيرة يمكن كتابتها بالصيغة:

$$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

أما معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن فهي:

$$H\Psi = i\hbar(\partial\Psi/\partial t)$$

حلول معادلة شرودنجر:

المعادلة:

$$H\Psi = [-(\hbar^2/2m)\{(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)\} - (e^2/r)] \Psi = E\Psi$$

يمكن جعلها أسهل للحل باستعمال إحداثيات كروية (r, θ, Φ) بالأبعاد الثلاثة، بدلاً من الإحداثيات (x, y, z) :

- r هي المسافة القطرية لبعـد النقطة P (التي تمثل الإلكترون) عن النواة.
- θ هي زاوية ميل الخط القطري على إحداثي z .
- Φ هي الزاوية التي يقيـمها الخط القطري مع إحداثي x في المستوى xy .

ولدينا من الشكل:

$$x = r \sin \theta \cos \Phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \Phi$$

$$z = r \cos \theta$$

وعند استعمال الإحداثيات الكروية تتخذ معادلة شرودنجر الصيغة:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E + \frac{e^2}{r}) \Psi = 0$$

ولكي يسهل حل المعادلة وفصل المتغيرات فيها يفترض في دالة الموجة Ψ أن تساوي حاصل ضرب ٣ دوال تعتمد كل واحدة منها على أحد المتغيرات (Φ , θ , r) فقط، والنتيجة أن المعادلة السابقة تؤول إلى المعادلة:

$$\Psi(r, \theta, \Phi) = R(r) \theta(\theta) \Phi(\Phi)$$

والطريقة المتبعة، باختصار ودون تفاصيل رياضية، هي التعويض عن قيمة $[\Psi(r, \theta, \Phi)]$ ، واستعمال ثوابت محددة تملئها الشروط المذكورة سابقا حول دالة الموجة، يمكن بعدها فصل المعادلة الناتجة إلى ٣ معادلات تفاضلية يعتمد كل منها على أحد المتغيرات (r, θ, Φ).

- المعادلة المحتوية على الدالة $R(r)$ تمثل الاعتماد القطري لدالة الموجة، والجزآن المحتويان على $\Theta(\theta)$ ، $\Phi(\Phi)$ يمثلان الاعتماد الزاوي لهذه الدالة.
- الشروط الموضوعة على دالة الموجة تتطلب استعمال كميات ثابتة تتخذ قيما معينة.. وهي أرقام الكم.

الدوال الموجية وأرقام الكم:

مما تقدم، نلاحظ أن سلوك الإلكترون بالذرة يوصف رياضيا بدالة موجية، أو دارة. والنتيجة أن كل دالة رياضية تحتوي على ثلاثة متغيرات؛ تسمى الأرقام الكمية.. والتي تمثل بالرموز n, l, m_l . يظهر العدد الكمي n عند حل الجزء القطري لدالة الموجة، ويظهر العددين الكميان l و m_l عند حل الجزأين الزاويين لها. هذه الأرقام الكمية تصف مستوى طاقة الدارة، وتحدد شكل واتجاه المنطقة في الفراغ، حيث يوجد الإلكترون.

◀ n هي رقم الكم الرئيس ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$)، ويعتمد عليه حجم الدارة وطاقتها الكلية التي تعطى بالمعادلة:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E + \frac{e^2}{r}) \Psi = 0$$

وهي تشبه المعادلة التي يتم اشتقاقها في نظرية بور:

$$E = - \frac{2\pi^2 \cdot m_e \cdot e^4}{n^2 h^2}$$

والفرق هو أن العدد الكمي الرئيس n يظهر من حل معادلة شرودنجر كنتيجة طبيعية، أما في نظرية بور فقد ظهر نتيجة افتراض. وتعتمد طاقة الدارة على n فقط بالنسبة للهيدروجين والأيونات ذات الإلكترون الواحد مثل (He^+) . أما بالنسبة للذرات عديدة الإلكترونات؛ فإن مستوى طاقة الدارة يعتمد على كل من n, l .

◀ l هي رقم الكم الثانوي ($l = 0 : n-1$)؛ وهو كمية تتعلق بشكل المنطقة التي يشغلها الإلكترون ويتحرك فيها.

◀ m_l هي رقم الكم المغنطيسي ($m_l = -l : +l$)؛ ويدل على الاتجاه الذي يسلكه الإلكترون.

من المعتاد أن ترتب الحالات المختلفة لذرة الهيدروجين (والذرات الشبيهة) طبقاً لتسلسل طاقاتها، وتعين كل حالة من حالات الطاقة بقيمة معينة للعدد الكمي الرئيس n . وبالطبع فإنه يوجد لكل قيمة من قيم n عدد من القيم الممكنة للعدد الكمي l ، وهناك أيضاً لكل قيمة من قيم l عدد من القيم الممكنة ($2l + 1$) التي يتخذها العدد الكمي m_l . وتقدر تعددية حالة الطاقة E بقيمة n^2 :

$$n^2 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1)$$

يرمز لقيم l (0, 1, 2, 3) بالحروف (s, p, d, f)؛ وتسمى الحالة ($n = 1, l = 0$)؛ تسمى (1s)، أما الحالة ($n = 3, l = 2$) فتسمى (3d). في الحالة (1s) نجد أن ($m_l = 0$)، أما في الحالة (3d)، حيث ($l = 2$)؛ فالقيم التي يمكن للعدد الكمي m_l أن يتخذها تقدر بالعلاقة ($2l + 1$) وتساوي ٥ قيم هي:

$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$

وتتعلق كل قيمة بدارة معينة، وإذا ما أجمعنا عدد الدارات للعدد الكمي الرئيس ($n=3$) نجد أن لدينا:

$$l = 0, m_l = 0$$

$$l = 1, m_l = -1, 0, +1$$

$$l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$

وبهذا يكون عدد الدارات في هذا المدار ٩، وعموماً فإن عدد الدارات في كل مدار إلكتروني يقدر بقيمة n^2 .

$$n^2 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = \sum_{l=0}^2 (2l + 1) = (2 \times 0 + 1) + (2 \times 1 + 1) + (2 \times 2 + 1) = 9$$

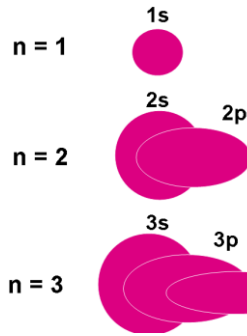
وتكون تفصيلات هذه الحالات كالآتي:

- في حالة $(n = 3, l = 0, m_l = 0)$ يكون لدينا حالة وحيدة؛ هي $(3s)$.
- في حالة $(n = 3, l = 1, m_l = -1, 0, +1)$ يكون لدينا ٣ حالات $(3p_x, 3p_y, 3p_z)$.
- في حالة $(n = 3, l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2)$ يكون لدينا ٥ حالات $(3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2})$.

مثال (٦):

استخدم نموذج سـمرفيلد للتركيب الذري لرسم المدارات الثلاثة الأولى $(n = 1, 2, 3)$ لذرة الهيدروجين.

الحل:



- عندما تكون $(n = 1)$ ، تكون $(l = 0)$: أي الحالة (s) ، وتمثل بدائرة.
- عندما تكون $(n=2)$ ، تكون $(l = 0,1)$: أي الحالة (s, p) ، وتمثل بدائرة وإهليج.
- عندما تكون $(n=3)$ ، تكون $(l = 0,1,2)$: أي الحالة (s, p, d) ، وتمثل بدائرة وإهليجين.

مثال (٧):

استخدم معادلة الطاقة لاشتقاق معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين.

الحل:

الطاقة الكلية لذرة الهيدروجين هي:

$$E = (P^2/2m) + V(x,y,z)$$

$$= (1/2m)(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + V(x,y,z)$$

للحصول على معادلة شرودنجر، نستخدم المؤثرات التالية للتعويض بالمعادلة:

$$P_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, P_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, P_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}, E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\therefore i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$$

بالتأثير على طرفي المعادلة بالدالة الموجية $\Psi(x, y, z, t)$:

$$\therefore -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(x, y, z, t)$$

3

الباب الثالث

الكيمياء النووية والإشعاعية

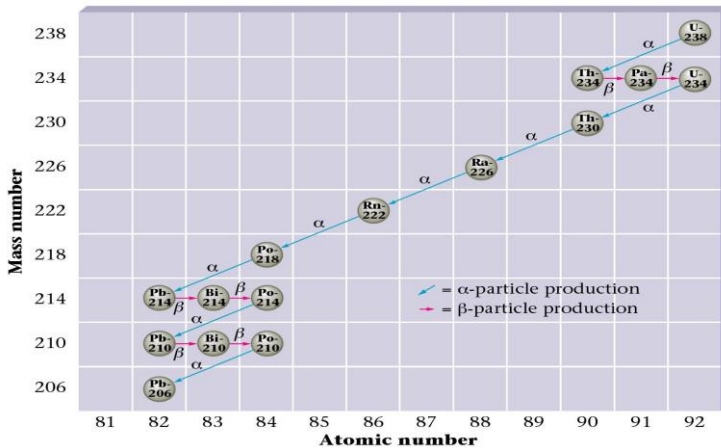
Nuclear and radiochemistry

مقدمة:

تعتبر ظاهرة الإشعاع أو التحلل الإشعاعي للعناصر من أهم الظواهر الكونية التي عرفها الإنسان واستفاد من تطبيقاتها. وكان أول من لاحظ هذه الظاهرة العالم رونتنجن، مكتشف الأشعة السينية، عام ١٨٩٥م، ثم تلاه العالم هنري بـكرل الذي أدرك أن عنصر اليورانيوم (ومركباته) يقوم تلقائياً بإرسال حزم من الأشعة غير المرئية تشبه في مفعولها الأشعة السينية. وبعد ذلك اكتشفت السيدة ماري كوري وزوجها ببيير أن لعنصر الثوريوم الخاصية نفسها.. واقترحت تسميتها (خاصية الإشعاع)، وتسمية العناصر التي لها هذه الخاصية باسم العناصر المشعة. وقبل نهاية عام ١٨٩٨م نجح الزوجان كوري في اكتشاف وفصل عنصر الراديوم المشع، ثم فصل غيره من العناصر المشعة، كما قام بـكرل بفصل عنصر الأكتينيوم (Actinium).

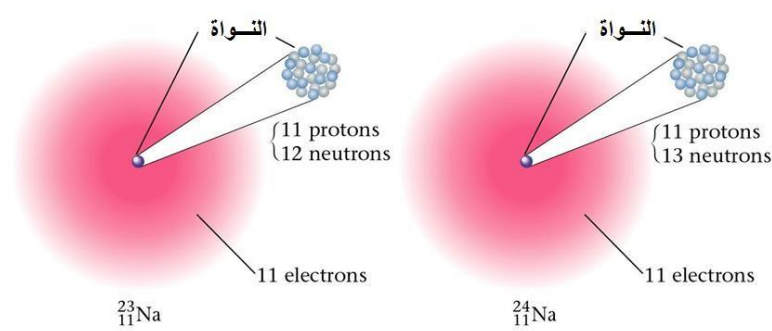
النشاط الإشعاعي:

تواصلت البحوث واكتشف الكثير من النويات المشعة، معظمها قصير العمر، وينتج عن تحلل عناصر مشعة أخرى، أو عن تفاعلات نووية مختلفة، وصار معلوماً أن العناصر الثقيلة التي يزيد عددها الذري عن ٨٢ هي عناصر مشعة. والعناصر المشعة تلك تقسم إلى ٣ مجموعات؛ (تسمى سلاسل الانحلال الإشعاعي)، هي: سلسلة اليورانيوم (الموضحة بالشكل)، وسلسلة الثوريوم، وسلسلة الأكتينيوم.. وهناك عنصر خفيف يتميز أيضاً بخاصية الإشعاع وهو التكنيشيوم ^{43}Te .



وفي عام ١٩٠٢ تمكن العالمان رذرفورد وسودي من تفسير ظاهرة الانحلال الإشعاعي (Radioactive Decay) على أساس أنها ناتجة من عملية التحلل الذري (Atomic Disintegration)، حيث تتعرض العناصر المشعة مثل اليورانيوم والثوريوم إلى تحلل ذري تلقائي بطيء بمعدلات ثابتة لا تتأثر بالظروف المحيطة، منتجة في النهاية الرصاص والهليوم. ولما كانت معدلات التحلل هذه بطيئة جداً، فقد اتفق العلماء على التعبير عنها بفترة عمر النصف (أي بالمدة اللازمة لكي تفقد كمية معينة من العنصر المشع نصفها؛ متحولة إلى عناصر أخرى، وتتبقى له نصف شدته الإشعاعية الأولية).

وقد تم التعرف على النظائر المشعة، وهي الذرات التي تحتوي نواة كل منها على نفس عدد البروتونات، أي التي لها نفس العدد الذري، ولكنها تختلف في عدد النيوترونات (انظر الشكل).



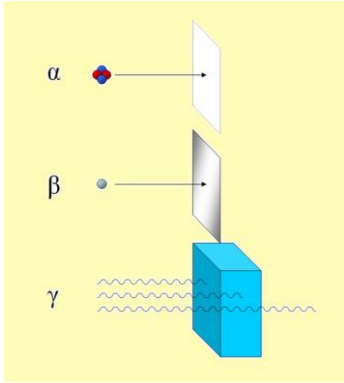
هذه العناصر يمكن أن تكون سلسلة من النظائر التي لها نفس الصفات الكيميائية ولكنها تختلف في رقم الكتلة الخاص بها، فمثلاً عنصر الأكسجين له ثلاثة نظائر معروفة هي ($^{16}_8\text{O}$ ، $^{17}_8\text{O}$ ، $^{18}_8\text{O}$).

تترابط البروتونات والنيوترونات في نواة

الذرة مع بعضها البعض بقوى تماسك هائلة، ولذلك فإن انشطار النواة يؤدي إلى انطلاق طاقة مهولة. عندما تزدحم النواة بأعداد من البروتونات والنيوترونات تكفي للوصول بقوى الترابط بينها إلى أقصى حد يمكنها من البقاء متماسكة، فإن الذبذبات العادية في داخل النواة قد تتعدى حدود ذلك الترابط؛ فتتطاير أجزاء من النواة بصورة تلقائية، وهذا ما يعرف بظاهرة الإشعاع أو التحلل الإشعاعي. عند حدوث التحلل الإشعاعي التلقائي للنواة فإن الجسيمات المنطلقة غالباً ما تتكون من اثنين من النيوترونات واثنين من البروتونات (أي جسيم ألفا)، وبفقد هذا الجسيم تُترك النواة عادة في حالة من عدم الاستقرار، مما يؤدي إلى انطلاق أشعة جاما، أو جسيمات بيتا، وغير ذلك من نواتج التحلل الإشعاعي. ويقصد بالإشعاع الذري تلك الجسيمات والأشعة الكهرومغناطيسية (أشعة جاما)، التي تنطلق تلقائياً من نواة الذرة، وهي جسيمات وأشعة لها القدرة على التأثير على الذرات التي تتكون منها المادة ومن ضمنها الذرات المكونة لجسم الإنسان وأجسام الكائنات الحية، وأخطارها على صحة الإنسان والحيوان والنبات معروفة جيداً.

إن كل تفكك يصاحبه انطلاق طاقة، تنتقل على هيئة إشعاع. ومن المعروف أن انبعاث جسيم مكون من ٢ بروتون و ٢ نيوترون، كما يحدث لليورانيوم-٢٣٨، هو انبعاث لجسيمات ألفا، كما أن انبعاث إلكترون، كما يحدث للثوريوم-٢٣٤، هو انبعاث لجسيمات بيتا. وكثيراً ما يحدث أن تكون النويدات غير المستقرة على درجة عالية من الإثارة، فيكون انبعاث الجسيمات منها غير كاف لتهدئتها.. فتنبعث منها طاقة إضافية على هيئة أشعة (جاما). وكما يحدث في حالة الأشعة السينية، فإن أشعة جاما لا تتضمن انبعاث جسيمات.

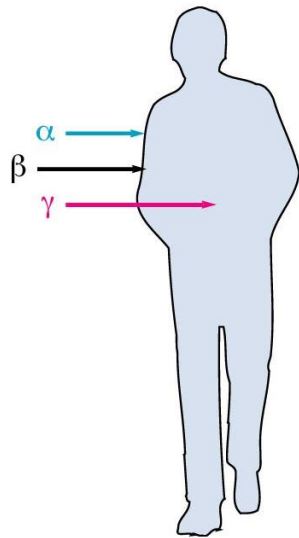
ويسمى مجمل عملية التحول بـ "النشاط الإشعاعي"، وتسمى النويدات غير المستقرة؛ "نويدات مشعة". وبينما تكون جميع النويدات المشعة غير مستقرة فإن عدم الاستقرار يتفاوت بدرجة كبيرة، وعلى سبيل المثال فإن عنصر البروتكتينيوم- ٢٣٤ لا يستطيع الصبر على تحويل نفسه، بينما يأخذ اليورانيوم- ٢٣٨ ما يشاء من الوقت لإجراء هذه العملية.. فنصف الكمية من البروتكتينيوم- ٢٣٤ قادر على التحول في حوالي دقيقة واحدة، بينما تستغرق نصف الكمية من اليورانيوم- ٢٣٨ أربعة مليارات ونصف المليار من السنين ليتحول إلى الثوريوم- ٢٣٤. وتعرف الفترة التي تستغرقها نصف كمية أي عنصر ليتفكك باسم (فترة عمر النصف $t_{1/2}$)، وتستمر العملية بلا توقف. وبعد مرور فترة واحدة من عمر النصف، فإن ذرة من أصل ١٠٠ ذرة من العنصر تبقى دون تفكك، وخلال الفترة التالية من عمر النصف، تبقى ٢٥ ذرة من الذرات المتبقية، وهكذا يحدث التفكك. وعادة يسمى عدد التحولات التي تحدث في الثانية الواحدة في كمية ما من مادة مشعة بـ "نشاط" هذه المادة. ويقاس النشاط بوحدات قياس تسمى البكريل، تخليداً للعالم الذي اكتشف الظاهرة، والبكريل الواحد يساوي تحولاً واحداً في الثانية.



تنبعث الأشكال المختلفة من الإشعاعات بقيم مختلفة من الطاقة، وتختلف في قوة نفاذها وفي مدى تأثيرها على الأجسام الحية.. فجسيمات ألفا (مثلاً)، بحملها الثقيل من النيوترونات والبروتونات، يمكن إيقافها بواسطة ورقة عادية، وتستطيع بالكاد أن تنفذ خلال الطبقة السطحية الميتة من الجلد. ولذلك فإن هذه

الجسيمات لا تمثل خطورة إلا إذا دخلت المواد التي تنبعث منها إلى داخل الجسم عن طريق الطعام والشراب أو التنفس أو الجروح.. وفي هذه الحالة فإنها تكون ضارة بدرجة خطيرة. أما جسيمات بيتا فهي أكثر نفاذية، وتستطيع اختراق سُمك قدره ١-٢ سم من الأنسجة الحية. ولكن أشعة جاما- التي تنتقل بسرعة الضوء- فهي نفاذة بدرجة عالية جداً، ويمكنها النفاذ خلال مادة صلبة كثيفة مثل الخرسانة.

لماذا يحدث ضرر أو تلف للأنسجة الحية من الإشعاع؟



إن الطاقة التي يحملها الإشعاع هي التي تُحدث هذا التلف. وتسمى كمية الطاقة التي تودع بالنسيج الحي (الجرعة الممتصة). ويمكن أن تأتي الجرعة من نويدة مشعة أو من عدد من النويدات، سواء كانت هذه النويدات خارج الجسم، أو داخله (في حالة استنشاقها مع الهواء أو ابتلاعها مع الطعام أو الشراب). ويعبر عن الجرعات بطرق مختلفة تعتمد على حجم الجزء المتعرض من الجسم ونوعيته، كما تعتمد أيضاً على ما إذا كان المتعرض فرداً واحداً أو عدة أفراد، بالإضافة إلى زمن التعرض. وتسمى كمية الطاقة الإشعاعية التي يمتصها كيلو جرام واحد من النسيج باسم الجرعة الممتصة، وتقاس بوحدة الجراي (Gray). ولكن هذه الجرعة

لا تبين الأضرار بالتفصيل، لأن الجرعة نفسها من جسيمات ألفا تسبب تلفاً أكبر بكثير مما تحدثه الجرعة

المساوية لها من جسيمات بيتا أو إشعاع جاما. ولذلك فينبغي أن تكون الجرعات موزونة بالنسبة لقدرتها على إحداث التلف، مع تحميل جسيمات ألفا وزناً يعادل ٢٠ ضعفاً بالنسبة للجسيمات والإشعاعات الأخرى. وتعرف الجرعة الموزونة باسم (الجرعة المكافئة)، وتقاس بوحدة السيفرت (Sievert). وهناك أيضاً أمور هامة أخرى يجب أن تؤخذ في الاعتبار.. فبعض أجزاء الجسم تكون أكثر حساسية للإشعاع مقارنة بأجزاء أخرى. إذ إن هناك أعضاء بالجسم أكثر حساسية للإشعاع من أعضاء أخرى.. فالأجهزة التناسلية مثلاً لها اعتبار خاص بسبب مخاطر الضرر الوراثي. لذا فقد أعطيت الأجزاء المختلفة من الجسم نسباً وزنية، وبمجرد وضع هذه النسب الوزنية في الاعتبار فإن الجرعة المكافئة تصبح (الجرعة الفعالة)، ويعبر عنها أيضاً بوحدات السيفرت.

الوحدات والجرعات:

- البكريل: وحدة قياس النشاط الإشعاعي. والبكريل الواحد عبارة عن تفكك نويدة واحدة في الثانية لأي من النويدات.
- الجراي: وحدة قياس الجرعة الممتصة. والجراي الواحد يعبر عن امتصاص طاقة مقدارها جول واحد/ كيلو جرام.
- السيفرت: هو وحدة قياس كل من الجرعة المكافئة والجرعة الفعالة. والسيفرت الواحد يعادل جول واحد/ كيلو جرام.
- الجرعة الممتصة: كمية الطاقة التي تودعها الإشعاعات المؤينة في وحدة الكتلة من مادة مثل النسيج البشري.
- الجرعة المكافئة: الجرعة الممتصة الموزونة بالنسبة لقدرة الإشعاعات المختلفة على إحداث التلف.
- الجرعة الفعالة: هي الجرعة المكافئة الموزونة بالنسبة لقابلية الأعضاء والأنسجة المختلفة للتلف في الشخص الواحد.

الإشعاعات المؤينة:

الإشعاع المؤين هو ذلك الانبعاث النووي القادر على إثارة أو إحداث تأين لذرات أو جزيئات مادة أثناء تفاعله معها. وتنحل نويات الذرات غير المستقرة تلقائياً، وينتج الإشعاع عن هذا الانحلال، ولا يتوقف الانبعاث الإشعاعي إلى أن يتم انحلال جميع النويات. ونستطيع القول إن الانحلال النووي يولد إشعاعاً يتكون من جسيمات ألفا، وجسيمات بيتا، وأشعة جاما، والنيوترونات.

أنواع الإشعاعات المؤينة:

- الموجات الكهرومغناطيسية: مثل الأشعة السينية (x) وأشعة جاما (γ).
- الجسيمات المشحونة عالية الطاقة: وهي نوعان:
أ- الجسيمات المشحونة الثقيلة: مثل أنوية نظائر الهيدروجين والهيليوم.
ب- الجسيمات المشحونة الخفيفة: مثل الإلكترونات، جسيمات بيتا.
- الجسيمات المتعادلة كهربياً: مثل النيوترونات.

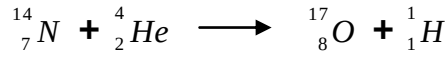
التأين Ionization:

تعرف عملية التأين بأنها عملية تحويل الذرة المستقرة إلى أيون موجب وإلكترون؛ أو (زوج أيوني). وتكون الذرة مستقرة عندما تكون في أقل مستوى طاقة وتصبح غير مستقرة عندما تكتسب طاقة، أي تصبح "مثارة" وتكون في مستوى طاقة أعلى من مستوى الطاقة للذرة المستقرة. وتحصل الذرة على الطاقة الزائدة نتيجة امتصاص فوتونات أو جسيمات. عند امتصاص طاقة زائدة؛ تعيد الذرة تركيب إلكتروناتها بالمدارات حولها، وفي خلال فترة زمنية قصيرة جداً (جزء من مليون من الثانية)، تعود الإلكترونات إلى المدار الأصلي مع إطلاق موجات كهرومغناطيسية (فوتونات).

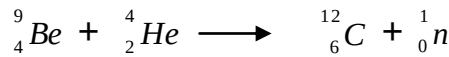
من المعروف أن شحنة الذرة تكون متعادلة، نظراً لوجود إلكترونات سالبة تدور حول النواة، وبروتونات موجبة داخلها، وهما متساويان. وعند اكتساب الذرة لطاقة فوتونات أو جسيمات تزيد عن الطاقة اللازمة للإثارة وكافية لفك الارتباط بين الإلكترون والنواة (قوة الربط)، تغادر هذه الإلكترونات الذرة تماماً، وتصبح الذرة غير متعادلة كهربائياً، وتتحول إلى أيون موجب.

أنواع الإشعاع:**جسيمات ألفا (α - Particles):**

هذه الجسيمات ما هي إلا أنوية ذرات الهليوم ${}^4_2\text{He}$ ، التي تحتوي كل منها على ٢ بروتون و ٢ نيترون، أي أنها تحمل شحنتين موجبتين. وإذا ما تم قذفها خارج ذرة العنصر ينخفض وزنه الذري بمقدار أربع وحدات وعدده الذري بمقدار وحدتين؛ ويتحول بالتالي إلى عنصر جديد. وقد أمكن التحقق من وجود البروتون في ذرات العناصر المختلفة باستخدام دقيقة ألفا، كما يوضح التفاعل:



كما تُبين المعادلة؛ فعند قذف ذرة النتروجين بجسيم ألفا، يتحرر بروتون وتتكون نواة ذرة أخرى هي الأكسجين. كما تم أيضاً التحقق من وجود النيترون بقذف ذرة البيريليوم بجسيم ألفا كالآتي:

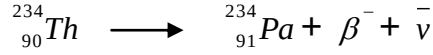


تنتقل هذه الجسيمات نتيجة الانحلال الإشعاعي للنويدات المشعة التي تكون قيمة عددها الكتلي أكثر من ٢٠٨، أي أثقل النويدات بالجدول الدوري للعناصر، بالإضافة إلى نويدات أخرى قليلة أخف من ذلك. ومن أمثلة مشعات ألفا الموجودة طبيعياً اليورانيوم والثوريوم والراديوم والبولونيوم. وهناك بعض النويدات المشعة الصناعية التي تطلق جسيمات ألفا مثل البلوتونيوم والأمريسيوم.

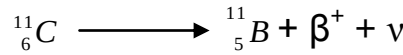
إن مدى جسيمات ألفا المنبعثة من العناصر الثقيلة يكون بضعة سنتيمترات في الهواء أو بضعة ملليمترات للسنتيمتر المربع في المواد الصلبة. ويصاحب انبعاث جسيمات ألفا في بعض الأحيان انبعاث أشعة جاما حيث تتبعث خلال فترة قصيرة جداً (١٠^{-١٢} ثانية)، من انبعاث جسيمات ألفا، ولكن في بعض الحالات فإن النوييدة الوليدة (daughter) تستطيع أن تبقى نشطة لفترات زمنية طويلة جداً تبلغ عدة سنوات، وتدعى النويدات الوليدة في هذه الحالة مُشاكِلات (Isomers)، وعندما يتم إطلاق الطاقة أخيراً على شكل أشعة جاما فإن هذه العملية تسمى التحول التشاكلي (التماثلي) (Isomeric transformation).

جسيمات بيتا (β - Particles):

وهي أيضا جُسيمات؛ عبارة عن فيض من الإلكترونات لها شحنة سالبة وكتلة صغيرة جداً (مقارنة بجسيمات ألفا)، وسرعتها تساوي سرعة الضوء (3×10^8 m/s). عند انطلاق جسيمات بيتا من نواة ذرة عنصر لا يتغير وزنه الذري، ولكن يتغير عدده الذري بزيادة وحدة واحدة نتيجة لتحول نيترون إلى بروتون؛ يضاف إلى العدد الذري، ويتحرر إلكترون من النواة، وتتكون نواة جديدة لعنصر آخر:



يعقب بزوغ هذا الجُسيم ظهور جُسيمات صغيرة جداً تعرف بالنيُترينو المضاد ($\bar{\nu}$ Antineutrino). وهناك جسيم آخر (يشبه جسيم β في الكتلة لكنه يختلف عنه في الشحنة) يمكن أن يصدر من نواة الذرة ويسمى البوزيترون (Positron) ورمزه β^{+} . عند انبعاث البوزيترون من نواة ذرة عنصر لا يتغير وزنه الذري وينخفض عدده الذري بمقدار ١ (واحد)، ويتبعه ظهور جسيمات صغيرة جداً تعرف بالنيُترينو (Neutrino)، وكمثال على ذلك تحول نظير الكربون-١١ إلى نظير البورون-١١:



هذه الجسيمات تستطيع قطع مسافات أكبر من المسافات المقطوعة من قبل جسيمات ألفا لأن جسيمات بيتا (الإلكترونات) لها كتلة صغيرة جداً. ويعتمد مدى جسيمات بيتا على الطاقة الابتدائية وعلى كثافة الإلكترونات في المادة الممتصة. وتنتقل جسيمات بيتا من أنوية الذرات نتيجة الطاقة المتحررة من أنشطة الانحلال الإشعاعي عند تحول النيترون إلى بروتون وإلكترون، ومن الناحية النظرية فإنه يستحيل أن تتواجد جسيمات بيتا في النواة، ولهذا اقترح أنها تخلق في لحظة الانحلال عن طريق تحويل نيترون إلى بروتون، وإلكترون سالب، أو بتحويل البروتون إلى نيترون، وإلكترون موجب (بوزيترون Positron). ويمكن أن تصل قيمة طاقة جسيمات بيتا إلى الطاقة القصوى التي تتوافر نتيجة الانحلال، ويجري حمل فرق الطاقة بين هذه القيمة القصوى وبين الطاقة الحقيقية لجسيمة بيتا بواسطة جسيمة أخرى هي النيترينو (Neutrino).

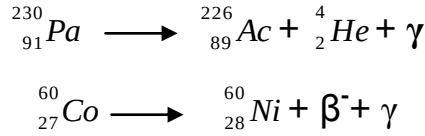
النيترونات (Neutrons):

تعد النيترونات من المكونات الأساسية للنواة بالإضافة إلى البروتونات، وتكاد تكون مشابهة للبروتونات كتلةً وحجمًا، ولكنها لا تحمل شحنة، ويمثل مجموع عدد النيترونات والبروتونات العدد المميز لأي نويدة ويعرف برقم الكتلة. وهناك عدد محدود من المصادر التي تطلق النيترونات في الطبيعة.. فالنواة المشعة طبيعيًا والتي تكون غير مستقرة بسبب زيادة عدد النيترونات عن عدد البروتونات تقوم بتغيير هذه النسبة عن طريق تحويل نيترون إلى بروتون ضمن النواة، مع إطلاق جسيمة بيتا بدلاً من إطلاق نيترون. ويمكن توليد النويدات المشعة التي تستطيع أن تطلق نيترونات صُنعيًا، ولكنها جميعًا (عدا واحدة) لها أنصاف أعمار قصيرة جداً لا تجعلها مفيدة. أما النويدة الوحيدة المطلقة للنيترونات ويمكن استخدامها عمليًا فهي الكاليفورنيوم-٢٥٢.. إذ يبلغ عمر النصف له ٢,٦٥ سنة، وهو يطلق جسيمة ألفا مصحوبة بعدد قليل من النيترونات، ويبلغ متوسط عدد النيترونات المنبعثة لكل انشطار لنظير الكاليفورنيوم-٢٥٢؛ يبلغ ٣,٧٦. وإلى جانب انشطار الكاليفورنيوم فإن

الطريقة الوحيدة لإنتاج مصادر النيوترونات هي التفاعلات النووية (Nuclear reactions) كما أن هناك بعض الآلات القوية التي تولد النيوترونات وتسمى مولدات النيوترونات (Neutron generators) .

أشعة جاما (γ-Rays):

تختلف هذه الأشعة عن جسيمات ألفا وبيتا في أنها عبارة عن موجات كهرومغناطيسية، وهي متعادلة الشحنة، لذا لا تتأثر بأي من المجالين الكهربائي أو المغناطيسي. وهي تشبه الأشعة السينية في كثير من خواصها، إلا أن طاقتها أعلى بسبب قصر طول موجتها. ولا يطرأ أي تغيير على بنية ذرة العنصر عند انطلاق أشعة جاما منها، لأن الذرة لا تفقد شيئاً من مكوناتها، كما يوضح المثالان الآتيان:

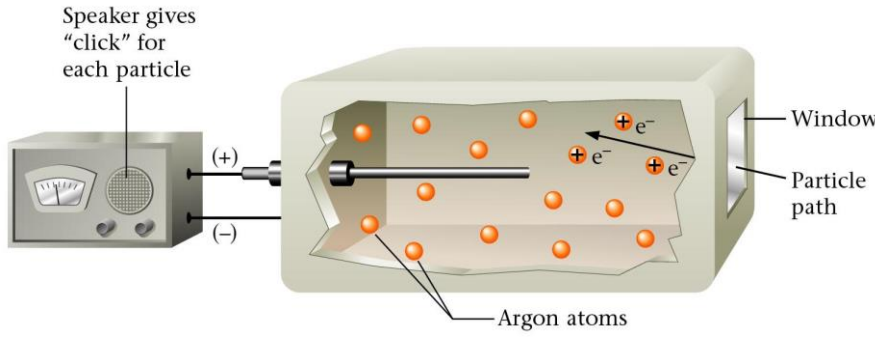


وتنبعث أشعة جاما من الأنوية المشعة على هيئة حزم من الطاقة تسمى فوتونات (photons). وتنطلق أشعة جاما بكل طاقتها بسرعة الضوء.. ويمكن أن تفقد الطاقة خلال الالتقاء العارض الذي ينتج عنه قذف الإلكترونات من النواة، وهي قد تفقد كل طاقتها أو جزء منها خلال الالتقاء، وإذا ما فقد جزء من الطاقة فإن الباقي يستمر بالسير خلال الفضاء بسرعة الضوء على هيئة فوتونات ذات طاقة أقل، وكلما زادت طاقة فوتونات جاما كلما زادت طاقة الإلكترونات المتحررة. والإلكترونات التي تنتقل إليها الطاقة من فوتونات جاما هي التي تولد التلف في الوسط الذي تمر به (بسبب تأيّن وإثارة الذرات)، فعند تحرر الإلكترون بواسطة الفوتون؛ فإن الأثر الذي يلي ذلك يعتمد على خواص الإلكترون وليس على فوتون جاما الذي يحرره. ومن مصادر أشعة جاما الطبيعية: الشمس والمواد المشعة مثل الراديوم، ومن مصادرها الصّناعية؛ النظائر المشعة: كوبالت-٦٠، سيزيوم-١٣٧، يود-١٣١. وتختلف أشعة جاما عن الأشعة السينية في كونها تصدر عن النواة، بينما تصدر الأشعة السينية عن إعادة ترتيب الإلكترونات خارج النواة.

الأشعة السينية: (X-rays):

عبارة عن موجات كهرومغناطيسية، تختلف عن موجة الضوء المرئي في طول الموجة فقط، إذ أن ذبذبة أي أشعة سينية تكون أعلى من ذبذبة الضوء المرئي، وبالتالي فإن الطاقة التي تحملها تكون أكبر من تلك التي يحملها أي ضوء مرئي. تنتج الأشعة السينية من انتقال إلكترون مداري ذو طاقة عالية إلى مدار ذي طاقة أقل، وبذلك تختلف عن أشعة جاما التي تنتج من التفاعلات النووية في النواة. ويمكن الحصول على الأشعة السينية باستخدام أنبوب توليد الأشعة السينية، أو المعجلات الخطية، أو المعجلات الدائرية. ومثل أشعة جاما، يزداد امتصاص الأشعة السينية عند مرورها بالمواد الثقيلة مثل الرصاص. ويلاحظ أن مسار الأشعة السينية لا ينكسر عملياً عند مروره من مادة إلى أخرى كما هو الحال بالنسبة للضوء المرئي. كما أن طول موجة الأشعة السينية أقصر بكثير من طول موجة أي أشعة مرئية. ويوجد تشابه من حيث الطبيعة، بين الضوء وبين الأشعة السينية، والفارق بينهما هو طول الموجة.

الكشف عن الأشعة المؤينة:



تتفاعل الأشعة المؤينة بجميع أنواعها مع المادة في جميع صورها الغازية، السائلة أو الصلبة وينتج عن هذا التفاعل تغيرات كيميائية أو تأين

وإثارة لذرات المادة الممتصة للأشعة المؤينة. وتعتمد فكرة أجهزة عد ورصد النشاط الإشعاعي على قياس كمية التأثيرات الناتجة من تفاعل الأشعة المؤينة والمادة، إلا أن أكثر هذه التأثيرات استخداماً في الكشف الإشعاعي هي قياس التأين الذي يحدث للغازات، والإثارة التي تحدث للإلكترونات المدارية في ذرات المواد الصلبة أو السائلة، وكذلك قياس بعض التغيرات الكيميائية المحددة التي تحدث في بعض المستحلبات الحساسة. وعلى سبيل المثال فإنه يمكن الكشف عن الأشعة المؤينة عن طريق تأثيرها على مستحلبات التصوير (بروميد الفضة) وتحويلها إلى الفضة الفلزية سوداء اللون كما في حالة كشافات الإشعاع باستخدام الأفلام الحساسة. أما في غرفة التأين وعداد (جيجر- مللر) وكشاف النيوترون؛ فإنه يتم الكشف عن الأشعة المؤينة عن طريق ما تحدثه من تأين للغازات وإنتاج أيونات، سواء بصورة مباشرة أو غير مباشرة، يتم تجميعها على قطب كهربائي مشحون. وفي عدادات الوميض السائلة أو الصلبة فإن أساس الكشف الإشعاعي يعتمد على إطلاق فوتونات ذات طول موجي يقع في المدى ما بين اللون الأزرق والفوق بنفسجي. أما في الكشافات نصف الموصلة فإنها تعتمد على بلورات يتغير توصيلها للكهرباء عند امتصاصها للأشعة المؤينة.

الآثار البيولوجية للإشعاع:

يُطلق مصطلح الإشعاعات المؤينة على جميع الإشعاعات النووية كالجسيمات المشحونة الثقيلة والإلكترونات والإشعاعات الكهرومغناطيسية (الأشعة السينية وأشعة جاما) والنيوترونات وغيرها. فالجسيمات المشحونة الثقيلة والإلكترونات تقوم بإحداث تأين للمادة مباشرة عند المرور فيها. وبالنسبة لأشعة جاما، فإن طاقتها تنتقل إلى إلكترونات المادة ثم تقوم هذه الإلكترونات الثانوية بإحداث التأين، أما بالنسبة للنيوترونات فتنتقل طاقتها إلى المادة إما عن طريق التشتت وإما عن طريق امتصاص النيوترونات (خاصة الحرارية). وحيث أن جميع أجسام الكائنات الحية تحتوي على نسبة عالية جداً من الهيدروجين فإن طاقة النيوترونات تنتقل إلى أنوية الهيدروجين (البروتونات)، ثم تقوم هذه الأخيرة بإحداث التأين في الجسم. أما النيوترونات التي تمتص في ذرات الجسم فتؤدي بدورها إلى تكوين أنوية جديدة وانطلاق أشعة جاما، التي تؤدي بدورها إلى تأيين ذرات الجسم.

وسواء كانت الإشعاعات المؤينة صادرة عن مصدر خارجي أو عن تلوث داخلي للجسم بالمواد المشعة، فإنها تؤدي إلى آثار بيولوجية في جسم الكائن الحي يمكن أن تظهر فيما بعد على هيئة أعراض سريرية (Clinical symptoms).. وتعتمد خطورة هذه الأعراض والفترة الزمنية لظهورها على كمية الإشعاعات

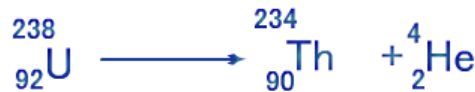
الممتصة وعلى معدل امتصاصها. وتنقسم الآثار البيولوجية للإشعاع في الكائنات الحية إلى نوعين؛ الأول يعرف بالآثار الذاتية، وهي الآثار الناتجة في الكائن الحي نفسه الذي يتعرض للإشعاع.. والثاني يعرف بالآثار الوراثية، وهي الآثار الناتجة في ذرية الكائن الحي نتيجة للتلف الإشعاعي لأعضائه التناسلية. وتعتمد شدة الآثار البيولوجية للإشعاع على عوامل مختلفة مثل: نوع الإشعاع، الجرعة الكلية، طريقة ومعدل التشعيع، وحساسية الكائن الحي للإشعاع. ويصاب الشخص الذي يتعرض لجرعة عالية من الإشعاعات المؤينة بالمرض الإشعاعي، وأهم أعراضه الشعور بالقيء والغثيان، وتبدأ أعراض هذا المرض في الظهور بعد ساعات قليلة من التعرض للإشعاعات. وقد تقصر مدة ظهور الأعراض أو تطول بناء على قيمة الجرعة الممتصة من الإشعاع.. فإذا كانت الجرعة الممتصة خلال فترة زمنية قصيرة (عدة ساعات مثلاً) في حدود جراي واحد، فإن الأعراض يمكن أن تظهر خلال ساعات قليلة. وتؤدي الإصابة بالمرض الإشعاعي إلى إتلاف عدد كبير من الخلايا المبطنة للجدار المعوي، وهو ما يؤدي إلى الإحساس بالقيء والغثيان. ويزداد احتمال الوفاة المبكرة بهذا المرض كلما زادت الجرعة الممتصة، فإذا كانت الجرعة في حدود ٢ جراي فإنه يمكن أن تحدث الوفاة خلال فترة تتراوح بين أسبوع وأسابيع.

التفاعلات النووية Nuclear reactions:

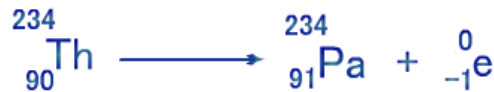
توجد أربعة أنواع من التفاعلات النووية:

(١) التحلل النووي التلقائي Radioactive decomposition:

هو تفاعل أو تحلل تلقائي، يحدث للذرات غير المستقرة. عند حدوث التحلل التلقائي للنواة فإن الجسيمات المنطلقة غالباً ما تتكون من نيترونين وبروتونين (أي جسيم ألفا)، وبفقد هذا الجسيم تُترك النواة في حالة من عدم الاستقرار، مما يؤدي إلى انطلاق أشعة جاما، أو جسيمات بيتا، وغير ذلك من نواتج التحلل الإشعاعي.. فمثلاً يتحول نظير اليورانيوم-٢٣٨ تلقائياً إلى نظير الثوريوم-٢٣٤ وينطلق جسيم ألفا:



وهناك تفاعلات تلقائية تطلق جسيمات بيتا، مثل تحول نظير الثوريوم-٢٣٤ تلقائياً إلى نظير البروتكتينيوم-٢٣٤:



(٢) التفاعل النووي (الصُّنْعي) Nuclear reaction:

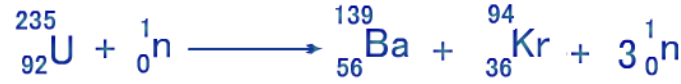
في هذا التفاعل؛ تستخدم الجسيمات النووية مثل جسيمات ألفا "كقذائف" تسلط على أنوية ذرات غير مستقرة فتحولها إلى أنوية أكثر استقراراً مطلقة بروتون أو نيوترون. ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات قذف ذرات البريليوم بجسيمات ألفا فينتج الكربون:



وقد تمكن العلماء من استخدام هذا النوع من التفاعلات النووية في تحضير عناصر ثقيلة من عناصر أخف منها.. مثل تحويل الألمنيوم- ٢٧ إلى نظير الفسفور- ٣٠:

**(٣) الانشطار النووي Nuclear fission:**

تمتلك النيوترونات قدرة عالية على اختراق أنوية العناصر (موجبة الشحنة) لأنها تتميز بأنها غير مشحونة، لذا فهي تستخدم كقذائف يمكن أن تصل إلى النواة بسهولة فتندمج معها أو تشطرها. وقد قام العلماء بتسليط النيوترونات على ذرات نظير اليورانيوم- ٢٣٥ واكتشفوا أن ذرة اليورانيوم تنشط إلى جزأين، وينتج عن ذلك أيضاً ثلاثة نيوترونات وكمية هائلة من الطاقة:



وباكتشاف ظاهرة الانشطار النووي استطاع الإنسان أن يطلق الطاقة التي أودعها الله تعالى داخل المادة.. إذ تبين أن الطاقة التي يمكن الحصول عليها من تحويل جرام واحد من المادة إلى طاقة، تكافئ الطاقة الناتجة عن ٥٠٠٠ طن من الفحم بالطرق التقليدية. وهكذا فإن انقسام ذرة واحدة من اليورانيوم يمكن أن ينتج من الطاقة ما يعادل أضعاف أضعاف التفاعل الكيميائي العادي. والسبب في ذلك أن التفاعل الانشطاري يؤدي إلى تكوين نواتج كتلتها أقل من كتلة الأنوية الداخلة في التفاعل.. ويتحول هذا الفرق في الكتلة إلى طاقة هائلة طبقاً لمعادلة أينشتاين:

$$\text{الطاقة} = \text{الكتلة} \times (\text{سرعة الضوء})^2$$

$$E = mc^2$$

ونظراً لأن سرعة الضوء كبيرة جداً (٣ × ١٠^٨ م/ث) فإن أقل قدر من الكتلة ينتج كمية هائلة من الطاقة إذا ما تحولت المادة إلى طاقة.

وقد اكتشفت ظاهرة الانشطار عام ١٩٣٤ في معمل العالم الإيطالي "فيرمي" ولكنها لم تُفهم جيدا إلا بعد مرور ٤ سنوات عندما لاحظ كيميائيان ألمانيان أن قذف عنصر اليورانيوم بالنيوترونات قد أدى إلى تكون عناصر أخف (باريوم، لثانوم، سريوم).. وقد أدركا أن هذا لا يحدث إلا بانقسام النواة، وهو ما يعرف بالانشطار النووي. وبعد هذا الاكتشاف تم استنتاج شيئين مثيرين: أولهما أن التفاعل الانشطاري يطلق كمية هائلة من الطاقة، وثانيهما أن كل تفاعل ينتج أكثر من نيوترون.. مما يعني أن التفاعلات الانشطارية يمكن أن تستمر، فيما يعرف بالتفاعل المتسلسل. وهكذا، ومع انطلاق الحرب العالمية الثانية، أصبح مفهوما إمكانية إحداث تفاعل انشطاري لكتلة من عنصر اليورانيوم.. وهو تفاعل لحظي سريع ينتج طاقة مدمرة يمكن استخدامها لتصنيع قنبلة نووية.

(٤) الاندماج النووي Nuclear fusion:

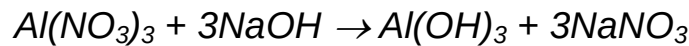
في هذا التفاعل يحدث اندماج بين نواتين خفيفتين لانتاج نواة أكبر.. مثل اندماج ذرات نظيري الهيدروجين؛ الديوتريوم والترييوم، فتنتج ذرات الهليوم وكمية هائلة من الطاقة:



وعلى الرغم من أن هذا التفاعل يعطي كمية هائلة من الطاقة، إلا أنه يحتاج إلى طاقة عالية جدا للتغلب على التنافر الشديد بين أنوية الذرات التي ستندمج، وهذه الطاقة لا تتوفر إلا من خلال تفاعل انشطار نووي. ويعتقد أن هذا التفاعل هو نفسه المسؤول عن الطاقة المنبعثة من الشمس.

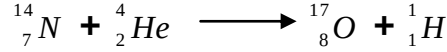
ما الفرق بين التفاعلات النووية والتفاعلات الكيميائية؟

تختلف التفاعلات النووية عن التفاعلات الكيميائية التقليدية اختلافا بيّنا.. ففي الأخيرة؛ يتضمن التفاعل الكيميائي تغيرا في توزيع إلكترونات المدار الأخير حول الذرة فقط، ولا يحدث أي تغير في نواتها أو في نوع العنصر. فعلى سبيل المثال: يحترق البنزين في الأكسجين، فتعيد ذرات الكربون والهيدروجين والأكسجين- المكونة للمتفاعلات- طريقة اتحادها مع بعضها لينتج ثاني أكسيد الكربون والماء، ولكن العناصر المشاركة في التفاعل لازالت كربون وهيدروجين وأكسجين (في النواتج). وعند تفاعل نترات الألمنيوم مع هيدروكسيد الصوديوم يترسب هيدروكسيد الألمنيوم:



ولكن أيونات الألمنيوم والصوديوم والهيدروكسيد والنترات تبقى هي نفسها. وما حدث هو أن الروابط بين الذرات أو الأيونات تغيرت، ولكن الذرات والأيونات لازالت هي نفسها، لم تتغير.

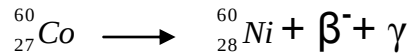
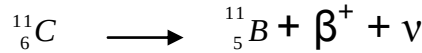
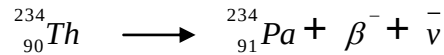
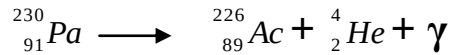
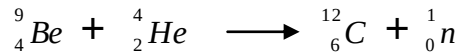
أما التفاعلات النووية، وكما يوضح اسمها، فهي تفاعلات وتغيرات تحدث داخل نواة الذرة.. ولذا فإن نواتج التفاعل النووي تكون مختلفة جذريا عن المتفاعلات، إذ تتغير العناصر نفسها؛ إلى عناصر مختلفة. فإذا نظرنا مثلا إلى أول تفاعل نووي، عندما تم قذف غاز النتروجين بجسيمات ألفا (${}^4_2\text{He}$)؛ اختفى النتروجين والهليوم، ونشأ عنصران مختلفان هما الأكسجين والهيدروجين:



وهناك أيضا التفاعل النووي التلقائي للكربون-١٤، الذي ينحل ببطء إلى نتروجين-١٤ وإلكترون:



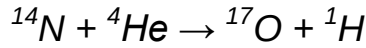
وكما يتبين من المعادلات، نجد أنها موزونة- كمتفاعلات ونواتج- من حيث العدد الذري (عدد البروتونات) ورقم الكتلة (مجموع عدد البروتونات والنيوترونات).. وفيما يلي أمثلة لبعض التفاعلات النووية المتنوعة التي تبين ماهية هذه التفاعلات:



وهناك فروق أخرى أساسية بين التفاعل النووي والتفاعل الكيميائي، نوجزها فيما يأتي:

- على عكس التفاعل الكيميائي؛ لا تتأثر سرعة التفاعل النووي بتغيير الضغط أو الحرارة، أو بإضافة عامل حفاز.
- التغير في الطاقة الذي يصاحب التفاعل النووي يكون أكبر بكثير جدا من ذلك الذي يصاحب التفاعل الكيميائي. فعلى سبيل المثال؛ عند تحويل جرام واحد من اليورانيوم-٢٣٥ إلى طاقة نحصل على ($8.2 \times 10^7 \text{ KJ}$)، بينما يؤدي حرق وزن مشابه (١ ج) من الميثان إلى انطلاق (56 KJ) فقط.
- النظائر المختلفة لأي عنصر كيميائي يكون لها السلوك نفسه في التفاعلات الكيميائية.. ولكنها تُظهر سلوكا مختلفا تماما- عن بعضها البعض- في التفاعلات النووية.
- في التفاعل النووي لعنصر ما؛ ليس هناك فرق بين الذرة في حالتها العنصرية وحالتها المركّبة.. لأن التفاعل يتم داخل النواة وليس خارجها.

وتعتمد الطاقة النووية أساسا على التفاعلات النووية، حيث تتفاعل نواة الذرة مع نواة أخرى أو جسيم نووي (مثل جسيم ألفا) خلال وقت قصير جدا (١٠-١٢ ثانية أو أقل) لتنتج نواة أخرى (أو أكثر)، بالإضافة إلى جسيم آخر غالبا. وقد اكتشفت التفاعلات النووية في عام ١٩١٩ بواسطة رزرفورد الذي نجح في تحقيق حلم الكيميائيين القدامى لقرون عديدة بتحويل عنصر إلى آخر.. من خلال أول تفاعل نووي، عندما قذف غاز النتروجين بجسيمات ألفا، كما أسلفنا:



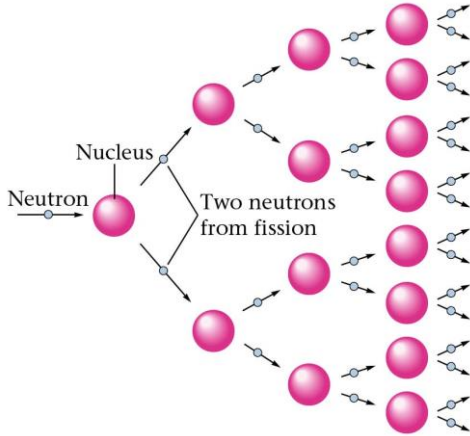
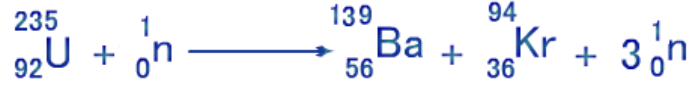
وباستخدام تشكيلة واسعة من الجسيمات كقذائف لإحداث تفاعلات نووية في الأنوية المختلفة نجح الكيميائيون في دراسة نواتج هذه التفاعلات المتنوعة، واستطاعوا تحضير عناصر صُنعية وإنتاج النظائر المشعة المستخدمة حاليا في تطبيقات شتى بالمجالات المختلفة.

وهكذا يتبين أن الطاقة النووية هي طاقة كامنة داخل نواة الذرة. ويمكن تحرير واستغلال هذه الطاقة عند انشطار (انقسام) نواة ذرة ثقيلة إلى ذرتي عنصرين آخرين يقل مجموع كتلتيهما عن كتلة الذرة الأصلية، فيتحول هذا الفرق في الكتلة إلى كمية هائلة من الطاقة. ومن أهم العناصر الانشطارية نظير اليورانيوم-٢٣٥ المستخدم كوقود في المفاعلات النووية. كما يمكن تحرير الطاقة النووية أيضا عن طريق اندماج (اتحاد) ذرتين لعنصرين خفيفين مثل نظيري الهيدروجين (الديوتريوم والتريتيوم) ليكونا ذرة عنصر آخر، مع تحول فرق الكتلة إلى طاقة.. كما يحدث في مفاعلات الاندماج النووي التي مازالت قيد البحث والتطوير لاستغلالها مستقبلا. وقد تمكن العلماء بجامعة شيكاغو الأمريكية (عام ١٩٤٢) من ترويض الذرة والحصول على تفاعل انشطاري مستمر يمكن التحكم فيه والاستفادة من الطاقة الهائلة الناجمة عنه. وقد تعرّف العالم كله على الطاقة النووية حينما قصفت الولايات المتحدة مدينتي هيروشيما وناجازاكي اليابانيتين بالقنابل الذرية لتضع نهاية مأساوية للحرب العالمية الثانية سنة ١٩٤٥.

وتعتبر **الكيمياء النووية** من أهم الأسس التي بني عليها نجاح الإنسان في إطلاق الطاقة النووية والاستفادة منها في توليد الكهرباء وتحلية مياه البحر، وتشخيص وعلاج الأمراض السرطانية وغيرها، واقتفاء الأثر والكشف عن الجريمة، وتعقيم الأدوات، وحفظ المواد الغذائية، ومقاومة الحشرات.. وغير ذلك من التطبيقات العلمية والطبية والصناعية والزراعية. فالكيمياء هي الأساس في الحصول على الوقود النووي الذي لولاه لما أمكن الوصول إلى الطاقة النووية.. والكيميائيون هم المسؤولون عن دورة الوقود النووي، ابتداء من استخلاص اليورانيوم وتنقيته، وانتهاء بمعالجة النفايات الناتجة وفصل المفيد من نواتج الانشطار لإعادة استخدامه كوقود، والسيطرة على باقي النفايات المشعة ومنع تسربها إلى البيئة، بالإضافة إلى إنتاج النظائر المشعة اللازمة للتطبيقات المختلفة.

التفاعل النووي المتسلسل Chain reaction:

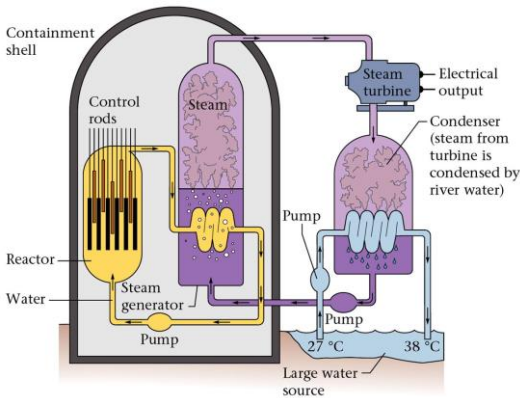
هو تفاعل انشطار نووي ينتج عنه عدد من النيوترونات لها القدرة على تكرار التفاعل. يتطلب التفاعل النووي المتسلسل نيوترون واحد لبدء تفاعل انشطار أنوية اليورانيوم (٢٣٥) فينشأ عن هذا التفاعل نواتي عنصرين جديدين، وينتج أيضاً ٢-٣ نيوترونات وكمية هائلة من الطاقة:



والشيء الهام أن كل نيوترون له القدرة على أن يكرر التفاعل السابق مع ذرة يورانيوم أخرى بشكل متسلسل مما يؤدي إلى أعداد هائلة من الانشطارات، إلى أن تنتشر جميع أنوية اليورانيوم أو أن تفقد النيوترونات القدرة على إحداث الانشطار. وقد استرعى هذا التفاعل اهتمام العسكريين وتمكنوا من خلاله من صنع القنبلة النووية، كما أن هذا التفاعل يستخدم للحصول على الطاقة الكهربائية في المحطات النووية.

المفاعلات النووية:

رغم أن قنبلتي هيروشيما وناجازاكي كانتا أول إعلان عملي عن الطاقة الهائلة للانشطار النووي، مما أفزع الناس وأورثهم الخوف والرعب من الطاقة النووية بسبب الاستخدام غير الإنساني في القتل والحرق والتدمير..



إلا أن العلم لم يتوقف عند هذا الاستخدام الإجرامي. فقد تبين أن التحكم في عدد النيوترونات الناتجة عن التفاعل الانشطاري بامتصاص بعضها وترك البعض الآخر لإحداث تفاعل متسلسل محكوم مع سحب الطاقة الناتجة في صورة حرارة عن طريق مبادل حراري (للاستفادة منها) يمكن أن يمنع الانفجار النووي، وهي فكرة المفاعل النووي.

وقد تم تشغيل أول مفاعل نووي في ٢ ديسمبر عام ١٩٤٢..

وتعددت بعد ذلك المفاعلات وتنوعت، منها ما أنشئ لأغراض بحثية، أو لإنتاج البلوتونيوم كوقود بديل لليورانيوم، أو لإنتاج الطاقة الكهربائية وتحلية مياه البحر. ويعتبر توافر الوقود النووي هو أهم شروط إنشاء المفاعلات النووية.. إذ لا يوجد من بين العناصر المتوافرة طبيعياً والقابلة للانشطار سوى عنصر اليورانيوم، وبالتحديد النظير نادر الوجود، وهو اليورانيوم-٢٣٥ الذي لا يشكل سوى ٠,٧١% فقط من اليورانيوم الموجود في الكرة الأرضية (أي ذرة واحدة من بين كل ١٤٠ ذرة يورانيوم)، والباقي (٩٩,٢٩%) عبارة عن نظير غير قابل للانشطار وهو اليورانيوم-٢٣٨.

فصل اليورانيوم-٢٣٥:

رغم ضآلة نسبة اليورانيوم-٢٣٥ فقد استطاع الكيميائيون المهرة فصله عن اليورانيوم-٢٣٨ بطرق غاية في الدقة والصعوبة؛ لأن فصل عنصر من عنصر آخر ربما يكون سهلاً، أما فصل عنصر "من نفسه" - حيث لا فرق بين النظيرين كيميائياً - فلا شك أنه عملية صعبة، لأن الفرق بينهما يقتصر على رقم الكتلة. ويتم هذا الفصل بتحويل اليورانيوم الطبيعي إلى سادس فلوريد اليورانيوم UF_6 الغازي.. ويترك هذا الغاز لينتشر خلال فتحات دقيقة فتتحرك جزيئات النظير ٢٣٥ (الأخف) بدرجة أسرع قليلاً من جزيئات النظير ٢٣٨ (الأثقل نسبياً)، وقد استخدمت هذه الطريقة بمعامل أوك ريدج أثناء الحرب العالمية الثانية، واستعمل اليورانيوم-٢٣٥ الناتج في تصنيع القنبلة النووية التي ألقيت على هيروشيما عام ١٩٤٥. وهناك طريقة أخرى للفصل باستخدام أجهزة الطرد المركزي فائقة السرعة. وبالطبع فإن هذا النظير النادر من اليورانيوم يستخدم كوقود في المفاعلات النووية بعد خلطه مع اليورانيوم الطبيعي لزيادة نسبته فيه، وهو ما يعرف بتخصيب اليورانيوم.

النظائر الانشطارية الصناعية:

نظراً لصعوبة الحصول على نظير اليورانيوم-٢٣٥، فقد اتجه الكيميائيون إلى البحث عن عناصر أو نظائر أخرى قابلة للانشطار، وتم التوصل إلى عنصر جديد غير موجود في الطبيعة وهو البلوتونيوم الذي تم تحضيره صناعياً، حيث وُجد أن اليورانيوم-٢٣٨ يتحول عند قذفه بالنيوترونات إلى البلوتونيوم-٢٣٩ (القابل للانشطار)، ويسهل فصلهما نظراً لاختلافهما كيميائياً.

وهناك نظير آخر لليورانيوم قابل للانشطار ولكنه غير موجود في الطبيعة ويحضر صناعياً أيضاً وهو اليورانيوم-٢٣٣ الذي يتم الحصول عليه من خلال تفاعل نووي بقذف عنصر الثوريوم-٢٣٢ (الطبيعي) بالنيوترونات، ويتم ذلك في مفاعل نووي بالطبع. وقد برزت أهمية الثوريوم كمصدر للوقود النووي (اليورانيوم-٢٣٣)، وهو أكثر وفرة في الطبيعة من اليورانيوم.. ويوجد ضمن مناجم الفوسفات في معدن المونازيت الذي يحتوي على الثوريوم واليورانيوم، وكذلك في الجرانيت. وتوجد كميات كبيرة من معدن المونازيت في مصر، وتقدر كمية أكسيد الثوريوم ThO_2 الموجودة فيها بـ ٢٠٠-٤٠٠ ألف طن، ويمكن الحصول على الثوريوم كناتج ثانوي عند إنتاج الزركون Zr من المونازيت.

إنتاج اليورانيوم:

لإنتاج اليورانيوم؛ يتم استخلاصه بطحن الخام المحتوي عليه (مثل معادن اليورانييت، الكارنوتيت، البتسبلند)، ثم يركز الخام بفصله عن باقي المكونات بالطفو. ويوضع الخام في الهواء لتحويل اليورانيوم الرباعي إلى يورانيوم سداسي بالأكسدة بأكسجين الهواء.. ثم يحول اليورانيوم إلى مترابك (كبريتات اليورانيل) باستخدام حمض الكبريتيك، ويتم فصل هذا المترابك من الطور المائي إلى طور عضوي باستخدام تقنية (الاستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction) تاركاً باقي الشوائب في الطور المائي.

وباستخدام سلسلة من أواني المزج والترويق (mixer-settler) ينقل اليورانيوم بين الطورين العضوي والمائي لتنقيته، وفي النهاية يتم استخلاصه من الطور العضوي باستخدام طور مائي يحتوي على كربونات الصوديوم. وبإضافة هيدروكسيد الأمونيوم أو هيدروكسيد الصوديوم يترسب اليورانيل على هيئة ثنائي يورانات الأمونيوم أو الصوديوم، حيث يرشح ويجفف.

وهذا المنتج الأخير هو ما يعرف بالكعكة الصفراء التي تحتوي على ٥٦-٧٠% يورانيوم. وللحصول على اليورانيوم النقي تخضع الكعكة الصفراء للهضم باستخدام حمض النيتريك حيث تتكون نترات اليورانيل $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ، وهذه الأخيرة تستخلص من الطور المائي بأحد المركبات العضوية المناسبة مثل ثلاثي بيوتيل الفوسفات (TBP) أو ثنائي إيثيل الإثير باستخدام تقنية الاستخلاص بالمذيبات، ويرسب اليورانيوم بعد تنقيته ويجفف.. وبتسخين الناتج يتكون الأكسيد البرتقالي (UO_3). ويمكن بالطرق الكيميائية العادية الحصول على اليورانيوم أو مركباته بالمواصفات اللازمة لاستخدامه كوقود للمفاعلات (UO_2 أو UC أو U) أو لفصل نظيريه ٢٣٥، ٢٣٨ من بعضهما (UF_6).

وعادة يستخدم أكسيد اليورانيوم UO_2 بعد إغنائه (تخصيبه) بـ ٢-٣% من اليورانيوم-٢٣٥ كوقود نووي حيث يوضع على هيئة قضبان معلبة في أنابيب من سبيكة الزركون Zr. ولا يقتصر دور الكيمياء على تجهيز الوقود النووي، فهناك قضبان التحكم في عدد النيوترونات وبالتالي معدل الانشطار، حيث يستخدم الكدوميوم-١١٣ الذي يتميز بامتصاصه للنيوترونات، وهناك المهدئ الذي يبطئ من سرعة النيوترونات ويحتاج إلى مياه نقية جدا أو جرافيت، وهناك أيضا المبرّد.. وغير ذلك مما يحتاج إلى مواد كيميائية خاصة. كذلك هناك مشكلات التآكل والتحلل الإشعاعي وغيرها مما تجب متابعتها بواسطة الكيميائيين.

4

الباب الرابع

الجدول الدوري.. ودورية خواص العناصر

Periodic table and periodicity of the elements

جدول مندليف:

يعد اكتشاف النظام الدوري لترتيب العناصر أحد أهم التطورات العلمية التي ساعدت على التقدم العلمي الراهن. وعلى الرغم من الجهود الكبيرة السابقة، إلا أن المؤرخين استقروا على أن المولد الرسمي للجدول الدوري للعناصر كان في عام ١٨٦٩ على يد معلم الكيمياء الروسي "مندليف" حين وضع جدولته الأول ورتب فيه ٦٣ عنصراً كانت معروفة آنذاك. قام مندليف بتقسيم قائمة العناصر إلى سلسلة من الصفوف بترتيب زيادة الوزن الذري ورتب العناصر التي لها خواص متشابهة في عمود رأسي، وسماها مجموعات. وقد شعر أن خواص العناصر أهم من كتلتها.. وأصر مندليف على وضع العناصر المتشابهة في أعمدة رغم أن ذلك يعني ترك فراغات.. وتوقع أن الفراغات لعناصر لم تكتشف بعد، والشيء الهام أنه تنبأ بخواص هذه العناصر وعيّن أوزانها الذرية التقريبية قبل أن تكتشف.

Reihen	Gruppe I. - R ² O	Gruppe II. - RO	Gruppe III. - R ² O ³	Gruppe IV. RH ⁴ RO ²	Gruppe V. RH ³ R ² O ⁵	Gruppe VI. RH ² RO ³	Gruppe VII. RH R ² O ⁷	Gruppe VIII. - RO ⁴
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	- = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	- = 68	- = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	- = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	Ag = 108	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	-	-	-	- - - -
9	(-)	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	-	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	-	-	-
12	-	-	-	Th = 231	-	U = 240	-	- - - -

جدول مندليف

وقد سمي الجدول الذي يضم هذا التصنيف جدول التصنيف الدوري للعناصر، ونص القانون الدوري الذي وضعه مندليف على أن "خواص العناصر تابع دوري لأوزانها الذرية". ولكن تبين فيما بعد أن هذه الخواص تتغير بشكل دوري أدق وأكثر وضوحا طبقا لتزايد أعدادها الذرية، كما برهن على ذلك موزلي عام ١٩١٥. لقد كان تنبؤ مندليف بوجود ستة عناصر لم تكن معروفة حينها، والإشارة إلى خواصها من أهم ما حققه القانون الدوري، لأنه أثبت عمليا "دورية" خواص العناصر.

الجدول الحديث:

في الجدول الحديث العناصر لا زالت تصنف بناء على خواصها.. وتقع الخواص المتشابهة في العمود نفسه، والترتيب يكون بزيادة العدد الذري، وقد أضيف إلى الجدول عامودا من العناصر لم يكن مندليف يعرفها وهي العناصر النبيلة، إذ لم تكن قد اكتشفت بعد.

الجدول الدوري للعناصر

الدورة

المجموعة

الرمز 26
العدد الذري
Iron
الكتلة الذرية 58.845

Lanthanide Series

Actinide Series

Alkali Metal Alkaline Earth Transition Metal Basic Metal Semimetal Nonmetal Halogen Noble Gas Lanthanide Actinide

Solid Gas Liquid Artificial

الترتيب الإلكتروني للذرة Electron configuration:

كما سبق أن أوضحنا؛ يتحدد شكل الغلاف الإلكتروني لذرة مستقرة (غير مثارة) بالشحنة التي تحملها نواتها. وتؤلف الإلكترونات التي تتساوى في رقم الكم الرئيس n مدارا كيميا رئيسيا له أبعاد قريبة من أبعاد السحابة الإلكترونية. ويرمز إلى المدارات ذات الأعداد $n = 1, 2, 3, \dots$ بالأحرف $K, L, M, \dots$ وكلما ابتعد المدار الرئيس عن النواة كلما زاد استيعابه للإلكترونات، التي يتحدد عددها بالمقدار $2n^2$ بحيث توافق 2 ($n=1$) للمدار K ، 8 ($n=2$) للمدار L ، 18 ($n=3$) للمدار M ، 32 ($n=4$) للمدار N كما يوضح الجدول التالي:

المدار	n	l	m_l	m_s	عدد e في المدار	عدد e في الفلك
K	1	0	0	$\pm 1/2$	2	2
L	2	0 1	0 -1,0,+1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$	8	2 6
M	3	0 1 2	0 -1,0,+1 -2,-1,0,+1,+2	$\pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$	18	2 6 10
N	4	0 1 2 3	0 -1,0,+1 -2,-1,0,+1,+2 -3,-2,-1,0,+1,+2,+3	$\pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$ $\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2$	32	2 6 10 14

تتكون المدارات الرئيسية من أفلاك فرعية تضم الإلكترونات التي تتساوى في قيمة العدد الكمي الثانوي l ، وهذه الأفلاك تتكون من دارات orbitals، بكل منها إلكترونين- على الأكثر- يختلفان في اتجاه دورانهما. وأكثر حالات الذرة استقراراً هي تلك التي تمتلك فيها الإلكترونات أقل طاقة ممكنة،

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

ويتحقق ذلك عندما توجد هذه الإلكترونات في أقرب الأفلاك إلى النواة. يمكن تمثيل ترتيب الحالات الطاقية حسب تزايد طاقات المدارات عند الذرات متعددة الإلكترونات- كما أسلفنا- على النحو المبين بالرسم، وبالترتيب الآتي:

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

هذا الترتيب يماثل ترتيب الجدول الدوري، لأن الإلكترونات في مستويات

الطاقة الخارجية هي التي تحدد خواص العناصر الكيميائية، والعناصر في كل مجموعة تميل لأن تكون متشابهة.

يخضع نظام ملء المدارات بفلك معين إلى قاعدة هوند (Hund's Rule): (الإلكترونات لا تتزاوج في الفلك الواحد إلا إذا كان عددها أكبر من عدد الدارات المكونة لهذا الفلك)، لذا فإن الدارات في الأفلاك تستوعب أولاً إلكترونات واحداً ثم تستوعب الإلكترون الثاني. يشكل الإلكترونان المتعاكسان في لفهما الذاتي على الفلك الواحد سحابة ثنائية الإلكترون (أي أنهما يتزاوجان) ويصبح اللف الذاتي الكلي عندئذ مساوياً صفر.

يوضح الجدول التالي الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر وهي في حالة الأساس (غير المثارة)، ويلاحظ أنه هو نفسه ترتيب الجدول الدوري.

التركيب الإلكتروني لذرات العناصر

الدورة	العدد الذري Z	العنصر	الرمز	التركيب الإلكتروني
1	1	هيدروجين	H	$1s^1$
	2	هيليوم	He	$1s^2$
2	3	ليثيوم	Li	$[He]2s^1$
	4	بريليوم	Be	$[He]2s^2$
	5	بورون	B	$[He]2s^2 2p^1$
	6	كربون	C	$[He]2s^2 2p^2$
	7	نتروجين	N	$[He]2s^2 2p^3$
	8	أكسجين	O	$[He]2s^2 2p^4$
	9	فلور	F	$[He]2s^2 2p^5$
	10	نيون	Ne	$[He]2s^2 2p^6$
3	11	صوديوم	Na	$[Ne]3s^1$
	12	مغنيسيوم	Mg	$[Ne]3s^2$
	13	ألومنيوم	Al	$[Ne]3s^2 3p^1$
	14	سليكون	Si	$[Ne]3s^2 3p^2$
	15	فوسفور	P	$[Ne]3s^2 3p^3$
	16	كبريت	S	$[Ne]3s^2 3p^4$
	17	كلور	Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$
	18	أرجون	Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$
	19	بوتاسيوم	K	$[Ar]4s^1$
	20	كالسيوم	Ca	$[Ar]4s^2$
	21	سكندיום	Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$
	22	تيتانيوم	Ti	$[Ar]3d^2 4s^2$
	23	فناديوم	V	$[Ar]3d^3 4s^2$
	24	كروم	Cr	$[Ar]3d^5 4s^1$
	25	منجنيز	Mn	$[Ar]3d^5 4s^2$
	26	حديد	Fe	$[Ar]3d^6 4s^2$
	27	كوبلت	Co	$[Ar]3d^7 4s^2$
	28	نیکل	Ni	$[Ar]3d^8 4s^2$
	29	نحاس	Cu	$[Ar]3d^{10} 4s^1$

$[Ar]3d^{10}4s^2$	Zn	خارصين	30	4
$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	Ga	جاليوم	31	
$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	Ge	جرْمانيوم	32	
$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	As	زرنيخ	33	
$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	Se	سلينيوم	34	
$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	Br	بروم	35	
$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	Kr	كربتون	36	
$[Kr]5s^1$	Rb	روبيديوم	37	5
$[Kr]5s^2$	Sr	سترنشيوم	38	
$[Kr]4d^15s^2$	Y	إثريوم	39	
$[Kr]4d^25s^2$	Zr	زركون	40	
$[Kr]4d^45s^1$	Nb	نيوبيوم	41	
$[Kr]4d^55s^1$	Mo	مُولبدنوم	42	
$[Kr]4d^55s^2$	Tc	تِكْنَشِيوم	43	
$[Kr]4d^75s^1$	Ru	رُوثينيوم	44	
$[Kr]4d^85s^1$	Rh	رُوديوم	45	
$[Kr]4d^{10}5s^0$	Pd	بالديوم	46	
$[Kr]4d^{10}5s^1$	Ag	فضة	47	
$[Kr]4d^{10}5s^2$	Cd	كَدَمِيوم	48	
$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	In	إنديوم	49	
$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	Sn	قصدير	50	
$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	Sb	أنتيمون	51	
$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	Te	تَلُوريوم	52	
$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	I	يود	53	
$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	Xe	زينون	54	
$[Xe]6s^1$	Cs	سيزيوم	55	
$[Xe]6s^2$	Ba	باريوم	56	
$[Xe]5d^16s^2$	La	لَنْثَانوم	57	
$[Xe]4f^26s^2$	Ce	سيريوم	58	
$[Xe]4f^36s^2$	Pr	براسيوديميوم	59	
$[Xe]4f^46s^2$	Nd	نَيُوديوميوم	60	
$[Xe]4f^56s^2$	Pm	برُومثيوم	61	
$[Xe]4f^66s^2$	Sm	سَمَارِيوم	62	

$[Xe]4f^7 6s^2$	Eu	أورُنيوم	63	6
$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	Gd	جَدُلنيوم	64	
$[Xe]4f^9 6s^2$	Tb	تِرَنيوم	65	
$[Xe]4f^{10} 6s^2$	Dy	دِسِيرُوزيوم	66	
$[Xe]4f^{11} 6s^2$	Ho	هُلمِيوم	67	
$[Xe]4f^{12} 6s^2$	Er	إِرَبِيوم	68	
$[Xe]4f^{13} 6s^2$	Tm	ثولِيوم	69	
$[Xe]4f^{14} 6s^2$	Yb	إِتِرَبِيوم	70	
$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	Lu	لُوتِتِيوم	71	
$[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$	Hf	هَفَنِيوم	72	
$[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$	Ta	تَنَتَالُم	73	
$[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$	W	تَنَجِسْتَن	74	
$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$	Re	رِينِيوم	75	
$[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$	Os	أَزْمِيوم	76	
$[Xe]4f^{14} 5d^7 6s^2$	Ir	إِرْدِيوم	77	
$[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$	Pt	بَلاتين	78	
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	Au	ذهب	79	
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	Hg	زئبق	80	
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	Tl	ثاليوم	81	
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	Pb	رصاص	82	
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	Bi	بِزْمُث	83	
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	Po	بُولُونِيوم	84	
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	At	أَسْتَات	85	
$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	Rn	رَادُون	86	
$[Rn]7s^1$	Fr	فِرَنْسيوم	87	
$[Rn]7s^2$	Ra	راديوم	88	
$[Rn]6d^1 7s^2$	Ac	أَكْتِنِيوم	89	
$[Rn]6d^2 7s^2$	Th	ثُورِيوم	90	
$[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$	Pa	بِرُوتَكْتِنِيوم	91	
$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$	U	يورانيوم	92	
$[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$	Np	نِيبْتُونِيوم	93	
$[Rn]5f^6 7s^2$	Pu	بَلُوتُونِيوم	94	
$[Rn]5f^7 7s^2$	Am	أَمِيرِيسِيوم	95	

$[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$	Cm	كُورِيوم	96	7
$[Rn]5f^8 6d^1 7s^2$	Bk	بِرْكلِيوم	97	
$[Rn]5f^{10} 7s^2$	Cf	كالفُورْنِيوم	98	
$[Rn]5f^{11} 7s^2$	Es	أَيْنِشْتِنِيوم	99	
$[Rn]5f^{12} 7s^2$	Fm	فِرْمِيوم	100	
$[Rn]5f^{13} 7s^2$	Md	مَنْدِلِيوم	101	
$[Rn]5f^{14} 7s^2$	No	نُوبْلِيوم	102	
$[Rn]5f^{14} 6d^1 7s^2$	Lr	لُورَنْسيوم	103	
$[Rn]5f^{14} 6d^2 7s^2$	Rf	رَزَرْفُورْدِيوم	104	
$[Rn]5f^{14} 6d^3 7s^2$	Db	دُبْنِيوم	105	

تصنيف العناصر بالجدول الدوري:

عام:

تصنف العناصر الكيميائية بناءً على بنية ذراتها في الحالة الطبيعية (غير المثارة) إلى مجموعات تظهر في الجدول الدوري على هيئة سلاسل أفقية ورأسية تسمى دورات ومجموعات، على الترتيب. الدورة هي سلسلة متتابعة من العناصر التي يضاف إلى ذراتها إلكترون واحد بالانتقال من عنصر إلى آخر بالمدارات الإلكترونية. ويطابق رقم الدورة قيمة عدد الكم الرئيس n لمستوى الطاقة الخارجي. يمتلئ المدار الخارجي في عناصر الفئة s وعناصر الفئة p، ويمتلئ المدار قبل الخارجي في عناصر الفئة d، بينما يمتلئ المدار الثالث من الخارج في عناصر الفئة f. لذا فإن التباين في الخواص يكون أوضح ما يمكن في مركبات عناصر الفئة s وعناصر الفئة p، وأقل وضوحاً في عناصر الفئة d وعناصر الفئة f.

تلتقي عناصر الفئة d وعناصر الفئة f في الدورة المعنية لتكوّن أُسْر (أو مجموعات) متقاربة. ففي الدورات الرابعة والخامسة والسادسة ترتب عناصر الفئة d ضمن مجموعات من عشرة عناصر، وهي مجموعة العناصر 3d (من Sc إلى Zn) والعناصر 4d (من Y إلى Cd) والعناصر 5d (من La ثم Hf مباشرة وحتى Hg). وفي الدورتين السادسة والسابعة تتجمع عناصر الفئة f ضمن مجموعتين من أربعة عشر عنصراً، هما مجموعة العناصر 4f (من Ce إلى Lu) المسماة باللانثانات، ومجموعة العناصر 5f (من Th إلى Lr) المسماة بالأكتينيدات.

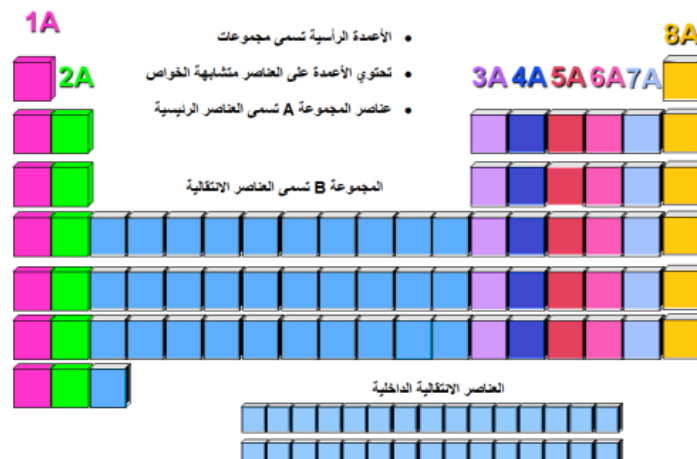
في التصنيف القديم؛ تُقسم عناصر الجدول الدوري إلى ٨ مجموعات وفقاً لعدد الإلكترونات الموجود في المدار الخارجي للذرات، ويتحدد الوضع في مجموعات عناصر الفئة s وعناصر الفئة p بالعدد الكلي للإلكترونات الموجودة على المدار الخارجي. فمثلاً، ينتمي الكبريت ($3s^2 3p^4$) الذي يمتلك ٦ إلكترونات في المدار الخارجي إلى المجموعة السادسة، وينتمي الأرجون ($3s^2 3p^6$) إلى المجموعة الثامنة، والكالسيوم ($4s^2$) إلى المجموعة الثانية.. وهكذا.

أما التوزيع في مجموعات عناصر الفئة d ، فيتحدد وفقا للعدد الكلي للإلكترونات الفئة s على المدار الخارجي وإلكترونات الفئة d على المدار قبل الخارجي. وبناء على ذلك؛ تتوزع العناصر الستة الأولى في كل مجموعة من مجموعات عناصر الفئة d في إحدى المجموعات المناسبة لها: فالسكندنيوم ($3d^1 4s^2$) يوضع في المجموعة الثالثة، ويوضع المنجنيز ($3d^5 4s^2$) في المجموعة السابعة، والحديد ($3d^6 4s^2$) في المجموعة الثامنة.. وهكذا. أما الخارصين ($3d^{10} 4s^2$) فينسب إلى المجموعة الثانية لأن مداره قبل الخارجي ($3d^{10}$) مكتمل ولا تبقى عنده من الإلكترونات الخارجية سوى الإلكترونات $4s^2$.

وبالنظر إلى وجود إلكترون واحد فقط في المدار الخارجي (بسبب هبوط أحد الإلكترونين $4s$ إلى الفلك $3d$) ينسب النحاس ($3d^{10}4s^1$) والفضة ($4d^{10}5s^1$) والذهب ($5d^{10}6s^1$) إلى المجموعة الأولى. وغالباً ما يوضع الكوبلت ($3d^74s^2$) والنيكل ($3d^84s^2$) والروديوم ($4d^85s^1$) والبلاديوم ($4d^{10}$) والإيريديوم ($5d^76s^2$) والبلاتين ($5d^96s^1$) مع Fe و Ru و Os بالمجموعة الثامنة. وتصنف عناصر الفئة $4f$ (اللثانات) وعناصر الفئة $5f$ (الأكتينيات) داخل المجموعة الثالثة (مثل اللثانوم والأكتينيوم)، لأنها تتميز بتراكيب إلكترونية خاصة. كما تتوزع عناصر المجموعات عموماً ضمن فئات معينة، فعناصر الفئة s وعناصر الفئة p تشكل ما يسمى بعناصر المجموعة الرئيسية أو الفئة A ، بينما تتوزع عناصر الفئة d في مجموعة تسمى المجموعة الثانوية أو الفئة B .

المجموعات Groups:

المجموعة هي العمود الرأسي بالجدول، ولها أهمية خاصة في معرفة خواص العناصر بكل مجموعة. يوجد بالجدول 18 مجموعة (في التصنيف الحديث). وتمتلك عناصر كل مجموعة نفس تركيب الغلاف الخارجي (غلاف التكافؤ) من حيث عدد الإلكترونات، وهذا هو السبب في تشابه خواص كل مجموعة. وقد استقر الاتحاد الدولي للكيمياء IUPAC على اختيار الأرقام العربية (1, 2, 3, ...) لتحل محل الأرقام الرومانية في ترقيم المجموعات لمنع الالتباس، إذ تستخدم الأخيرة في تسمية كثير من المركبات الكيميائية. وكما أسلفنا، يبين عدد إلكترونات التكافؤ إلى أي مجموعة ينتمي العنصر.

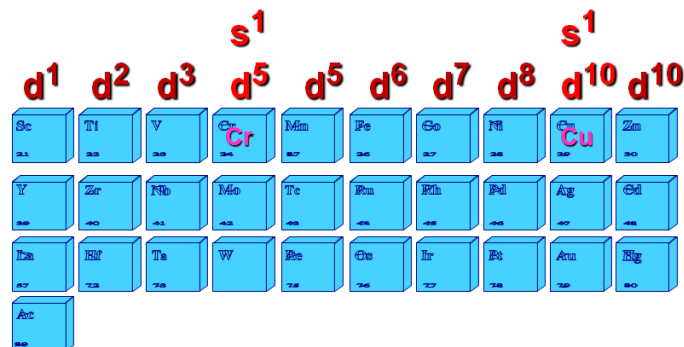


إن العناصر التي تلي بعضها في كل مجموعة تُكوّن لها خواص متشابهة، على الرغم من الاختلاف الكبير بينها في الكتلة الذرية، بينما العناصر التي تلي بعضها في الدورة تكون لها كتل ذرية متقاربة ولكنها تختلف كثيرا في خواصها. والعناصر التي توجد في نفس المجموعة كالفلويات أو الهالوجينات يكون عدد الإلكترونات في مدارها الخارجي مساويا لرقم المجموعة.

وكما أسلفنا؛ يمكن تقسيم المجموعات المختلفة إلى فئات تنسب إلى أفلاك المستوى الأخير، كما تبين الأشكال الآتية:

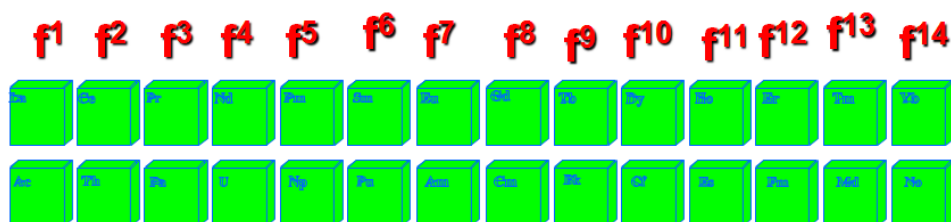


العناصر الانتقالية (الفئة d)



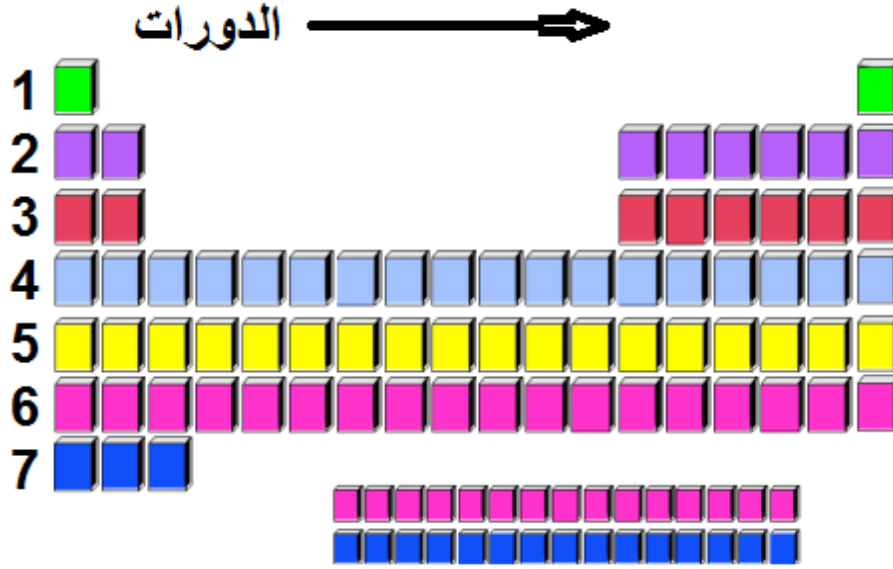
الفئة f

العناصر الانتقالية الداخلية



الدورات Periods:

الصفوف الأفقية تسمى دورات، توجد ٧ دورات مرتبة من اليسار إلى اليمين طبقاً لزيادة العدد الذري. وتختلف الدورات في أطوالها من أعلى إلى أسفل الجدول، إذ تضم ٢، ٨، ٨، ١٨، ١٨، ٣٢، ٣٢ عنصراً، بالترتيب.



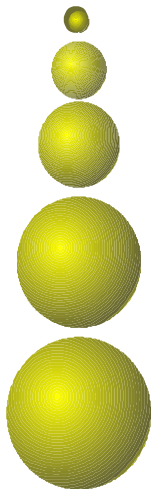
وهذه الأعداد لها صلة بأقصى عدد من الإلكترونات يمكن أن يوجد في أي مدار، وكل دورة بها عناصر غير متشابهة في الخواص، على عكس الحال في المجموعات، بالأعمدة الرأسية.

ويلاحظ أن كل صف أو دورة هو مستوى الطاقة للأفلاك s و p. وتملأ الأفلاك d بعد مستوى الطاقة السابق، لذا فأول d هو 3d رغم أنه في الصف الرابع.. الأفلاك f تبدأ من 4f، للثلاثيات، ثم 5f للأكتينيدات.

ويعتبر الجدول الدوري للعناصر ذو أهميته كبيرة للعلماء والباحثين والطلاب الدارسين للكيمياء.. للتعرف على العناصر الكيميائية وخواصها، وإدراك عظمة الخالق سبحانه وتعالى في خلق العناصر الكيميائية بهذا الترتيب المذهل.

دورية خواص العناصر بالجدول الدوري:

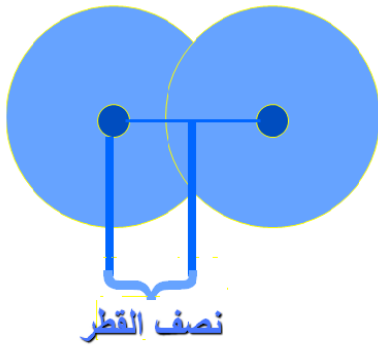
لماذا تتكرر خواص العناصر؟.. إن الذرات ترى بعضها من خلال السحابة الإلكترونية. والأفلاك الخارجية في الذرات هي الأكثر أهمية، فهي تملأ بالإلكترونات بترتيب منتظم، وبالتالي فإن الترتيب الإلكتروني للأفلاك الخارجية يتكرر، وهذا يؤدي إلى أن خواص الذرات تتكرر. فلو نظرنا إلى عناصر المجموعة الأولى التي تبدأ بالهيدروجين H_2 وتنتهي بالفرنسيوم Fr؛ نجد- كما يوضح الشكل الآتي- أن الأفلاك الخارجية (أفلاك التكافؤ) كلها تنتهي بإلكترون واحد في الفلك s أي (s^1) .

	 H 1	$1s^1$
	 Li 3	$1s^2 2s^1$
	 Na 11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
	 K 19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
	 Rb 37	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$
	 Cs 55	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$
	 Fr 87	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^1$

دورية الخواص الفيزيائية:

الحجم الذري Atomic radius:

لتعيين الحجم الذري: السؤال الهام هو من أين نبدأ القياس؟، فالسحابة الإلكترونية ليس لها حافة محددة. وللتغلب على ذلك يتم قياس أكثر من ذرة في وقت واحد. وبالتالي فنصف قطر الذرة هو نصف المسافة بين مركزي ذرتين متماثلين في جزيء ثنائي الذرة. فمثلاً، في جزيء الكلور Cl_2 ، المسافة بين نواتي الكلور هي ١٩٨ بم، لذا فنصف القطر الذري (الحجم الذري) للكلور يساوي نصف المسافة بين ذرتي الكلور $Cl-Cl$ ؛ أي ٩٩ بم. ويمكننا التأكد من دقة القياس بجمع نصف قطر ذرة الكلور (٩٩ بم)، ونصف قطر ذرة الكربون (٧٧ بم) ليعطي المسافة بين الذرتين عند ارتباطهما (١٧٦ بم)، وهو رقم قريب جداً من القيمة المقاسة تجريبياً في جزيء الكلوروميثان (CH_3Cl) وهي ١٧٨ بم.



نصف المسافة بين نواتين في جزيء مكون من ذرتين

الاتجاهات في الحجم الذري:

يعتمد ذلك على عاملين:

مستوى الطاقة: مستوى الطاقة الأعلى هو الأبعد.

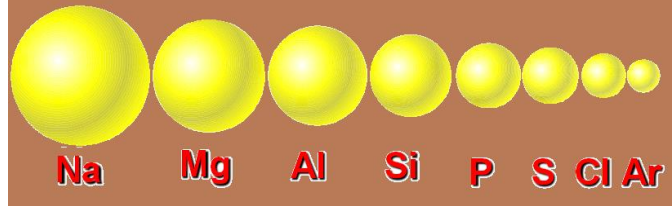
شحنة النواة: زيادة الشحنة تسحب الإلكترونات إلى النواة، فيقل الحجم.

- اتجاهات المجموعة:

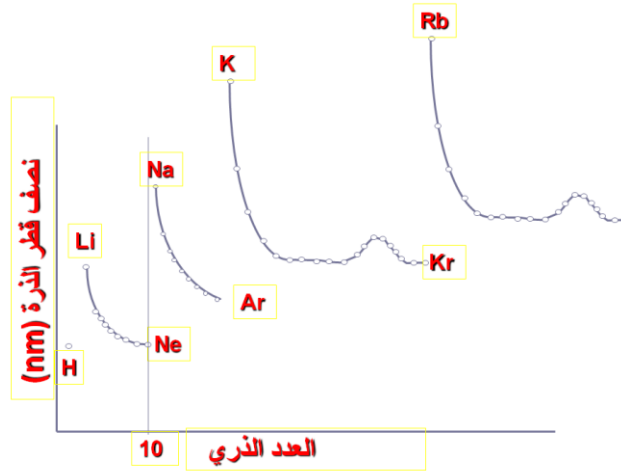
كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة: يصبح لكل ذرة مستوى طاقة إضافي، لذا تصبح الذرات أكبر. إذاً يتزايد نصف قطر الذرة كلما زاد العدد الذري، وذلك بسبب إضافة مستوى طاقة جديد. أيضاً تعمل المستويات الممتلئة على حجب تأثير النواة على الإلكترونات الخارجية فيقل التجاذب بينهما، ويزيد الحجم.

- اتجاهات الدورة:

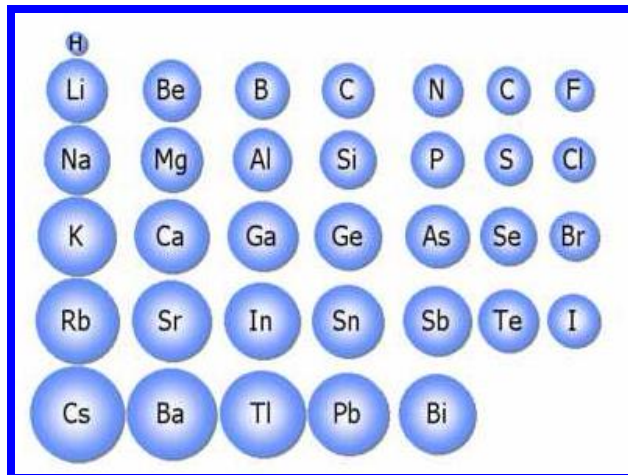
بالتنقل بين عناصر الدورة الواحدة (من اليسار إلى اليمين) نكون في نفس مستوى الطاقة، يقل نصف قطر الذرة.. لأنه كلما زادت شحنة النواة الموجبة زادت قوة جذب النواة للإلكترونات التكافؤ، مما يسبب نقص قطر الذرة.



ويلاحظ أن نصف قطر الأيون الموجب يكون أصغر من نصف قطر الذرة (في الفلزات)، بسبب زيادة الشحنة الموجبة وبالتالي زيادة جذب النواة للإلكترونات. أما نصف قطر الأيون السالب فيكون أكبر من نصف قطر الذرة (في اللافلزات)، بسبب زيادة قوة التنافر بزيادة عدد الإلكترونات. وفيما يلي رسم بياني يوضح العلاقة بين العدد الذري ونصف قطر الذرة.. حيث يزيد على مستوى المجموعة، ويقل على مستوى الدورة.



ويوضح الشكل التالي مقارنة بين أحجام أغلب عناصر المجموعة الرئيسية.



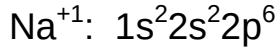
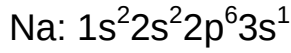
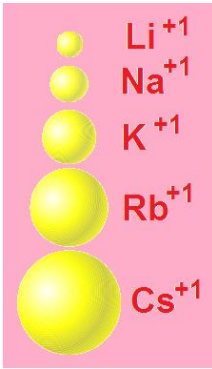
الحجم الأيوني Ionic radii:

تتكون الكاتيونات بفقد إلكترونات.. وبالتالي فإن كاتيونات العنصر تكون أصغر من ذراته. وكما هو معلوم فالفلزات تكون كاتيونات، كاتيونات عناصر المجموعة A لها الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة.

وتتكون الأنيونات باكتساب إلكترونات.. لذا فإن أنيونات العنصر تكون أكبر من ذراته. اللا فلزات تكون أنيونات، وأنيونات عناصر المجموعة A لها الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة.

الترتيب الإلكتروني للأيونات:

الأيونات بصفة عامة يكون لها دائما الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة، فمثلا أيون الصوديوم.. يحمل نفس ترتيب النيون.

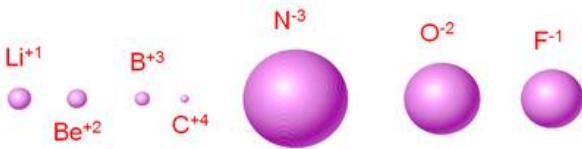


ونلاحظ أن: الفلزات تكون أيونات بالترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة التي تسبقها- لأنها تفقد إلكترونات.. أما اللا فلزات فتكون أيونات باكتساب إلكترونات لتحقيق الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة التي تليها.

- في المجموعات:

يضاف مستوى طاقة.. وبالانتقال من أعلى المجموعة إلى أسفلها؛ الأيونات تصير أكبر.

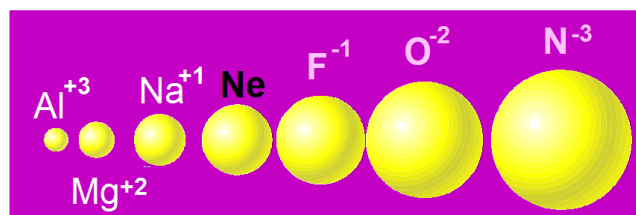
- في الدورات:



في الدورة الواحدة تتزايد الشحنة النووية، لذا تصبح الأيونات أصغر. ويلاحظ- كما بالشكل- تغير مستوى الطاقة بين الأنيونات والكاتيونات.

حجم الأيونات المتماثلة في عدد الإلكترونات:

الأيونات: (Al^{+3} , Mg^{+2} , Na^{+1} , Ne, F^{-1} , O^{-2} , N^{-3})؛ كلها بها ١٠ إلكترونات، وكلها لها الترتيب الإلكتروني: $1s^2 2s^2 2p^6$ ، ونظرا لأن الأيونات الموجبة بها بروتونات أكثر، لذا فهي أصغر حجما (كما يوضح الشكل).



طاقة التأين Ionization energy:

هي كمية الطاقة اللازمة لإزالة إلكترون من ذرة في الحالة الغازية. إن إزالة إلكترون واحد يجعل الذرة تحمل شحنة موجبة واحدة (+1)، والطاقة اللازمة تسمى طاقة التأين الأولى. أما طاقة التأين الثانية فهي الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترون الثاني، وهي تكون دائما أكبر من طاقة التأين الأولى. وهكذا فإن طاقة التأين الثالثة هي الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترون الثالث، وهي أكبر من طاقتي التأين الأولى والثانية. وفيما يلي مقارنة بين قيم طاقة التأين الأولى والثانية والثالثة لعناصر الدورتين الأولى والثانية بالجدول الدوري:

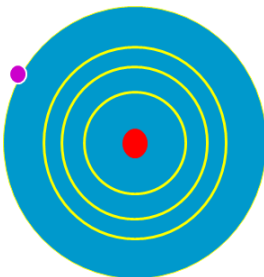
قيم طاقة التأين الأولى والثانية والثالثة لعناصر الدورتين الأولى والثانية

العنصر	ط ت الأولى	ط ت الثانية	ط ت الثالثة
H	١٣١٢		
He	٢٣٨١	٥٢٤٧	
Li	٥٢٠	٧٢٩٧	١١٨١٠
Be	٩٠٠	١٧٥٧	١٤٨٤٠
B	٨٠٠	٢٤٣٠	٣٥٦٩
C	١٠٨٦	٢٣٥٢	٤٦١٩
N	١٤٠٢	٢٨٥٧	٤٥٧٧
O	١٣١٤	٣٣٩١	٥٣٠١
F	١٦٨١	٣٣٧٥	٦٠٤٥
Ne	٢٠٨٠	٣٩٦٣	٦٢٧٦

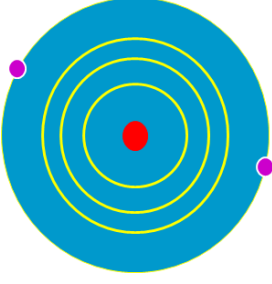
ما الذي يتحكم في طاقة التأين؟

كلما زادت الشحنة النووية زادت طاقة التأين.. فالبعد عن النواة يقلل طاقة التأين. للوصول إلى الأفلاك الممتلئة ونصف الممتلئة نحتاج إلى طاقة أقل، لذا فالتأين أسهل، وطاقة التأين أقل. وهناك عامل مؤثر، لابد من أخذه في الاعتبار، وهو الحجب:

الإلكترون في مستوى الطاقة الخارجي يجب أن يُطْل على النواة من خلال كل مستويات الطاقة الأخرى، ليرى النواة.



فلو وجد إلكترون آخر (في نفس مستوى الطاقة) فسوف يكون له نفس الحجب:



والخلاصة تكون كالآتي:

- في المجموعات:

بالإتجاه إلى أسفل المجموعة تتناقص طاقة التأين الأولى، لأن: الإلكترونات تتباعد عن النواة، وبالتالي يكون هناك حجب أكثر.

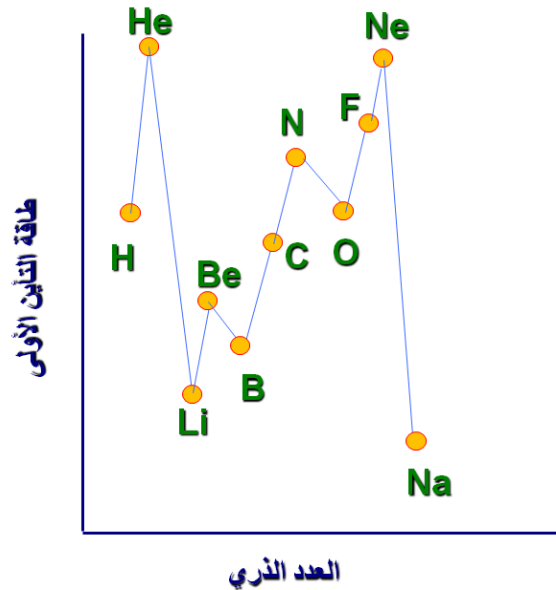
- في الدورات:

كل الذرات (في نفس الدورة) لها نفس مستوى الطاقة.. ويكون لها بالتالي نفس الحجب، ولكن الشحنة النووية تتزايد. لذا فطاقة التأين تتزايد عموماً من اليسار إلى اليمين. ولكن توجد استثناءات في حالة الأفلاك الممتلئة ونصف الممتلئة.

طاقة التأين

H						
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

برسم العلاقة بين العدد الذري وطاقة التأين الأولى، نلاحظ الآتي:



الهليوم He له طاقة تأين أعلى من الهيدروجين H، وهما لهما نفس الحجب (لا حجب)، ولكن الشحنة النووية للهليوم أكبر. الليثيوم Li له طاقة تأين أقل من H رغم أن الشحنة النووية أكبر، هذا لأن الحجب أكثر، والإلكترون أبعد. البريليوم Be له طاقة تأين أعلى من Li؛ لهما نفس الحجب.. ولكن الشحنة النووية أكبر. البورون B له طاقة تأين أقل من Be؛ لهما نفس الحجب.. والشحنة النووية أكبر؛ ولكن بإزالة إلكترون نصل إلى فلك s ممتلئ. ويتكرر الانخفاض عندما نصل إلى الأكسجين (النمط يتغير وتنخفض طاقة التأين) لأن إزالة إلكترون تجعل الفلك p نصف ممتلئ. وعندما نصل إلى النيون Ne نجد أن له طاقة تأين أقل من He: كلاهما ممتلئ، ولكن Ne له حجب أكثر، والمسافة بين النواة وإلكترونات المدار الأخير أكبر. وبالاتقال إلى الصوديوم Na نجد أن له طاقة تأين أقل من Li، كلاهما s^1 ، ولكن Na له حجب أكثر.

من الواضح أنه للوصول إلى مستويات الطاقة الممتلئة، تلزم طاقة منخفضة جدا. والغازات النبيلة أفلاكها ممتلئة. وهذا يبين لماذا تسلك الذرات الطرق التي تحقق الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة.

طاقة التأين الثانية:

طاقة التأين الثانية تكون أقل من المتوقع للعناصر التي تحقق فلكا ممتلئا أو نصف ممتلئ بإزالة إلكترونين. وهذا صحيح لعناصر الفئة s^2 ، فعناصر القلويات الأرضية تكون أيونات ثنائية موجبة $(2+)$.

طاقة التأين الثالثة:

بنفس المنطق، الذرات s^2p^1 لها طاقة تأين ثالثة منخفضة. فمثلا الذرات في عائلة الألمنيوم تكون أيونات $3+$. وبالطبع فإن طاقتي التأين الثانية والثالثة تكون دائما أعلى من الأولى.

الميل الإلكتروني (الألفة الإلكترونية) Electron affinity:

هو التغير في الطاقة المصاحب لإضافة إلكترون إلى ذرة غازية متعادلة، في حالة الأساس. ومن الواضح أن الأسهل هو إضافة إلكترون إلى عناصر المجموعة ٧ أ (الهالوجينات)، لأنها تتحول إلى أغلفة ممتلئة.

- يتزايد الميل الإلكتروني من اليسار إلى اليمين، لأن الذرات تصبح أصغر، مع زيادة الشحنة النووية.
- ويتناقص كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة، لأن الذرات هنا، وقد تزايدت أحجامها، تريد أن تعطي لا تأخذ.

الميل الإلكتروني

H						
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

السالبية الكهربية Electronegativity:

هي قابلية الذرة لجذب إلكترونات إليها عندما تكون متحدة كيميائيا بعنصر آخر، أو هي قدرة الذرة على جذب إلكترونات الرابطة التي تربطها مع ذرة أخرى. إن السالبية الكهربية تعبر عن مدى النشاط الكيميائي للعنصر، فكلما قلت السالبية ازداد نشاط العنصر كفلز. والسالبية الكهربية الكبيرة تعني أنها تسحب الإلكترونات تجاهها. وينبغي أن نلاحظ أن الذرات ذات الميل للإلكترونات العالي يكون لها سالبية كهربية أعلى. فهي تعتبر قيمة متوسطة بين جهد التأين والميل للإلكترونات. ويتناسب مقدار السالبية طرديا مع شحنة النواة وعكسيا مع نصف قطر الذرة أو الأيون. ولقد اعتبر الفلور أقوى العناصر سالبية، وحددت القيمة (٤) مقياسا لسالبية.

وتفيد السالبية الكهربية في فهم الروابط الكيميائية وتعطي فكرة عن قوة الرابطة ومدى استقطابها: إذا تساوت ذرتان في السالبية الكهربية (مثل Cl:Cl) تكون الرابطة تساهمية غير قطبية. وإذا كان الفرق في السالبية الكهربية كبيرا (مثل $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$) تكون الرابطة أيونية. ولكن عندما يكون الفرق ليس كبيرا (مثل H:Cl)؛ يحدث استقطاب ($\text{H}^{\delta+} \text{Cl}^{\delta-}$)، وتكون الرابطة تساهمية قطبية. وبما أن السالبية الكهربية مقياس لقوة جذب الذرات للإلكترونات الرابطة: فكلما زاد الفرق في السالبية الكهربية، تكون الرابطة أكثر قطبية حتى تصل إلى أعلى فرق فتصبح الرابطة أيونية، كالاتي:

0.0 - 0.5 رابطة تساهمية غير قطبية.

0.5 - 1.0 رابطة تساهمية متوسطة القطبية.

1.0 - 2.0 رابطة تساهمية قطبية.

> 2.0 رابطة أيونية.

في المجموعات:

بالاتجاه إلى أسفل المجموعة تقل السالبية الكهربية، أي تقل بزيادة العدد الذري. أي أن الإلكترونات تكون أكثر استعدادا للمشاركة، لأن السالبية الكهربية الأقل تعني (نشاطا كيميائيا أعلى).

في الدورات:

تتزايد السالبية الكهربية من اليسار إلى اليمين، أي تزيد بزيادة العدد الذري. فالفلزات على يسار الجدول: تفقد الإلكترونات بسهولة، لأن السالبية الكهربية منخفضة. واللا فلزات على يمين الجدول: تبحث عن إلكترونات، لذا فالسالبية الكهربية عالية.

السالبية الكهربية

H						
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

الخواص الفلزية واللا فلزية:

تقع الفلزات على يسار ومنتصف الجدول الدوري، وتقع اللا فلزات على يمينه. وهناك أشباه الفلزات التي تقع على الحد الفاصل بين الفلزات واللا فلزات وهي:

B, Si, Ge, As, Sb, Te, At

وتمتلك هذه العناصر خواص مشتركة بين الفلزات واللا فلزات.

في الدورات:

تقل الصفة الفلزية تدريجياً بزيادة العدد الذري من اليسار إلى اليمين حتى أشباه الفلزات، ثم تبدأ الخاصية اللا فلزية؛ التي تزداد تدريجياً إلى أقوى اللا فلزات في المجموعة السابعة.

في المجموعات:

تزداد الصفة الفلزية من أعلى إلى أسفل نتيجة لانخفاض طاقة التأين، وتقل الصفة اللا فلزية.

درجتا الانصهار والغليان:

في الدورة:

بزيادة الشحنة الذرية وزيادة كثافة إلكترونات المدار الأخير تزداد قوة الروابط الفلزية، لذا تزداد درجتا الانصهار والغليان.

في المجموعة:

تقل قوة الروابط الفلزية كلما زاد حجم الذرات، كما تقل قوة جذب إلكترونات الربط كلما زاد حجب باقي الإلكترونات للنواة، لذا تتناقص درجتا الانصهار والغليان.

بمقارنة المجموعة (١أ) بالمجموعة (٢أ) نجد أن درجات الانصهار والغليان للثانية أعلى من الأولى لأن الأيونات (+2) تتمسك بالإلكترونات بقوة أكبر من الأيونات (+1).

خواص فيزيائية أخرى:

من الخواص المميزة للفلزات:

- القدرة على توصيل الكهرباء؛ وترجع إلى الإلكترونات القابلة للحركة بسبب طاقة التأين المنخفضة وارتباطها الضعيف بالذرة.

- البريق: عند تسليط ضوء على سطح فلز تتذبذب الإلكترونات ضعيفة الارتباط نتيجة لموجات الضوء فيعكس الفلز الضوء على نفس التردد.

- التوصيل الحراري: حيث تنتقل الطاقة الحرارية عبر الفلز بواسطة الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالذرة.

دورية الخواص الكيميائية:التكافؤ:

هو قدرة العنصر على الاتحاد بعنصر آخر، وهذه القدرة تتغير بالنسبة للهيدروجين عنها بالنسبة للأكسجين. ويعرف تكافؤ العنصر تجاه الهيدروجين بأنه عدد ذرات H التي تتحد مع ذرة واحدة من العنصر لتعطي هيدريدات. التكافؤ في الهيدريدات يتبع رقم المجموعة من (١) إلى (٤)، ثم يقل تدريجياً ليصل إلى (١):

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
أحادي	ثنائي	ثلاثي	رباعي	ثلاثي	ثنائي	أحادي

بالنسبة للأكسجين فإن التكافؤ يطابق رقم المجموعة، بشرط أن يكون العنصر في أعلى تكافؤ له:

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)

هناك حالات تشذ عن هذه القاعدة، عند تعدد تكافؤ العنصر:

- للنحاس تكافؤان ١، ٢: CuO، Cu₂O، وكذلك الذهب ١، ٣.
- أغلب عناصر المجموعة ٨ ب لها تكافؤ أقل من رقم المجموعة: فالحديد في Fe₂O₃ ثلاثي التكافؤ، بينما العنصران أسفله (Os، Ru) يعطيان أكاسيد رباعية يكون الفلز فيها ثماني التكافؤ.

التكافؤ في المفهوم الحديث:

هو عدد الإلكترونات المفردة في غلاف التكافؤ؛ مثلاً الدورة الثانية:

العنصر	Ne	F	O	N	C	B	Be	Li
عدد (e) المفردة	0	1	2	3	2	1	0	1
التكافؤ	0	1	2	3	2	1	0	1

باستثناء Be، B، C؛ يلاحظ أن عدد الإلكترونات المفردة يتفق مع التكافؤات المعروفة في الهيدريدات. ولكي تكون عناصر Be، B، C هيدريدات؛ يجب أن تمتص ذراتها قدراً من الطاقة فيثارت إلكترونات من 2s وينتقل إلى 2p ليصبح الترتيب $1s^2 2s^1 2p^{1, 2, 3}$ (بالترتيب: Be، B، C). بهذه الطريقة يتفق عدد الإلكترونات المفردة مع التكافؤات المعروفة. يلاحظ أن تكافؤ عناصر الدورة يتفق مع رقم المجموعة حتى المجموعة الرابعة؛ ثم يقل تدريجياً حتى يصل إلى الصفر في الغاز الخامل:

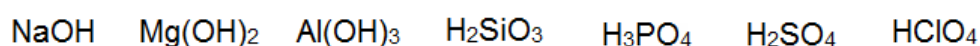
1	2	3	4	3	2	1	0

العلاقة بين التكافؤ ورقم المجموعة في الدورة الثالثة:

∴ يتطابق التكافؤ مع رقم المجموعة عندما يصل التكافؤ إلى نهايته العظمى، أي أن تكافؤ عناصر الدورة الثالثة يمثل النظام الدوري أكثر من الدورة الثانية؛ فرغم أن الأكسجين يقع فوق الكبريت، إلا أن تكافؤه لا يتعدى (٢)؛ لأن الفلك 3d في الكبريت فارغ مما يسمح بانتقال الإلكترونات إليه من 3s، 3p عند الإثارة.

الخواص الحمضية والقاعدية:في الدورات:

تبدأ كل دورة بفلز قوي يذوب أكسيده في الماء مكونا قلوي. وتقل الصفة القلوية تدريجيا بزيادة العدد الذري وتصبح الأكاسيد أقل قاعدية والهيدروكسيدات أقل قلوية. وبالاتجاه يمينا نصل إلى حالة تضعف فيها الخاصية القاعدية وتبدأ الصفة الحمضية.. حتى نصل إلى الهالوجينات التي تعطي أقوى الأحماض.



حمض قوي جدا حمض قوي حمض متوسط حمض ضعيف متردد قلوي ضعيف قلوي قوي جدا

في بداية الدورة: كما يوضح الشكل؛ الخاصية القلوية قوية جدا لأن أكاسيد الفلزات شديدة الذوبان في الماء وتكون أقوى القلويات. تقل الخاصية القلوية في عناصر المجموعة الثانية، وفي الثالثة تظهر خاصية التردد. ثم تبدأ الخاصية الحمضية في الظهور في المجموعة الرابعة، وتزداد تدريجيا حتى تصل إلى أقوى الأحماض في السابعة.

في المجموعات:

تزداد الصفة القلوية بزيادة العدد الذري، وكذلك الصفة الحمضية، ويوضح الجدول التالي مقارنة لقلويات المجموعة الأولى، وأحماض المجموعة السابعة.

المجموعة السابعة		المجموعة الأولى	
قوة الحمض 	HF	قلوي ضعيف شحيح الذوبان في الماء	LiOH
	HCl	قلوي قوي سريع الذوبان في الماء	NaOH
	HBr	قلوي أقوى سريع الذوبان في الماء	KOH
	HI	قلوي أقوى سريع الذوبان في الماء	RbOH
		أقوى القلويات	CsOH

5

الباب الخامس

الترابط الكيميائي

Chemical bonding

كيف ترتبط الذرات ببعضها لتكوين مركبات؟.. من الطريف أن المادة الرابطة بين الذرات هي الإلكترونات، إذ تقوم بالربط بين الذرات لتكوين المركبات، سواء بالانتقال من فلز إلى لا فلز وتكوين أيونات متضادة في الشحنة تحدث تجاذبا بينهما- فيما يعرف بالترابط الأيوني، أو بالمشاركة للإلكترونات بين الذرات- فيما يعرف بالترابط التساهمي.. كما أن الإلكترونات أيضا هي السبب في الترابط الفلزي؛ إذ تنفصل بسهولة عن ذرات العناصر الفلزية مخلفة وراءها أيونات موجبة، ومكونة سحابة إلكترونية تُحدث تجاذبا وتماسكا داخل هذه العناصر. فالروابط الكيميائية إذاً هي القوى التي تربط بين ذرات جزيء المادة، وينشأ عن هذا الربط انخفاض طاقة الجزيء عن طاقة الذرات المنفردة المكونة له، ليصبح الجزيء بالتالي هو الأكثر استقراراً. ويمكن التعرف جزئياً على الخواص الكيميائية للمادة من خلال معرفة طبيعة الربط الكيميائي داخلها. وتوجد ثلاثة أنواع رئيسية من الروابط الكيميائية: أيونية، تساهمية، وفلزية.

قانون الثماني، ورموز لويس:

تبلغ السعة القصوى لمستويات الطاقة ١، ٢، ٣ القيم ٢، ٨، ١٨ من الإلكترونات، بالترتيب. ولكن عدد إلكترونات مستوى الطاقة الخارجي- المعروفة بـ (إلكترونات التكافؤ)- لأي عنصر بالجدول الدوري لا يزيد عن ثمانية إلكترونات، وهو عدد إلكترونات التكافؤ بالغازات النبيلة. أما عدد إلكترونات التكافؤ بالعناصر الانتقالية فهو ١ أو ٢، وتوجد أحيانا تكافؤات أعلى نتيجة لاشتراك إلكترونات الفلك d في إنشاء الروابط الكيميائية.

العناصر الأكثر استقراراً إذاً هي تلك التي تمتلك ٨ إلكترونات في مستوى التكافؤ، (وهي الغازات النبيلة)، لذا تميل الذرات الأخرى إلى الوصول إلى هذا الوضع خلال التفاعلات الكيميائية بفقد أو اكتساب إلكترونات. وهذا هو الأساس الذي بني عليه قانون الثماني octet rule. وضع "لويس" رموزه المعروفة باسمه لتمثيل إلكترونات التكافؤ، لتسهيل التعامل مع الذرات وإلكتروناتها.. وهي تعرف أيضا برموز النقط.

بناءً على ذلك، فإن عناصر المجموعة 1A بالجدول الدوري تفقد إلكترون التكافؤ وتكون أيونات أحادية موجبة [1+]، وتفقد عناصر المجموعة 2A إلكترون التكافؤ وتكون أيونات ثنائية موجبة [2+] (باستثناء

البريليوم Be الذي يكون روابط تساهمية مثل $(BeCl_2)$ ، كما تفقد عناصر المجموعة 3A إلكترونات التكافؤ الثلاثة وتكون أيونات ثلاثية موجبة $[+3]$ (عدا البورون B الذي يكون روابط تساهمية كما في (BCl_3)). أما باقي عناصر مجموعات A فتكون روابط تساهمية فيما بينها، عدا العناصر الواقعة إلى أقصى يمين الجدول فتكون أيونات سالبة باكتساب إلكترونات؛ أثناء تفاعلها مع الفلزات النشطة. ولا ينطبق قانون الثماني على مستوى الطاقة الأول، كما لا ينطبق تماما على عناصر الدورة الثالثة وما يليها بسبب اشتراك أفلاك d الفارغة في إنشاء الروابط.

قاعدة الثمانية:

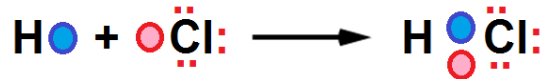
"تميل الذرة (عدا نرتي الهيدروجين والهليوم) إلى أن يحتوى مدار تكافؤها (المدار الأخير) على ثمانية إلكترونات عند تكوين مركب".

نظرية لويس:

"في التفاعل الكيميائي تسهم كل ذرة بالإلكترون ليتكون زوج إلكتروني".

أشكال لويس:

هي طريقة للتعبير عن شكل الجزيء بالرسم، تبين ترتيب إلكترونات التكافؤ وعدد الروابط في ذرات الجزيء. ويرمز للإلكترون الحر بنقطة وللرابطة الأحادية بنقطتين أو خط، وللرابطة الثنائية بأربعة نقاط، وللرابطة الثلاثية بست نقاط :



رموز لويس للعناصر:

يحاط رمز العنصر بعدد من النقاط يساوي عدد إلكترونات التكافؤ ويساوي أيضا رقم المجموعة التي يوجد بها العنصر بالجدول الدوري.

1A 1 H 1s ¹	2A 4 Be [He] 2s ²	3A 5 B [He] 2s ² 2p ¹	4A 6 C [He] 2s ² 2p ²	5A 7 N [He] 2s ² 2p ³	6A 8 O [He] 2s ² 2p ⁴	7A 9 F [He] 2s ² 2p ⁵	8A 2 He 1s ²

عدد إلكترونات التكافؤ = رقم المجموعة، عدا الهليوم He.

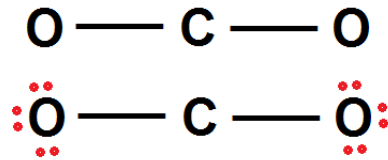
كيفية رسم تركيب لويس:

- 1- نحدد الذرة المركزية (الذرة ذات السالبية الكهربية الأقل والتكافؤ الأعلى).
- 2- نحسب عدد إلكترونات التكافؤ لكل عنصر.
- 3- نحسب العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ في الجزيء.

- ٤- تُربط الذرة المركزية بالذرات الأخرى بروابط تساهمية (كل نقطتين أو خط مستقيم قصير يمثل رابطة تساهمية وهي عبارة عن زوج من الإلكترونات تسمى الإلكترونات الرابطة).
- ٥- نطرح عدد الإلكترونات الرابطة من العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ ونوزع الباقي على الذرات الخارجية بحيث تحصل كل ذرة على ثمانية إلكترونات ما عدا الهيدروجين؛ يحصل على إلكترونين فقط.
- ٦- الباقي من الإلكترونات التكافؤ يضاف إلى الذرة المركزية على هيئة إلكترونات غير رابطة.
- ٧- إذا كان عدد الإلكترونات على الذرة المركزية أقل من ثمانية تستخدم الأزواج الإلكترونية غير الرابطة في إنشاء روابط ثنائية بين الذرة المركزية والذرات الخارجية.

مثال (١):

ارسم تركيب لويس لثنائي أكسيد الكربون CO_2



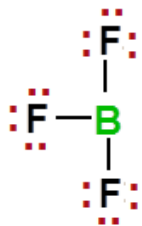
- ١- الذرة المركزية هي الكربون.
- ٢- عدد إلكترونات التكافؤ $= 4 + (6 \times 2) = 16$
- ٣- الفرق بين الإلكترونات الرابطة والعدد الكلي للإلكترونات التكافؤ $= 16 - 4 = 12$ ، توزع على الذرات الخارجية (O) لتحصل كل منها على ثمانية إلكترونات.
- ٤- لكي يحصل C على ثمانية إلكترونات، نكوّن روابط ثنائية بينه وبين ذرات O:



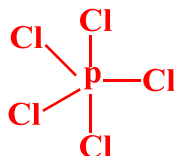
الزوج الرابط الثاني يسمى الرابطة π

مركبات لا تتبع قاعدة الثماني:

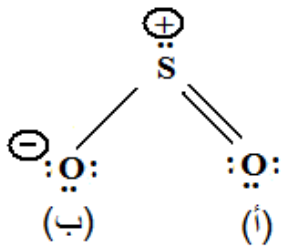
توجد مركبات لا تنطبق عليها قاعدة الثماني، مثل:



- ١- ثلاثي فلوريد البورون: تحتوي ذرة البورون على ستة إلكترونات فقط في المدار الخارجي، كما يوضح الرسم.



- ٢- خامس كلوريد الفسفور:

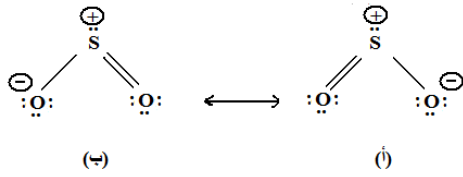
اللا موضعية والرنين الإلكتروني :Delocalization and resonance

لوحظ في بعض المركبات أن خواص الجزيء أو الأيون لا تتوافق مع وجود تركيب لويس واحد، فإذا اعتبرنا أن التركيب البنائي لجزيء SO_2 هو كما يوضح الرسم.. نلاحظ من هذا التركيب ما يلي:

(١) يوجد نوعان من الروابط، رابطة منفردة بين ذرة الكبريت S وذرة الأكسجين O (ب)، ورابطة مزدوجة بين ذرة الكبريت وذرة الأكسجين (أ)، هذا يعني أن طول الرابطة في الحالة الأولى ينبغي أن يكون أطول منه في الحالة الثانية، ولكن وجد عملياً تساوي روابط هذا الجزيء.

(٢) ذرة الأكسجين (ب) أكثر سالبية من ذرة الأكسجين (أ)، وهذا أيضاً غير صحيح عملياً، فالسالبية لكلا الذرتين متساوية.

نستنتج من ذلك أن هذا التركيب بمفرده لا يمكن أن يصف جزيء SO_2 نظراً لعدم توافقه مع خواص الجزيء نفسه، وفي مثل هذه الحالة يمكن استخدام بناءين أو أكثر من تراكيب لويس المتكافئة لتعبر عن الجزيء، ويطلق عليها التراكيب الرنينية resonance structures، ويمكن رسم تركيبين فقط (أ) و(ب) لجزيء SO_2 هكذا:



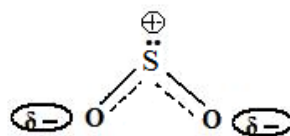
يمكن إذاً تمثيل الجزيء أو الأيون الذي يحتوى على روابط ثنائية بأكثر من شكل من أشكال لويس، وتختلف هذه الهياكل عن بعضها في موضع الرابطة الثنائية، أي أن إلكترونات الرابطة الثنائية لا تكون متمركزة في موضع محدد، ولكنها تتحرك من مكان إلى آخر، وتسمى هذه الاشكال هياكل الرنين.. ويجب ملاحظة الآتي في هذه التراكيب:

١- لكل ذرة تركيب إلكتروني يماثل أحد الغازات النبيلة.

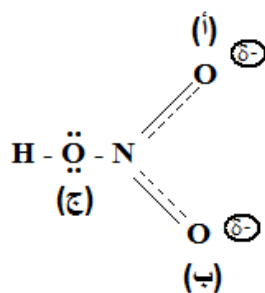
٢- يمكن تحويل أحد التراكيب إلى الآخر بإحداث تغيير في مواقع الإلكترونات فقط دون المساس بمواقع أنوية الذرات.

٣- هذه التراكيب متكافئة على الرغم من أنها ليست متماثلة، إلا أن أياً منها بمفرده لا يتفق مع قياسات هامة تخص جزيء SO_2 ؛ إذ أوضحت دراسات الأشعة السينية بشكل عام أن طول الرابطة المزدوجة يكون دائماً أقصر من طول الرابطة الأحادية، ولكن بدراسة روابط جزيء SO_2 ؛ ثبت أن جميع روابط (O – S) فيه متساوية في الطول، وتساوي ١,٤٣ أنجستروم. معنى ذلك أن أياً من التركيبين المذكورين لا يتفق مع هذه الحقائق العلمية، نظراً لوجود نوعين من الروابط، أحادية ومزدوجة، ومن ثم فإن هذين التركيبين غير صحيحين، ولا بد من البحث عن حل لهذه المشكلة.

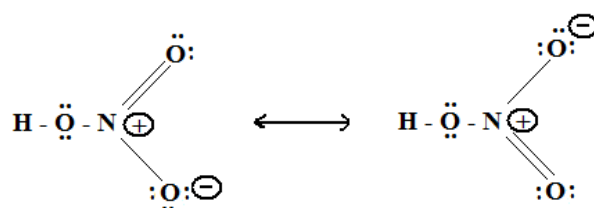
استطاعت نظرية الرنين وضع حل لهذه المشكلة بافتراض أن الجزيء أو الأيون عبارة عن هجين من كل هذه التراكيب، ويطلق عليه "الهجين الرنيني resonance hybrid"، ولذلك فإن التراكيب الرنينية ليست تراكيب حقيقية، وإنما افتراضات نظرية لا يمكن لأي منها أن يمثل الجزيء أو الأيون. بموجب نظرية الرنين فإن تركيب جزيء SO_2 يُعد هجيناً من التركيبين الافتراضيين، ويمكن كتابته كما يوضح الرسم:



ويلاحظ أن الروابط تظهر كمزيج من الخطوط الكاملة والخطوط المتقطعة، ويقصد بذلك أن الرابطتين متماثلتان.. ويمثل كلا منهما رابطاً وسطاً يقع بين الرابطة الأحادية والرابطة الثنائية. أما الرمز δ^- ، على كل ذرة أكسجين، فيشير إلى أن قيمة كل منهما تساوي $(-1/2)$ لأن ذرتي الأكسجين متماثلتين، وبذلك تتعادل شحنتيهما مع شحنة ذرة الكبريت في جزيء SO_2 ، ويتبين من ذلك أن كل ذرة أكسجين تحمل الشحنة السالبة نفسها، وهذا يؤكد توافق الهجين الرنيني مع خواص جزيء SO_2 الفعلية. ومن الأمثلة الأخرى جزيء HNO_3 الذي يمكن كتابة تراكيبه الرنينية هكذا:



ويمكن تمثيل الهجين الرنيني له هكذا:



حيث يكون طولي الرابطتين بين ذرة النتروجين وذرتي الأكسجين (أ، ب) متساويان ويساوي ١٢١ بيكومتر (بم)؛ وكل رابطة منهما تمثل رابطاً وسطاً يقع بين الرابطة الأحادية والرابطة الثنائية. أما طول الرابطة الأحادية التي تربط بين ذرتي النتروجين، والأكسجين (ج) فهي تساوي ١٤١ بم.

إن بعض التراكيب الرنينية لجزيء أو أيون ما؛ تمتلك طاقات أقل من غيرها، وتسهم بالتالي بنسبة أعلى في البناء الهجيني، وعلى العكس من ذلك فهناك تراكيب رنينية ذات طاقات عالية يكون إسهامها بسيطاً في البناء الهجيني.. ولكي نحدد مثل هذه الحالات نضع في اعتبارنا القواعد الآتية:

- (١) تختلف التراكيب الرنينية لجزيء أو أيون في ترتيب الإلكترونات حول الذرات وليس في ترتيب الأنوية. على سبيل المثال؛ يكون ترتيب الذرات في أيون السيانات هو OCN^- ، أما الترتيبين NOC^- ، CNO^- فلا يمكن اعتبارهما من التراكيب الرنينية لهذا الأيون، نظراً لاختلاف ترتيب أنوية الذرات فيهما عن الترتيب الأول.
- (٢) عند وجود تركيب رنيني لجزيء أو أيون يحتوي على ذرتين مرتبطتين ببعضهما، وتحمل كلا منهما شحنة من النوع نفسه: يستبعد مثل هذا التركيب من المشاركة في الهجين الرنيني بسبب تجاور شحنتين متماثلتين.
- (٣) إذا كان هناك عدد من التراكيب الرنينية لجزيء أو أيون، فإن التركيب الذي يحتوي على أقل عدد من الشحنات الشكلية وكذلك الذي تحتوي ذراته على أقل قيم من الشحنات الشكلية يكون هو أكثرها أهمية في المشاركة في الهجين الرنيني. إن أفضل التراكيب الرنينية على الإطلاق هي تلك التي لا تحتوي على شحنات شكلية مطلقاً.
- (٤) تحتوي جميع التراكيب الرنينية في العادة على نفس العدد من الإلكترونات الرابطة بحيث يكون أكثرها عدداً هو أكثرها أهمية.
- (٥) عند توزيع الشحنات الشكلية الموجبة والسالبة في التراكيب الرنينية، يجب مراعاة أن يتوافق هذا التوزيع مع مقدار السالبية الكهربائية للذرات، إذ ينبغي ألا توجد شحنات شكلية موجبة على الذرات الأكثر سالبية كهربية.

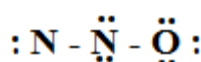
مثال (٢):

ارسم التراكيب الرنينية لجزيء N_2O ؟

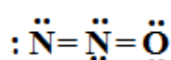
- نبدأ برسم أشكال لويس الممكنة لجزيء N_2O :

- عدد إلكترونات التكافؤ الكلية في الجزيء = $(2 \times 5) + 6 = 16$ إلكترونات

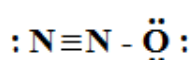
- نوزع إلكترونات التكافؤ حول ذرات الجزيء بالترتيب الذي شرحناه سلفاً، فنحصل على:



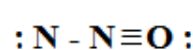
حيث تم استنفاد جميع إلكترونات التكافؤ وما زال عدد الإلكترونات حول ذرة النيتروجين اللا مركزية أقل من ثمانية، لذا ينبغي تحريك إلكترونات حتى تتحقق قاعدة الثمانية حول جميع ذرات الجزيء فنحصل على التراكيب الرنينية الممكنة التالية:



(ج)

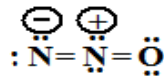


(ب)

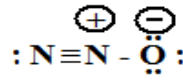


(أ)

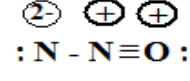
وبحساب الشحنات الشكلية على ذرات كل جزيء نحصل على:



(ج)

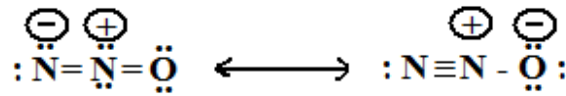


(ب)



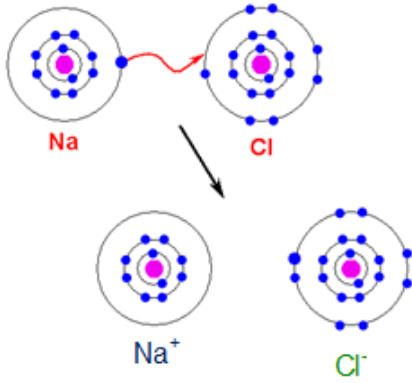
(أ)

يستبعد التركيب (أ) من المشاركة في الهجين الرنيني بسبب وجود شحنتين شكليتين موجبتين تحمل إحداها ذرة الأكسجين وتحمل الأخرى ذرة النيتروجين المركزية المرتبطة معها، لذلك يمكن كتابة التراكيب الرنينية لجزيء N_2O كما يلي:

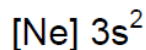
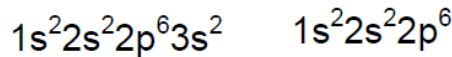
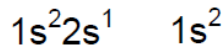
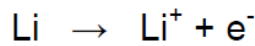


الروابط الأيونية Ionic bonds (الأيونات):

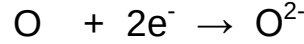
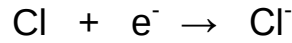
تتكون هذه الروابط بين فلز ولا فلز، وتنتج عن (انتقال) إلكترون أو أكثر من ذرة إلى أخرى. ويؤدي انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى إلى تكوين أيونات موجبة وأيونات سالبة. فالعناصر الفلزية مثل (Na، Mg، Zn) تميل إلى (إعطاء) إلكترونات وتتحول إلى أيونات موجبة cations. أما العناصر اللا فلزية



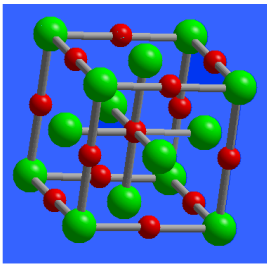
مثل (O، N، Cl) فتميل إلى (أخذ) إلكترونات فتتحول إلى أيونات سالبة anions. على سبيل المثال؛ عند اقتراب فلز الصوديوم Na من غاز الكلور Cl (لا فلز)؛ يمنح الصوديوم إلكترونه المنفرد إلى الكلور، وينتج عن ذلك جسيمين مشحونين (أيونين)؛ يُكوّننا كلوريد الصوديوم $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. الترابط الأيوني إذاً يعني تكوين روابط أيونية؛ بين أيونات موجبة وأيونات سالبة. تتكون الأيونات الموجبة عندما تفقد الذرة إلكترونات أو أكثر، ويلاحظ أنها تكون "مستقرة"؛ إذ تتحول إلى الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل:



أما الأيونات السالبة فتتكون باكتساب الذرة لإلكترون أو أكثر، فتصير مستقرة باكتساب الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل:



ويلاحظ أن كافة المركبات الأيونية تكون في الحالة الصلبة.. عند درجة حرارة الغرفة. وفي هذه الحالات



(الصلبة) تكوّن الأيونات شبكة أيونية ضخمة، حيث يحاط كل أيون بأيونات أخرى تحمل شحنة مضادة. لنأخذ كمثال المركب الأيوني كلوريد الصوديوم؛ نجد أن كل أيون صوديوم محاط بستة أيونات من الكلوريد، وكل أيون كلوريد محاط بستة أيونات من الصوديوم، كما يوضح الشكل.

وتتميز المركبات الأيونية بأن لها القدرة على توصيل التيار الكهربائي.. عندما تكون

منصهرة أو ذائبة في محلول مائي، حيث تستطيع أن تتحرك وتحمل الشحنة وتنقلها. ولا توجد جزيئات مستقلة أو منفصلة للمركب الأيوني في البلّورات، وإنما توجد شبكة متماسكة من الأيونات السالبة والأيونات الموجبة، مرتبة بانتظام في الاتجاهات الثلاثة، وتسمى هذه الشبكة بـ"الشبكة البلّورية".

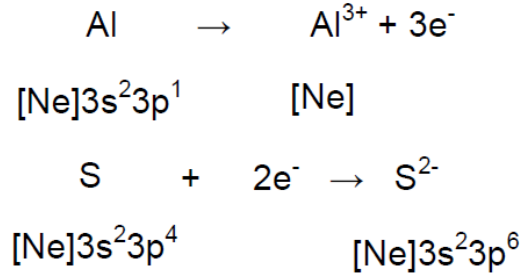
صيغ المركبات الأيونية:

من البديهي أن المركب لابد أن يكون متعادل الشحنة. ويمكن بالتالي معرفة النسبة التي تتحدّ بها ذرات العناصر المكونة للمركب الأيوني من خلال الشحنات التي يحملها كل من الأيون السالب والأيون الموجب. فعند تفاعل Al مع Cl لتكوين كلوريد الألمنيوم، على سبيل المثال، فإن ذرة Al تفقد إلكترونات التكافؤ الثلاثة لتصبح Al^{3+} ، وتكتسب كل ذرة من ذرات Cl إلكترون واحد لتكوّن Cl^{-} . ومعنى ذلك أن كل ذرة من ذرات Al تحتاج إلى ٣ ذرات من Cl لتكوّن AlCl_3 المتعادل. أما في أكسيد الصوديوم Na_2O ، فتفقد ذرة Na إلكترون التكافؤ لتتحول إلى أيون Na^{+} ، وتكتسب ذرة O إلكترونين لتصبح O^{2-} . والخلاصة أن ذرة O تحتاج إلى 2Na لتكوّن Na_2O المتعادل.

عند كتابة صيغ المركبات الأيونية؛ يكتب الأيون الموجب أولاً "إلى اليسار" ثم الأيون السالب. ويراعى في عدد الأيونات أن تكون الشحنة الكلية الموجبة مساوية للشحنة الكلية السالبة. كما ينبغي أن تكون النسبة بين عدد الأيونات الموجبة وعدد الأيونات السالبة أبسط نسبة عددية صحيحة.

مثال (٣):

لكتابة صيغة المركب الناتج من تفاعل الألمنيوم Al مع الكبريت S:

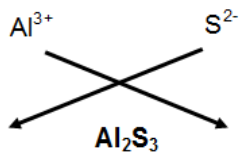


يمكن تحديد نسبة عدد أيونات Al^{3+} وعدد أيونات S^{2-} من المضاعف المشترك البسيط لـ ٣ ، ٢ ، وهو ٦:

- بقسمة ٦ على ٣ نحصل على عدد أيونات $\text{Al}^{3+} \leftarrow ٢$

- وبقسمة ٦ على ٢ نحصل على عدد أيونات $\text{S}^{2-} \leftarrow ٣$

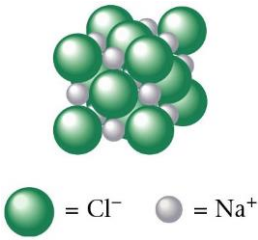
- وتكون صيغة كبريتيد الألمنيوم هي Al_2S_3



وهناك طريقة أخرى مختصرة بتبديل العدد المبين لشحنة كل عنصر ووضع كعدد سفلي للعنصر الآخر ←

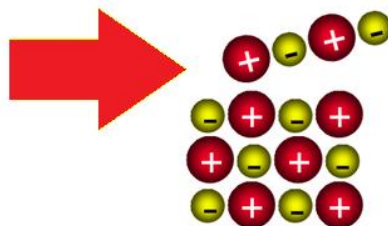
خواص المركبات الأيونية:

تتميز المركبات الأيونية بأن تركيبها بلّوري، وتُرتَّب الأيونات في البلّورة الصلبة بتكرار بديع منتظم. كما تتميز بالترابط القوي بين الأيونات، ولها تركيب صلب متماسك، ودرجات انصهار عالية- بسبب التجاذب القوي بين الأيونات. كما تتميز بالهشاشة والقابلية للطرق والسحب.

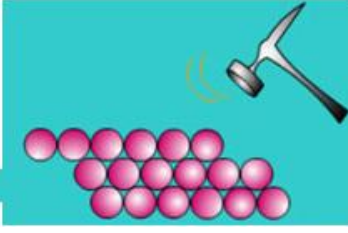


هشاشة المركبات الأيونية الصلبة:

المركبات الأيونية الصلبة "هشة"، أي قابلة للكسر بسهولة.. والسبب في ذلك هو أن أيونات المواد الأيونية تترتب على شكل صفوف من الأيونات الموجبة والسالبة، وعند إخضاع المركب الأيوني للطرق تنزاح الطبقات جانبياً فتتحول قوى التجاذب بين الشحنات المختلفة إلى قوى تنافر بين الشحنات المتماثلة، والتنافر القوي يحطم البلّورة.



الطرق والسحب:

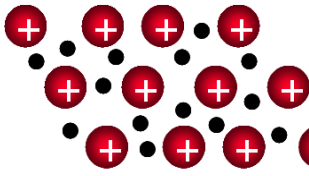


تتميز الفلزات بسهولة طرقها وتشكيلها بأشكال مختلفة، كما يمكن سحبها على هيئة أسلاك ممتدة.. والسبب في ذلك هو أن الإلكترونات- المنتشرة بين الذرات- تسمح للذرات بالانزلاق عليها. فعند تعريض الفلز للطرق لتكوين صفيحة رقيقة فإن صفوف الأيونات الموجبة تنزلق على بعضها، لكنها تبقى في سبل الإلكترونات نفسه، وتبقى قوة الجذب بين الإلكترونات السابحة والأيونات الموجبة دون تغيير.

لماذا لا توصل المركبات الأيونية الصلبة الكهرباء؟

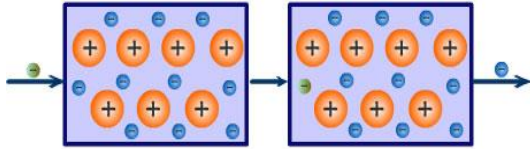
الأيونات في الحالة الصلبة للمواد تكون ممسوكة في مكانها، وهذا هو السبب في أن المركبات الأيونية الصلبة تكون عازلة (غير موصلة للتيار الكهربائي). ويمكن للأيونات أن تتحرك عند صهر المادة الصلبة، لذا فالمركبات الأيونية المنصهرة توصل التيار الكهربائي؛ وبالطبع فإن التوصيل الكهربائي يسمح للشحنات بالتحرك. ولا يقتصر التوصيل على المواد المنصهرة.. فالمركبات الأيونية الذائبة في الماء توصل التيار أيضا.

الروابط الفلزية Metallic bonds:



كيف تُمسك الذرات معا في الحالة الصلبة؟.. تُمسك بسبب تكون ما يعرف بالرابطة الفلزية وهي روابط كيميائية تنشأ بين عنصرين من الفلزات، عبارة عن قوى تجاذب كهربائي بين الأيونات الموجبة والإلكترونات السالبة بالرابطة

الفلزية، وهي التي تربط البلورة الفلزية بالكامل. والسبب في ذلك هو أن ارتباط الفلزات بالإلكترونات التكافؤ ضعيف جدا، لأن سالبيتها الكهربائية منخفضة.. ويمكن تخيلها



كأيونات موجبة "تُعوم" في بحر من الإلكترونات. لذا فالإلكترونات تكون حرة الحركة خلال المادة الصلبة، وهذا هو

السبب في أن الفلزات توصل التيار الكهربائي. فعند مرور تيار كهربائي في سلك أو قطعة فلزية، فإن الإلكترونات الداخلة تدفع إلكترونات الفلز لتخرج من الطرف الآخر للسلك أو القطعة الفلزية.. فيمر التيار الكهربائي.

الروابط التساهمية Covalent bonds (الجزئيات):

الرابطة التساهمية هي النوع الأكثر شيوعا في الترابط الكيميائي. وهي تنشأ (عموما) بين عنصرين لا فلزين لا يميلان إلى فقد إلكترونات، فيسهم كل عنصر منهما ببعض إلكتروناته. والعناصر التي تفضل الربط التساهمي هي تلك التي تقع يمين الجدول الدوري (اللافلزات)؛ ويتم الارتباط بالمشاركة بين الذرتين بزواج أو أكثر من الإلكترونات.

1A	2A		3A	4A	5A	6A	7A	8A
H	Be		B	C	N	O	F	
				Si	P	S	Cl	
					As	Se	Br	
						Te	I	

ويمكن أن نشبه هذه الرابطة برجلين يتغيان قضيباً معدنياً، وكلاهما متمسك به.. فإذا أمسك كلاهما بهذا القضيب بإحكام، فقد صارا (مرتبطين)، لأن كلاهما لا يستطيع الابتعاد عن الآخر دون فك هذا الارتباط. إن وحدة المادة التي تنشأ من ارتباط ذرتين أو أكثر هي (الجزء)؛ فمثلاً HF، ينتج من مشاركة كلا من H، F في إلكترونين:



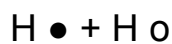
هناك بعض العناصر الموجودة طبيعياً كجزيئات لا ذرات، حيث تتواجد على هيئة جزيء ثنائي الذرة؛ بارتباط ذرتين من العنصر نفسه معاً برابطة تساهمية، مثل: H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

أنواع الروابط التساهمية:

يمكن تقسيم الروابط التساهمية إلى فئتين؛ نقية، وقطبية:

الروابط التساهمية النقية Pure covalent bonds:

تنشأ عندما تكون الذرتان متساويتين في السالبية الكهربائية (ذرتين متشابهتين)، مثل الرابطة في جزيء الهيدروجين H_2 حيث يقضي إلكترونات الرابطة وقتاً متساوياً في حيازة كل ذرة، وتكون الشحنة النهائية لكل ذرة مساوية للصفر:



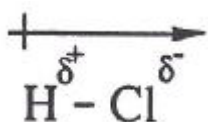
ذرتي هيدروجين



جزيء هيدروجين

الروابط التساهمية القطبية Polar covalent bonds:

تنشأ بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية مثل الرابطة في جزيء كلوريد الهيدروجين HCl، السالبية الكهربائية للكلور = ٣، وللهدروجين = ١,٢. ونظراً لأن ذرة الكلور أكثر سالبية من ذرة الهيدروجين، فإن إلكترونات الرابطة يقضيان فترة أطول مع ذرة الكلور، فتظهر عليها شحنة سالبة جزئية، وتظهر على ذرة الهيدروجين شحنة موجبة جزئية.



وتوجد ثلاثة أنواع من الروابط التساهمية:

- (١) رابطة تساهمية أحادية: تنشأ بالمشاركة بين ذرتين بزواج من الإلكترونات.
- (٢) رابطة تساهمية ثنائية: تنشأ بالمشاركة بين ذرتين بزوجين من الإلكترونات.
- (٣) رابطة تساهمية ثلاثية: تنشأ بالمشاركة بين ذرتين بثلاثة أزواج من الإلكترونات.

السمات المميزة للمركبات التساهمية:

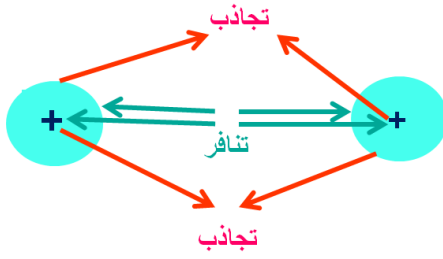
- (١) توجد المركبات التساهمية على هيئة جزيئات مستقلة، ترتبط بقوى تجاذب ضعيفة، لذا تسمى بالمواد الجزيئية.
- (٢) المواد الجزيئية يمكن أن توجد في الحالة الصلبة (مثل السكر) أو السائلة (مثل الماء) أو الغازية (مثل الهيدروجين)، ويمكن لمادة جزيئية واحدة أن تمتلك حالات المادة الثلاث برفع درجة حرارتها.. كما يحدث للثلج الذي يتحول إلى ماء سائل ثم إلى بخار بالتسخين.
- (٣) محاليل المواد الجزيئية قد توصل التيار الكهربائي مثل محاليل الأحماض، وقد تكون غير موصلة مثل محلول السكر في الماء. والسبب في ذلك هو أن محاليل الأحماض مثل حمض الهيدروكلوريك HCl تتفكك إلى أيونات موجبة وأخرى سالبة، فتوصل التيار الكهربائي، أما محلول السكر فهو غير موصل لأنه يتفكك إلى جزيئات متعادلة عند إذابته في الماء.
- (٤) تتميز المركبات التساهمية بأن درجات انصهارها منخفضة.

مقارنة بين كل من الروابط والمركبات (الأيونية والتساهمية)

الرابطة الأيونية	الرابطة التساهمية
(١) تتكون نتيجة فقد واكتساب إلكترونات.	تتكون بمشاركة زوج أو أكثر من الإلكترونات.
(٢) تنشأ بين فلز ولا فلز.	تنشأ بين لا فلز ولا فلز.
(٣) ليس لها وجود مادي.	لها وجود مادي.

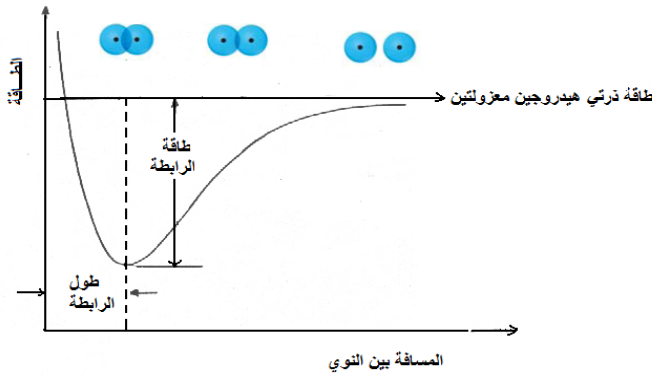
المركبات الأيونية	المركبات التساهمية
(١) مواد صلبة متبلرة.	مواد صلبة وسائلية وغازية
(٢) درجة غليانها وانصهارها مرتفعة.	درجة غليانها وانصهارها منخفضة.
(٣) تذوب بالمركبات القطبية مثل الماء ولا تذوب بالمركبات غير القطبية (العضوية) مثل البنزين.	تذوب بالمركبات غير القطبية مثل البنزين، وشحبة الذوبان بالمركبات القطبية مثل الماء.
(٤) محاليلها ومصاهيرها توصل التيار الكهربائي.	محاليلها ومصاهيرها لا توصل التيار الكهربائي.

طاقة الربط التساهمي Energy of covalent bond:



كيف يتكون جزيء الهيدروجين H_2 ؟، الرابطة التساهمية للهيدروجين $H-H$ هي القيمة الصافية لقوى التجاذب والتنافر. التجاذب بين النواة والإلكترون يكون أكبر من التنافر بين كل من النواة والنواة، والإلكترون والإلكترون، والنتيجة النهائية هي قوة تجاذب تربط الذرتين معا لتكوين جزيء هيدروجين H_2 .

تعتمد القيمة العددية لقوى التجاذب والتنافر في الرابطة التساهمية على المسافة بين الذرات، فإذا كانت ذرتي الهيدروجين بعيدتين جدا عن بعضهما، فإن قوى التجاذب تكون صغيرة، ولا يحدث ترابط. وإذا كانت ذرات



الهيدروجين قريبة جدا من بعضها، فإن التنافر بين الأنوية يصبح في منتهى القوة لدرجة أنه يدفع الذرات بعيدا. لذا فإن هناك مسافة مثلى حيث تكون قوى التجاذب الإجمالية ذات قيمة عظمى ويكون جزيء $H-H$ مستقرا. إن هذه المسافة المثلى بين الأنوية تسمى (طول الرابطة). ويبلغ طول الرابطة في جزيء H_2 ٧٤ بم. في الرسم البياني للطاقة

مقابل المسافة بين الأنوية، يتوافق طول الرابطة مع قيمة الطاقة الدنيا، وهو الوضع الأكثر استقرارا.

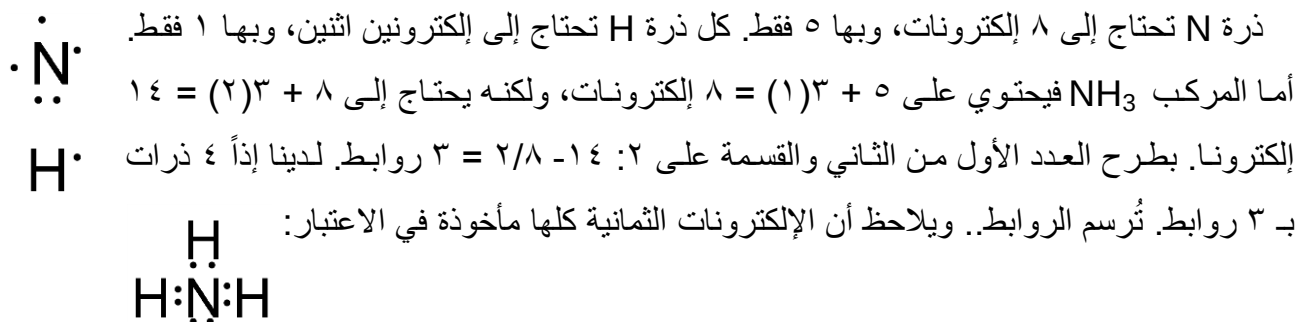
كيف توزع الإلكترونات في المركب التساهمي؟

كما أسلفنا في الحديث عن رموز لويس.. توزع الإلكترونات هكذا: اجمع كل إلكترونات التكافؤ، ثم احسب العدد الإجمالي للإلكترونات الذي يجعل كل الذرات مثل العناصر النبيلة، ثم اطرح العدد الأول من العدد الثاني، ثم اقسم على ٢.. تحصل على عدد الروابط. بعد ذلك قم بتوزيع باقي الإلكترونات لتحقيق قاعدة الثمانية.

مثال (٤):

كيف توزع الإلكترونات في مركب النشادر NH_3 ؟

النشادر يحتوي على نتروجين N ، هيدروجين H .



مثال (٥):

كيف توزع الإلكترونات في مركب سيانيد الهيدروجين HCN؟

HCN: الكربون ذرة مركزية، ولدينا ذرة N: تحتاج ٨ إلكترونات؛ بها ٥، وذرة C: تحتاج ٨ إلكترونات؛

بها ٤، وذرة H: تحتاج إلكترونين، بها ١

∴ HCN به: ٥ + ٤ + ١ = ١٠، ولكنه يحتاج إلى: ٨ + ٨ + ٢ = ١٨

∴ عدد الروابط = ٢ / (١٠ - ١٨) = ٤ روابط

من الواضح أن لدينا ٣ ذرات، ٤ روابط.. توجد إذاً روابط متعددة، وهي ليست لـ H بالطبع لأنه أحادي التكافؤ. ننشئ رابطتين منفردتين (رابطة بين H، C؛ ورابطة بين C، N.. ونحتاج بالتالي إلى رابطتين إضافيتين.. يجب أن يكونا بين C، N.

حتى الآن المستخدم ٨ إلكترونات فقط- ويبقى ٢ مطلوب إضافتهما.. يجب وضعهما على N لإكمال الثمانية:

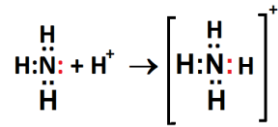


وعادة ما نستخدم خطأً للتعبير عن الرابطة، كل (خط) يمثل إلكترونين، فمثلاً جزيء الماء H₂O... يرسم كما يلي.. وهذه تسمى صيغة تركيبية.



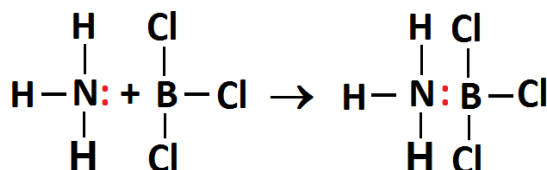
الرابطة التساهمية التساندية (التناسقية) Coordinate-covalent bond:

هي نوع خاص من الروابط التساهمية حيث يأتي إلكترون الرابطة من ذرة واحدة. في جزيء النشادر مثلاً، يوجد على ذرة N زوج من الإلكترونات غير مستخدم في تكوين الروابط الثلاث N-H، هذان الإلكترونان يسميان الزوج المنفرد (lone pair). مثال ذلك أيون الأمونيوم الناتج من التفاعل:

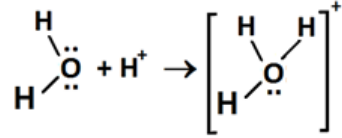


بمجرد تكوين الرابطة التساهمية التساندية فإنها لا تختلف عن أية رابطة تساهمية أخرى، إذ ثبت تجريبياً أن الروابط N-H الأربعة متساوية.

وينطبق الأمر نفسه على تفاعل النشادر مع ثلاثي كلوريد البورون (كما توضح المعادلة التالية).. ونظراً لأن هذا المركب ينتج من إضافة جزيء إلى آخر، لذا فهو يعرف بمركب إضافة.



ومثال آخر: تكوين أيون الهيدرونيوم H_3O^+ عند إذابة الحوامض القوية (مثل HCl ، HNO_3) في الماء، حيث تتفكك إلى الأيونات السالبة (Cl^-)، (NO_3^-) وأيون (H^+). أيون (H^+) عبارة عن بروتون صغير الحجم، وشحنته الموجبة عالية؛ لذا لا يوجد في حالة انفراد.. بل يكون رابطة مع جزيء الماء:



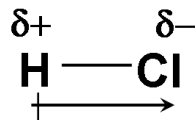
قطبية الرابطة:

الرابطة بين ذرات العناصر المختلفة تكون قطبية بهذه الدرجة أو تلك نظراً لاختلاف السالبية الكهربائية لها. ففي جزيء كلوريد الهيدروجين HCl ، مثلاً، تكون السحابة الإلكترونية الرابطة مزاحة نحو الذرة الأكثر كهروسالبية وهي ذرة الكلور. لذا فلن تتعادل عندئذ شحنة نواة الهيدروجين، بينما تصبح الكثافة الإلكترونية على ذرة الكلور أكثر مما ينبغي وتزيد عن شحنة النواة. وبعبارة أخرى، تكون ذرة الهيدروجين في HCl مستقطبة إيجابياً وتكون ذرة الكلور مستقطبة سلبياً، بمعنى أنه تظهر على ذرة الهيدروجين شحنة موجبة وعلى ذرة الكلور شحنة سالبة (جزئياً). ويمكن تجريبياً تعيين هذه الشحنة δ المسماة بالشحنة الفعالة.

يتطلب تقييم القدرة التفاعلية للجزيئات معرفة التوزيع الأصلي للكثافة الإلكترونية واحتمال تغيرها، ويعبر عن هذا الاحتمال باستقطابية الرابطة، أي قدرتها على أن تصبح قطبية (أو أكثر قطبية) من جراء تأثير مجال كهربائي خارجي على الجزيء. وبما أن كل ذرة أو جزيء مرتبط بمجال كهربائي، لذا يتم استقطاب الجزيء المعني بفعل جزيئات أخرى كجزيئات المادة التي تشترك معه في التفاعل. يؤدي الاستقطاب أحياناً إلى قطع الرابطة تماماً وانتقال الزوج الإلكتروني الرابط إلى ذرة من الذرات مكوناً أيونا موجبا وآخر سالبا.

الروابط القطبية:

نظراً لأن الذرة تحمل شحنة (جزئية)؛ فمن الوارد أن تكون هناك رابطة قطبية:



$\delta+$ تعني شحنة جزئية موجبة، $\delta-$ تعني شحنة جزئية سالبة. تسحب ذرة Cl الإلكترونات إليها، أي أن الإلكترونات تقضي وقتاً أكبر قرب Cl .

عندما تربط الرابطة بين ذرتين متشابهتين؛ تتوزع الإلكترونات بالتساوي.. هذه الرابطة تكون رابطة تساهمية غير قطبية. وعند ربط ذرتين مختلفتين، فالإلكترونات قد لا تكون موزعة بالتساوي، في هذه الحالة تكون الرابطة تساهمية قطبية. يتبين ذلك من مقارنة السالبية الكهربائية لذرتي الرابطة. والسالبية الكهربائية هي مقياس لقوة جذب الذرات للإلكترونات الرابطة. وكلما زاد (الفرق في السالبية الكهربائية)، تكون الرابطة أكثر قطبية:

0.0 - 0.5 رابطة تساهمية غير قطبية.

0.5 - 1.0 رابطة تساهمية متوسطة القطبية.

1.0 - 2.0 رابطة تساهمية قطبية.

> 2.0 رابطة أيونية.

الجزئيات القطبية:

الجزئيات القطبية هي جزئيات لها طرف موجب، وطرف سالب. يحتوي الجزيء على روابط قطبية، يمكن التعرف عليها من السالبية الكهربائية، ويحدد الشكل الهندسي للجزيء قطبيته؛ فمثلاً:

□ CO₂ جزيء خطي، لا قطبي

□ H₂O جزيء منثني، قطبي

قوى التجاذب بين الجزئيات:

ما الذي يربط الجزئيات ببعضها؟، هناك قوى تجاذب داخلي بين الذرات intramolecular forces مثل الروابط التساهمية في جزيء الماء. ولكن الماء يتواجد في صورة صلبة، سائلة أو غازية تبعاً لدرجة الحرارة، وهذا يعني أن هناك قوى تجاذب أخرى بينية intermolecular forces بين الجزئيات.. وهذه القوى هي التي تربط الجزئيات عند درجات حرارة معينة. قوى التجاذب البينية تسمى عادة قوى (فاندرفالز)؛ وتشمل:

- القوى بين أيون وثنائي القطبية

- القوى بين ثنائي القطبية وثنائي القطبية

- قوى لندن.

- وهناك قوى تجاذب بينية أخرى توجد في أنواع معينة من الجزئيات؛ وهي الرابطة الهيدروجينية.

كل هذه القوى البينية عبارة عن قوى كهربائية تنشأ من التجاذب بين الشحنات المختلفة، أو التنافر بين الشحنات المتشابهة.

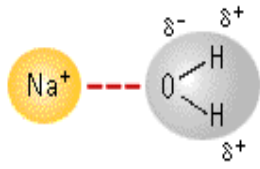
قوى الأيون- ثنائي القطبية:

عندما يتشكل المركب الكيميائي من ذرات ذات سالبية كهربائية مختلفة فإن

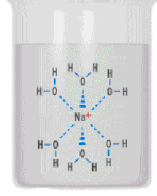


السحابة الإلكترونية تكون مزاحة في اتجاه الذرات ذات السالبية الكهربائية الأعلى؛ وتظهر بالتالي شحنة جزئية سالبة على الذرة التي أزيحت السحابة

باتجاهها، وشحنة جزئية موجبة على الذرة التي أزيحت عنها السحابة الإلكترونية.. وتسمى هذه الإزاحة بالاستقطاب.

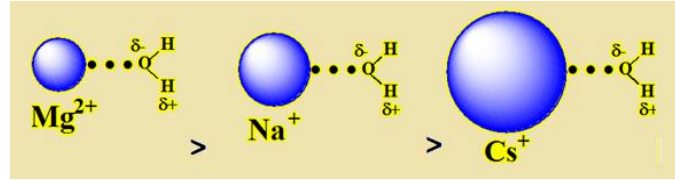


قوى الأيون- ثنائي القطبية هي تلك الناتجة عن التأثير الكهربائي بين أيون والشحنات الجزئية الموجودة على جزيء مستقطب. هذه القوى تكون هامة في المحاليل المائية للمركبات الأيونية مثل (NaCl) حيث تحيط جزيئات الماء المستقطبة الأيونات.



ويلاحظ أن هناك الكثير من الأيونات الفلزية مميهة (محاطة بجزيئات الماء).. وهذا هو سبب ذوبان الأملاح الفلزية في الماء. تتراوح قوى الأيون- ثنائي القطبية بين ١٠ و ٥٠ ك ج/مول.

تعتمد قوة التجاذب بين الأيونات وثنائي القطبية على شحنة الأيون، وعلى المسافة بين الأيون وثنائي القطبية.



قوى ثنائي القطبية - ثنائي القطبية:

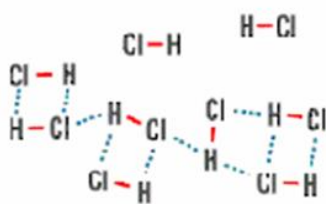
تمتلك الجزيئات المتعادلة المستقطبة قوى ثنائي القطبية- ثنائي القطبية؛ كنتيجة للتأثير الكهربائي بين الأقطاب في الجزيئات المتجاورة. هذه القوى يمكن أن تكون قوى جذب أو قوى تنافر، ويعتمد ذلك على اتجاه الجزيئات. هذه القوى تربط الجزيئات ثنائية القطب ببعضها.

قوى ثنائي القطبية- ثنائي القطبية ضعيفة عموماً، وتتراوح



طاققتها بين ٣ و ٤ ك ج/مول. وتتزايد هذه القوى بزيادة عزم ثنائي القطب ($\mu = z \times r$)، وتتزايد بالتالي الحرارة اللازمة

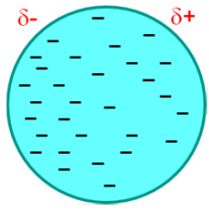
للتغلب على هذه القوى؛ لذا فإن المواد ذات عزم ثنائي القطب العالي تكون درجة غليانها عالية. ويلاحظ تأثير هذه القوى على درجات الغليان للجزيئات البسيطة. ويوضح الجدول التالي أنه على الرغم من تساوي الوزن الجزيئي، فإن نقطة الغليان تكون أعلى في حالة وجود تلك القوى:



المركب	الوزن الجزيئي	نقطة الغليان
N ₂	28	-196 °C
CO	28	-192 °C
Br ₂	160	59 °C
ICl	162	97 °C

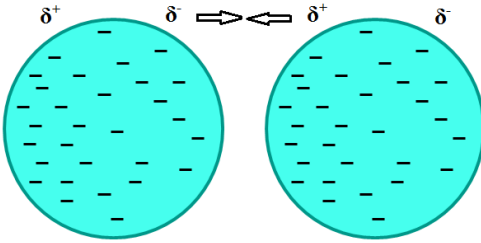
قوى لندن:

تمارس الذرات غير المتحدة والجزيئات اللا قطبية تجاذبات ضعيفة. والدليل على ذلك أن هناك مواد مثل البنزين C_6H_6 لها عزم ثنائي القطب "صفر"، ورغم ذلك فهي سائل. أيضا هناك إمكانية لتكثيف بعض المواد مثل (He) ، (H_2) إلى سوائل بالتبريد. هناك إذاً قوى تجاذب لربط الجزيئات ببعضها في الحالة السائلة.. هذه القوى تسمى "قوى لندن".



عندما تتحرك الإلكترونات حول ذرة أو جزيء، فإن حركتها تكون عشوائية بحيث أنه في لحظة ما تتوفر فرصة لعدد أكبر من الإلكترونات في التواجد على جانب من الجسم أكثر من الجوانب الأخرى. في هذه اللحظة يكون الجسم ثنائي القطب، ويسمى ثنائي قطب لحظي. وأثناء تكوين النهاية السالبة لثنائي قطب لحظي في جزيء تُدفع الإلكترونات

بعيدا في الجسم المجاور ويتكون ثنائي قطب لحظي على الجار، فيجذب بعضهم بعضا. يؤدي ذلك إلى جذب لحظي يساعد في تماسك الجزيئات ببعضها.

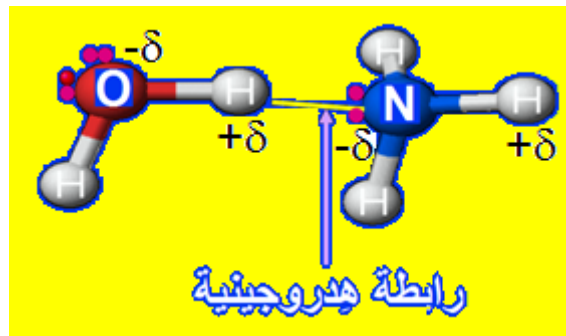


قوى لندن تكون عادة ضعيفة نسبيا بسبب وجودها اللحظي سريع الزوال، وهي موجودة بين كافة الجسيمات، أي الأيونات والجزيئات القطبية واللا قطبية، ولكنها تلعب دورا ثانويا جدا في التجاذبات بين الأيونات.. وتلعب دورا لا بأس به في التجاذبات القائمة بين جميع أنواع الجزيئات، خصوصا اللا قطبية .

الجزيئات الكبيرة والذرات الثقيلة (على عكس الخفيفة) تكون أكثر استقطابا لأن لديها إلكترونات أكثر، بعضها بعيد عن النواة وارتباطه بها ضعيف. في الهالوجينات مثلا، F_2 جزيء صغير واستقطابه ضعيف، بينما I_2 جزيء أكبر والاستقطاب فيه أكبر .. لذا فالفلور غاز واليود صلب لأن قوى لندن في الأول أقل منها في الثاني.

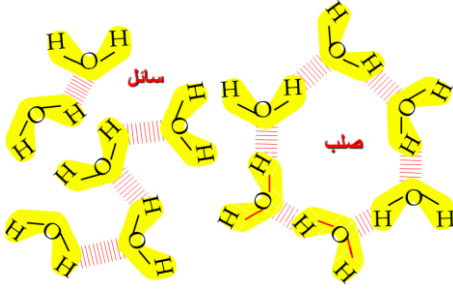
الروابط الهيدروجينية:

عبارة عن تجاذب بين زوج منفرد من الإلكترونات (غير مشارك) على ذرة لها سالبية كهربية (F, N, O) وذرة (H) مرتبطة بذرة أخرى ذات سالبية كهربية.. مثل جزيء الماء، وجزيء النشادر.



الروابطة بين H و (N، O أو F) تكون قطبية جدا بشحنة موجبة (جزئيا) على H، وشحنة جزئية سالبة على الذرة الأخرى. ونظرا لأن ذرة H نواتها غير محجوبة، وحجمها صغير.. ويمكن أن تقترب جدا، لذا فالتجاذب (ثنائي القطب- ثنائي القطب) قوي، وتنشأ الرابطة الهيدروجينية.

الماء بصفة خاصة قادر على تكوين شبكة عريضة ثلاثية الأبعاد من الروابط الهيدروجينية، لأن كل جزيء من الماء يمتلك ذرتي H، وزوجين من الإلكترونات غير المشاركة (المنفردة).



الروابط الهيدروجينية يمكن أن تكون قوية بطاقات تصل إلى ٤٠ ك ج/مول. وهي السبب في امتلاك الماء لقيمة عالية من السعة الحرارية النوعية. لذا فالماء يستخدم في إطفاء الحرائق ويلطف الجو حول البحار والبحيرات، وهو السبب في إطلاق العواصف الرعدية لكميات ضخمة من الطاقة.

إذا لاحظنا درجات الغليان لهيدريدات عناصر المجموعتين ١٧، ١٨، ١٩ بالجدول الدوري نجد أنها تزيد عموما بزيادة الوزن الذري بالنسبة لكل مجموعة (بسبب زيادة قوى لندن).. ولكن ٣ منها، هي (H₂O، NH₃)، تمتلك درجات غليان أعلى بسبب الروابط الهيدروجينية.

يمكن لجزيئات المواد المختلفة الارتباط ببعضها بأكثر من قوة، فمثلا (HF) ترتبط جزيئاته بالقوى: رابطة هيدروجينية، قوى لندن، ثنائي القطب- ثنائي القطب.

نظرية تنافر زوج إلكترونات غلاف التكافؤ (VSEPR):

نلاحظ هنا أن اسم النظرية يدل على مفهومها:

➤ تنافر زوج إلكترونات- أزواج الإلكترونات تحاول ترتيب نفسها لتكون أبعد ما يمكن عن بعضها البعض، بهدف أن يكون التنافر عند حده الأدنى.

➤ غلاف التكافؤ- يقصد به الإلكترونات الخارجية.

وهي نظرية بسيطة في مفهومها، ولكنها أحرزت نجاحا ملحوظا في التنبؤ بالهندسة الجزيئية للمركبات. وعند تطبيق هذه النظرية؛ فليس من الضروري استخدام فكرة الأفلاك الذرية.. ولكن فقط تركيب نقاط الإلكترونات بالجزيء؛ فيمكن التنبؤ بشكله العام. تقترح النظرية أن: الترتيب الهندسي للذرات، أو مجموعات الذرات (الربائط ligands) حول ذرة مركزية؛ يتعين بالتنافرات بين أزواج الإلكترونات الموجودة في غلاف تكافؤ الذرة المركزية، ويمكن تحديد قيم الزوايا بين الروابط. وهي تبني على عدد أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ، المرتبطة وغير المرتبطة.. ويسمى الزوج غير المرتبط بـ "الزوج المنفرد lone pair"، وللتوضيح فهناك نوعان من أزواج الإلكترونات:

(١) أزواج إلكترونات رابطة Bonding electron pairs

(٢) أزواج إلكترونات غير رابطة Non-bonding electron pairs

وعموماً فإن التنافر بين (زوج إلكتروني غير رابط - زوج إلكتروني غير رابط) يكون أكبر من التنافر بين (زوج إلكتروني رابط - زوج إلكتروني رابط). والسبب في ذلك هو أن الزوج الإلكتروني غير الرابط لا يجذب إلا في اتجاه نواة ذرة واحدة فقط. في حين أن الزوج الإلكتروني الرابط يجذب إلى نواتي الذرتين المرتبطتين، ومن ثم فإن الزوج الإلكتروني غير الرابط يكون أقل ارتباطاً بالذرة المركزية، وبالتالي يكون امتداده الفراغي أكبر ويشغل حيزاً من الفراغ أكبر. لذا ينبغي أن تكون الأزواج الإلكترونية غير الرابطة في مواضع حول الذرة المركزية بحيث تكون متجاورة مع أقل عدد ممكن من الأزواج الإلكترونية الأخرى في الجزيء، بالإضافة إلى وجودها في مواضع متباعدة عن بعضها البعض بقدر المستطاع لكي يحدث أقل تنافر ممكن بينها. بناء على ذلك فيمكن شرح التركيب الهندسي للحالة المستقرة في الجزيء أو الأيون على أساس وجود تنافر كهروسكوني (كهروستاتيكي) بين الأزواج الإلكترونية في غلاف تكافؤ الذرة المركزية حيث تفيد اتجاهات الأزواج الإلكترونية الرابطة في تحديد مواضع الذرات المحيطة بالذرة المركزية في الجزيء أو الأيون. هذه الاتجاهات تتأثر بالأزواج الإلكترونية غير الرابطة، إن وجدت. ويتم تحديد شكل الجزيء أو الأيون على أساس مواضع أنوية الذرات، ولتحديد المواضع النسبية المتوقعة للذرات المحيطة بالذرة المركزية ينبغي أن نضع في اعتبارنا في بادئ الأمر ترتيب الأزواج الإلكترونية لغلاف التكافؤ، فمنها ما يستخدم في الربط ومنها (إن وجد) ما يكون حراً، وتشير الاتجاهات الثابتة للأزواج الرابطة إلى الشكل الهندسي للجزيء أو الأيون. ونظراً لإمكانية وجود عدة ترتيبات لهذه الأزواج الإلكترونية في الجزيئات والأيونات المختلفة، فقد أمكن الحصول على عدد من الأشكال الهندسية الفراغية.

لنأخذ الميثان CH_4 مثلاً؛ ونرسم صيغته التركيبية:

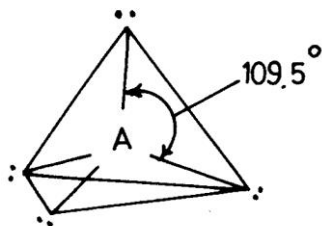
◀ به ٤ + ٤ = ٨ إلكترونات

◀ يحتاج إلى ٨ + ٤ = ١٦ إلكترونات

◀ $2 / (8 - 16) = 4$ روابط

لدينا إذاً أربعة روابط مفردة، سوف تلبي حاجة كل الذرات. إن وجود ٤ أزواج من الإلكترونات سوف يدفع الذرات بعيداً.. وأبعد زاوية ممكنة هي $109,5^\circ$.

لو أن لدينا ٤ ذرات مرتبطة بالذرة المركزية:



يكون الشكل الأساسي رباعي السطوح، وهو عبارة عن هرم قاعدته مثلثة، والشكل نفسه يكون لأي شيء بأربعة أزواج. عند وجود أربع مجموعات من الأزواج الإلكترونية حول الذرة المركزية A فإننا نحصل على أقل تنافر بينها

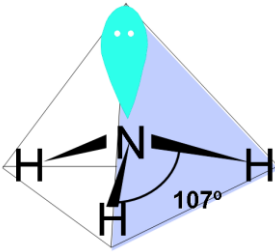
عندما تتجه هذه المجموعات حول A لتعطي الترتيب رباعي الأوجه tetrahedral arrangement وهو شكل هندسي فراغي هرمي ذي أربعة وجوه متساوية (عندما يكون رباعي الأوجه منتظماً)؛ كل وجه منها يتكوّن من مثلث متساوي الأضلاع وتقع الذرة المركزية A في مركز رباعي الأوجه وتتجه المجموعات الإلكترونية الأربعة حول الذرة A بحيث تقع عند أركان الشكل رباعي الأوجه وتكون جميع الزوايا بينها متساوية وتساوي $109,5^\circ$.

إن الحالة التي يوجد فيها أربعة أزواج إلكترونات في غلاف تكافؤ الذرة المركزية تقودنا إلى التنبؤ بوجود أربعة أشكال هندسية مختلفة مشتقة من الشكل الهندسي لرباعي الأوجه، وتنشأ هذه الأشكال نتيجة وجود أربعة أزواج إلكترونات رابطة أو ثلاثة أزواج إلكترونات رابطة أو زوجين إلكترونين رابطتين، كما في جزيئات CH_4 و NH_3 و H_2O على الترتيب.

مثلاً؛ يمكن كتابة الشكل النقطي لجزيء CH_4 هكذا (كما بالرسم)، حيث توجد أربعة أزواج إلكترونات في غلاف تكافؤ ذرة الكربون لها الترتيب رباعي الأوجه. وحيث إن الأزواج الإلكترونية الأربعة رابطة فإن الشكل الهندسي لجزيء CH_4 يكون رباعي الأوجه.

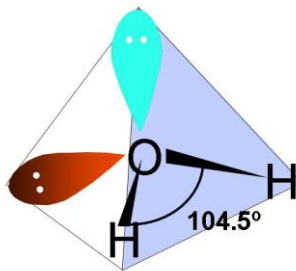
أما في حالة ٣ أزواج مرتبطة، ١ زوج منفرد:

في هذه الحالة؛ مازال الشكل رباعي السطوح رغم وجود ٣ روابط فقط، ويسمى هرمي مثلثي. السحابة الإلكترونية للزوج المنفرد تكون منتشرة أكثر من سحابة الإلكترونين المرتبطين؛ لأن إلكترون الزوج المنفرد غير محصورين بين ذرتين.. لذا تضغط على أزواج إلكترونات الروابط فتقل الزاوية عن $109,5^\circ$ ، وتصل إلى 107° ، كما يوضح الشكل.



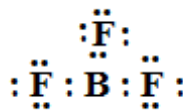
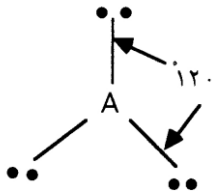
وفي حالة ٢ زوج مرتبط، ٢ زوج منفرد:

هنا مازال الشكل رباعي السطوح رغم وجود رابطتين فقط، ويسمى منثني bent، وهنا تقل الزاوية إلى $104,5^\circ$ ، بالتفسير نفسه.



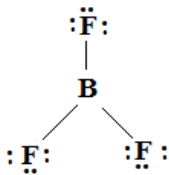
أما في حالة ٣ ذرات بلا زوج منفرد:

في هذه الحالة تكون أبعد زاوية ممكنة هي 120° ، ويكون الشكل مسطحا، ويسمى مستوي مثلثي. عندما توجد ثلاث مجموعات إلكترونية (تتكون المجموعة الإلكترونية من زوج إلى ثلاثة أزواج إلكترونية) في غلاف تكافؤ ذرة (A مثلا) فإنها تميل إلى الاتجاه نحو أركان مثلث متساوي الأضلاع لكي يتحقق أقل تنافر ممكن بينها.. ويطلق على هذا الترتيب المثلث المستوي trigonal planar arrangement، وفيه تكون الزوايا المحصورة بين المناطق الثلاث التي تحتلها المجموعات الإلكترونية متساوية وتساوي 120° .



فمثلاً الشكل النقطي لجزيء BF_3 هو:

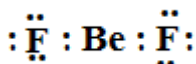
نلاحظ أن الأزواج الإلكترونية الثلاثة حول ذرة البورون تتجه بطريقة تعطي ترتيب المثلث المستوي، وبالتالي تأخذ ذرات الفلور (المرتبطة بذرة البورون بواسطة هذه الأزواج) الاتجاهات نفسها كما يتبين من الرسم:



وبذلك يكون الشكل الهندسي لجزيء BF_3 هو المثلث المستوي أيضاً.

وفي حالة ذرتين- بلا زوج منفرد:

أبعد زاوية ممكنة في هذه الحالة هي 180° ، ويسمى الشكل خطياً. ويحدث هذا الترتيب على أساس أن هناك زوجان من الإلكترونات فقط في غلاف تكافؤ الذرة المركزية، لذا فإن كل زوج يميل إلى احتلال مواقع متعاكسة حول النواة حتى يصبح التنافر بينهما أقل ما يمكن. ومن ثم تكون الزاوية المحصورة بين المناطق التي يحتلها كل منهما تساوي 180° ويكون الشكل خطياً.



ولنأخذ كمثال جزيء BeF_2 ذو الشكل النقطي:

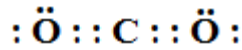
نلاحظ وجود زوجين من الإلكترونات في غلاف تكافؤ ذرة البريليوم المركزية، وطبقاً لنظرية (تزاغ VSEPR)، ينبغي أن يكون زوجي الإلكترونات على استقامة ذرة البريليوم وفي اتجاهين متعاكسين منها، وحيث إن ذرتي الفلور ترتبطان بذرة البريليوم بالمشاركة في هذين الزوجين الإلكترونيين؛ فإن هذا يعني أن تتجه ذرتي الفلور بحيث تكونا على استقامة واحدة مع ذرة Be لتعطي



جزيء BeF_2 ذا الشكل الهندسي الخطي:

وهذا مطابق للواقع حيث يكون الشكل الهندسي لجزيء BeF_2 الغازي خطياً.

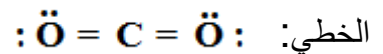
ويمكن تطبيق النظرية على الجزيئات أو الأيونات التي تشتمل على روابط مضاعفة أيضاً، وفي هذه الحالة يمكن أن تسلك الأزواج الإلكترونية المكونة للرابطة المضاعفة السلوك نفسه الذي يسلكه زوج إلكترون واحد من حيث تحديد هندسة الجزيء، ولنأخذ جزيء CO_2 كمثال:



نلاحظ وجود روابط مزدوجة بين الكربون والأكسجين، وحيث إن الرابطة المزدوجة تحتل المنطقة نفسها من الفراغ فإن تأثير الأزواج الإلكترونية التي تشكل الروابط المضاعفة هو نفس تأثير الزوج الإلكتروني الواحد في الرابطة الأحادية من حيث تحديد الشكل الهندسي. وبناء على ذلك، فإنه يكون لدينا مجموعتان من الإلكترونات في غلاف تكافؤ ذرة الكربون؛ كل مجموعة تتكون من زوجين.. وطبقاً لنظرية (ت ز ا غ ت VSEPR) ينبغي أن تكون المجموعتان على استقامة واحدة مع ذرة الكربون وفي جهتين متعاكستين بالنسبة لها:



تتجه ذرتا الأكسجين لتشارك ذرة الكربون الأزواج الإلكترونية الرابطة لنحصل على جزيء CO_2 الخطي:



مثال (٦):

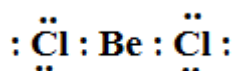
إذا علمت أن الشكل الهندسي لجزيء BeCl_2 (خطي)، في حين أن الشكل الهندسي لجزيء SnCl_2 (زاوي). فسر هذا الاختلاف في الشكل الهندسي رغم تماثل الصيغة الجزيئية للجزيئين، مستخدماً نظرية (ت ز ا غ ت VSEPR).

الإجابة:

نبدأ بالتعرّف على كيفية الحصول على الشكل الهندسي الخطي لجزيء BeCl_2 باتباع الخطوات التالية:

رسم شكل لويس لجزيء BeCl_2 :

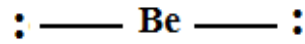
بحساب عدد إلكترونات التكافؤ الكلية الموجودة في جزيء BeCl_2 نجد أنها تساوي ١٦ إلكترونات، ويكون شكل لويس له هو



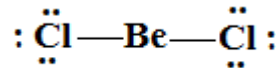
وحيث إن ذرة الكلور لا تشكل عادة روابط مضاعفة لذا يبقى شكل لويس كما هو حيث تحتوى ذرة البريليوم على عدد من إلكترونات التكافؤ أقل من ثمانية إلكترونات.

ترتيب الأزواج الإلكترونية حول ذرة Be:

من شكل لويس؛ نلاحظ وجود زوجين من الإلكترونات حول ذرة Be، ولكي نحصل على أقل تنافر بينهما لابد أن يكونا في وضع خطي متعاكس مع ذرة Be هكذا:



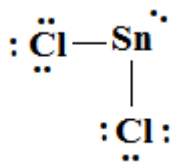
بربط ذرتي الكلور بذرة البريليوم نحصل على:



حيث يوجد حول ذرة البريليوم زوجان من الإلكترونات الرابطة في حين لا يوجد حولها أي أزواج إلكترونية منفردة، وحيث إن الشكل الهندسي للجزيء يتحدد نتيجة مواضع أنوية الذرات المرتبطة بالذرة المركزية في الجزيء، لذا يوصف الشكل الهندسي لجزيء BeCl₂ بأنه خطي.

باتباع الخطوات نفسها نستطيع التعرف على كيفية الحصول على الشكل الهندسي الزاوي لجزيء SnCl₂.

شكل لويس لجزيء SnCl₂:

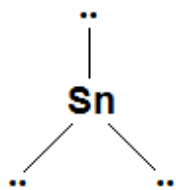


بحساب عدد إلكترونات التكافؤ في جزيء SnCl₂ وجد أنه يساوي ١٨ إلكترونات

ويكون شكل لويس له كما بالرسم:

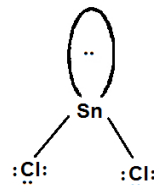
وفيه لا يحقق عدد إلكترونات التكافؤ حول ذرة Sn قاعدة الثمانية لأن ذرة الكلور لا تشكل في العادة روابط مضاعفة.

ترتيب الأزواج الإلكترونية حول ذرة Sn:



يوجد حول ذرة Sn ثلاثة أزواج إلكترونية تتوزع لتعطي الترتيب المستوي المثلثي حتى

يتحقق أقل تنافر بينها.



الشكل الهندسي للجزيء:

بربط ذرتي الكلور بذرة القصدير Sn نحصل على هذا الشكل: ←

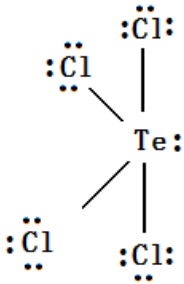
ونظراً لوجود زوجين من الإلكترونات الرابطة حول ذرة Sn بالإضافة إلى وجود زوج إلكتروني منفرد، لذا نحصل على الشكل الهندسي الزاوي لجزيء SnCl₂، وهنا يتبين سبب الاختلاف في الشكل الهندسي لكل من SnCl₂ و BeCl₂ رغم تماثلهما في الصيغة الجزيئية.

مثال (٧):

مستخدماً نظرية (ت ز ا غ ت VSEPR)، استنتج الشكل الهندسي المتوقع لجزيء TeCl_4 .

الإجابة:

شكل لويس للجزيء:



عدد إلكترونات التكافؤ في جزيء TeCl_4 يساوى ٣٤ إلكترونات وبذلك يكون شكل لويس للجزيء كما بالرسم:

ترتيب الأزواج الإلكترونية في غلاف تكافؤ Te:

عدد الأزواج الإلكترونية حول ذرة Te يساوى خمسة أزواج إلكترونية. وحتى يتحقق أقل تناافر بينها تأخذ هذه الأزواج الإلكترونية الترتيب ثنائي الهرم المثلثي.

الشكل الهندسي للجزيء:

بربط ذرات الكلور الأربعة بذرة Te:

∴ توجد أربعة أزواج إلكترونية رابطة حول ذرة Te بالإضافة إلى زوج إلكتروني منفرد واحد، لذا يكون الشكل الهندسي لجزيء TeCl_4 هو رباعي الأوجه المشوه.

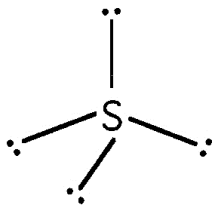
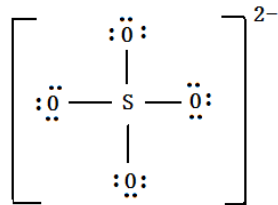
مثال (٨):

مستخدماً نظرية (ت ز ا غ ت)؛ أثبت أن كلا من أيوني SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} لهما الشكل الهندسي نفسه.

الإجابة:

أولاً: أيون SO_4^{2-} :

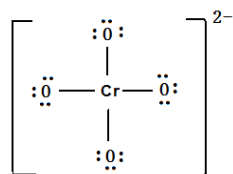
عدد إلكترونات التكافؤ الكلية في الأيون يساوى ٣٢ إلكترونات وشكل لويس له هو:



ويكون ترتيب الأزواج الإلكترونية الأربعة حول ذرة الكبريت رباعي الأوجه:

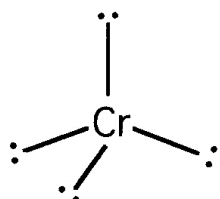
بربط ذرات الأكسجين الأربعة بذرة الكبريت نحصل على الشكل الهندسي للجزيء وهو عبارة عن رباعي الأوجه أيضاً.

ثانياً: أيون CrO_4^{2-}



يحتوى أيون CrO_4^{2-} على ٣٢ إلكترونات في غلاف التكافؤ ويكون شكل لويس له كما بالشكل:

وتتوزع الأزواج الإلكترونية الأربعة حول ذرة الكروم بحيث تعطى ترتيباً رباعي الأوجه.

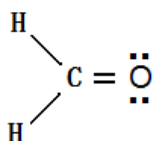


ترتبط ذرات الأكسجين الأربعة بذرة الكروم فنحصل على الشكل الهندسي للأيون وهو رباعي الأوجه. نلاحظ وجود أربعة أزواج إلكترونية رابطة فقط حول ذرة الكروم مثلها في ذلك مثل أيون SO_4^{2-} .

مثال (٩):

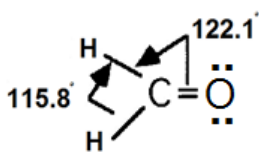
مستخدماً نظرية (ت ز ا غ ت)، اثبت أن الشكل الهندسي المتوقع لجزيء الفورمالدهيد H_2CO هو المثلث المستوي.

الإجابة:



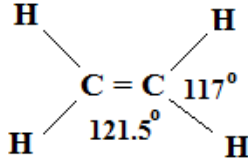
عدد إلكترونات التكافؤ الكلية في جزيء الفورمالدهيد = ١٢ إلكترونات وشكل لويس له هو:

عند حساب عدد الأزواج الإلكترونية في غلاف تكافؤ ذرة الكربون تحسب الأزواج الإلكترونية المكونة للرابطة المضاعفة بين ذرتي (O, C) على أنها زوج إلكتروني واحد فقط لذلك نعتبر وجود ثلاث مجموعات فقط من الأزواج الإلكترونية حول ذرة الكربون في الجزيء ليعطي ترتيب المثلث المستوي، ويربط ذرات الأكسجين والهيدروجين بذرة الكربون نحصل على الشكل الهندسي لجزيء H_2CO وهو المثلث المستوي هكذا:



نلاحظ هنا أن الزاوية المحصورة بين الرابطة المزدوجة $C=O$ والرابطة الأحادية $C-H$ أكبر من 120° والزاوية المحصورة بين الرابطين الأحاديتين $H-C-H$ أقل من 120° ويرجع ذلك إلى كبر حجم السحابة الإلكترونية المكونة للرابطة المزدوجة بالنسبة لحجم السحابة الإلكترونية المكونة للرابطة الأحادية فيزداد التنافر بينهما. هذه النتائج تؤدي إلى تقارب الروابط الأحادية $C-H$ من بعضها حتى تكون أبعد ما يمكن من السحابة الإلكترونية المكونة للرابطة المزدوجة $C=O$ لتصبح الزاوية بين الروابط الأحادية $H-C-H$ أقل من 120° وتصبح الزاوية بين الرابطة المزدوجة $C=O$ من جهة وبين أي من الرابطين الأحاديتين $C-H$ أكبر من 120° .

يمكن للطالب أن يثبت بالطريقة نفسها أن الشكل الهندسي لجزيء الإيثيلين هو (كما بالشكل):

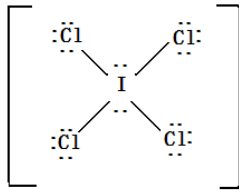


حيث تترتب مجموعات الأزواج الإلكترونية حول ذرتي الكربون في الجزيء بشكل مثلث مستوي.

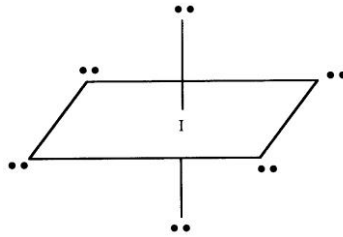
مثال (١٠):

مستخدماً نظرية (ت ز ا غ ت) استنتج الشكل الهندسي المتوقع لأيون ICl_4^- .

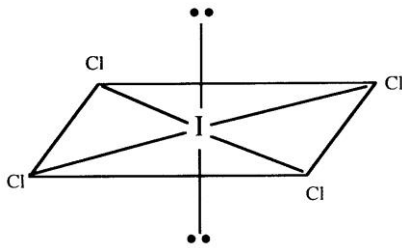
الإجابة:



عدد إلكترونات التكافؤ الكلية في الأيون = ٣٦ إلكترونات ويكون شكل لويس له هو:



ونظراً لوجود أربعة أزواج إلكترونية رابطة بالإضافة إلى زوجين إلكترونين منفردين في غلاف تكافؤ ذرة اليود المركزية فإن الزوجين المنفردين يحتلان موضعين عند نهايتي الخط المحوري تحقيقاً لأقل تنافر ممكن، ويكون الشكل الهندسي للأيون هو مربع مستوي.



نظرية الرابطة التكافؤية Valence Bond Theory:

على الرغم من أن نظرية تنافر أزواج الإلكترونات وسيلة مفيدة للتنبؤ بالهندسة الجزيئية، إلا أنها لا تجيب على الأسئلة الأساسية:

○ كيف تقسم الذرات الإلكترونات بين أغلفة تكافؤها؟

○ كيف تكون هذه الإلكترونات قادرة على تفادي بعضها بعضاً؟

توجد طريقتان لفهم موضوع الربط الكيميائي مبنيتان على نتائج ميكانيكا الكم: نظرية الرابطة التكافؤية، ونظرية الفلك الجزيئي.

نظرية الرابطة التكافؤية:

هذه النظرية هي أول نظرية للترابط مبنية على مبادئ ميكانيكا الكم. وقد أدخلت هذه النظرية مصطلحات جديدة استخدمت على نطاق واسع في علم الكيمياء، مثل الرابطة سيجما (σ)، الرابطة باي (π)، والتهجين. والافتراض الأساسي في نظرية الرابطة التكافؤية هو أنه عندما تقترب ذرتان لتكوين رابطة تساهمية، يتداخل (يتشابك) فلك ذري لذرة مع الفلك الذري للذرة الأخرى. ويقصد بالتداخل أن يتقاسم الفلكان منطقة عامة في الفراغ، ويقتسم زوج الإلكترونات المتضمن في تكوين الرابطة في منطقة التداخل. تقاس قوة الرابطة بكمية الطاقة اللازمة لكسرها، وتتناسب مع مدى تشابك الأفلاك الذرية. نتيجة لذلك، تميل الذرات في الجزيء إلى وضع نفسها بشكل يصل فيه تشابك الأفلاك إلى حده الأقصى. لنستخدم أبسط جزيء به رابطة تشمل زوج إلكترونات وهو H_2 ، للتعريف بالمبادئ الأساسية لهذه النظرية:

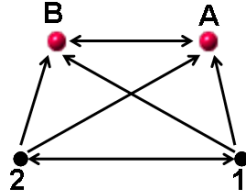
○ الدالة الموجية لإلكترون على كل من ذرتي H بعيدتين عن بعضهما هي:

$$\psi = \psi_{H1s A}(r_1) \psi_{H1s B}(r_2)$$

في هذه الحالة: الإلكترون (١) على الذرة A، والإلكترون (٢) على الذرة B. وللتبسيط تكتب الدالة:

$$\psi = A(1)B(2)$$

○ عندما تكون الذرتان متقاربتان؛ فليس من الممكن معرفة أي من الإلكترونين (١) أو (٢) هو الذي على الذرة A.. لذلك نستطيع القول أن:



$$\psi = A(2)B(1)$$

حيث يكون (٢) على A، (١) على B.

○ لذلك فالوصف الأفضل للجزيء هو:

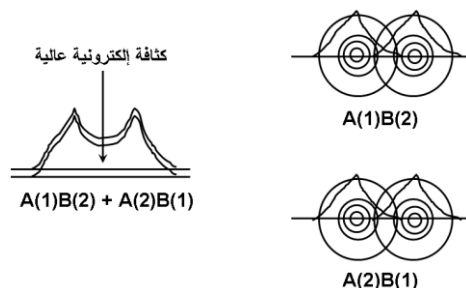
$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$$

○ المعادلة التي تصف حالة الطاقة الأقل هي تلك التي تحمل الإشارة الموجبة، لذا فدالة موجة رابطة التكافؤ لجزيء الهيدروجين هي:

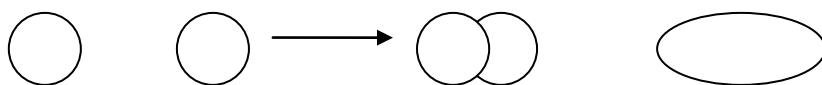
$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

○ يمكن تصور تكوين الرابطة في جزيء H_2 على أنه بسبب الاحتمالية العالية لوجود الإلكترونين بين النواتين، لذا فهما يرتبطان معا.

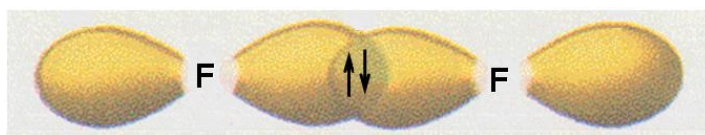
○ أي أن الموجة الممثلة بـ $A(1)B(2)$ تتداخل مع الموجة الممثلة بـ $A(2)B(1)$ ، وتوجد زيادة في قيمة الدالة الموجية في المنطقة بين النواتين.



ويمكن تصورهما هكذا:



على سبيل المثال؛ يتداخل الفلكان 2p للفلور، لتكوين F_2 ، كما بالشكل التوضيحي التالي:



وفيما يلي أمثلة لكيفية ترابط جزيئات HF ، H_2O ، NH_3 :

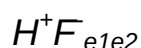


يتشابه هذا الفلك المشغول جزئياً مع فلك الهروجين 1s.

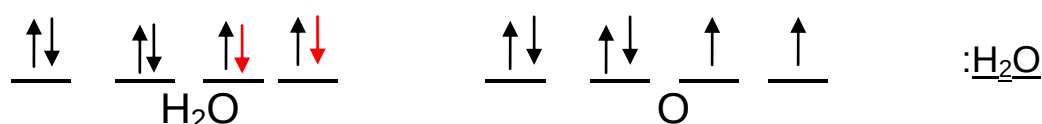
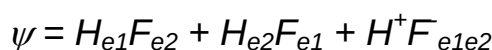
بالنسبة لـ HF: إذا رمزنا للإلكترون (١) بـ e_1 ، (٢) بـ e_2 ؛ فالصيغتان التساهميتان هما:



ونظرا لأن F أكثر سالبية من H، فهناك الصيغة:

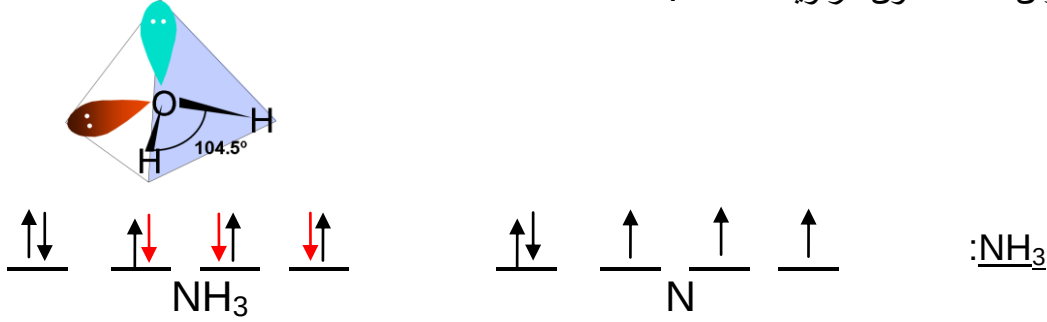


وتكون دالة الموجة:

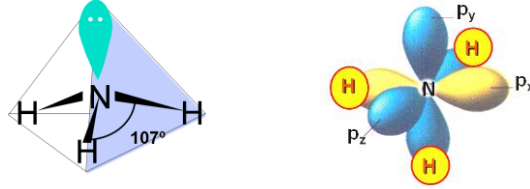


نظرا لأن أفلاك p موجهة 90° بالنسبة لبعضها البعض، فالمتوقع أن تكون زاوية الرابطة H-O-H هي أيضا 90° ، ولكنها في الحقيقة تساوي $104,5^\circ$.

وأحد التفسيرات لهذا الاختلاف هو تنافر ذرتي H لأن روابط O-H قطبية جدا، H تحمل شحنة موجبة كبيرة.. فيحدث الاتزان عندما تكون الزاوية $104,5^\circ$.



الزاوية 107° ، بالتفسير السابق نفسه.



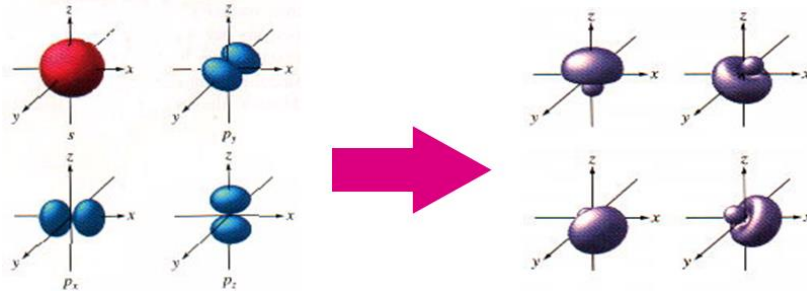
الأفلاك المهجنة:

نظرية الرابطة التكافؤية هي صورة مبسطة جدا لا يمكنها تفسير جميع التراكيب الجزيئية.. فهي تعمل جيدا مع جزيئات H_2 ، HF، وتقبل بالكاد للماء والنشادر، ولكنها تنهار تماما عند التطبيق على الميثان. فبتفريق (إعادة توزيع) الإلكترونات للحصول على 4 مفردة، تتكون 3 روابط C-H بتشابك أفلاك H ($1s$) مع أفلاك C ($2p$)، بينما تنتج الرابطة المتبقية من تشابك فلك $2s$ للكربون مع فلك $1s$ للهيدروجين. الرابطة الأخيرة C-H يجب أن تكون مختلفة عن الروابط الثلاث الأخرى لأنها مكونة من أنواع مختلفة من الأفلاك. ولكن وجد بالتجربة العملية أن جميع روابط C-H (في CH_4) متماثلة. وهكذا يبدو أن الأفلاك التي يستعملها الكربون لتكوين الروابط ليست مجرد أفلاك ذرية بسيطة.

○ أي نوع من الأفلاك هذه؟

لقد وجد الحل لهذه المعضلة عن طريق رياضيات ميكانيكا الكم، حيث يزودنا حل معادلة شرودنجر الموجية بمجموعة من الدوال الموجية ψ ، تصف كل منها فلكا ذريا مختلفا. ومن خواص هذه الدوال الرياضية أنها تمكننا من حساب احتمال تحديد موقع الإلكترون عند نقطة ما في الفراغ حول النواة. وفي الحقيقة، فإن الأشكال الكروية والأشكال الشبيهة بالرقم 8 التي نرسمها تدل على التمثيل التصويري لتوزيعات الاحتمالات المتنبأ بها بواسطة الدوال الموجية لأفلاك s، p.

ويمكن دمج هذه الدوال الموجية بجمعها أو طرحها بطريقة مناسبة لتعطي دوال جديدة، يشار إليها بالأفلاك المهجنة. بهذه الطريقة يمزج فلكان ذريان، أو أكثر لينتج عنها مجموعة جديدة من الأفلاك، وتملك هذه الأفلاك المهجنة خصائص اتجاهية مختلفة عن الأفلاك الذرية النقية التي تشكلت منها.



ويلاحظ أن الدالة الموجية للفلك p لها قيم عددية موجبة في بعض الأجزاء حول النواة، وقيم سالبة في أجزاء أخرى (سعة موجة الإلكترون يمكن أن تكون موجبة في بعض الأجزاء، وسالبة في أجزاء أخرى)، أما فلک s فله الإشارة الجبرية نفسها في جميع أجزائه.

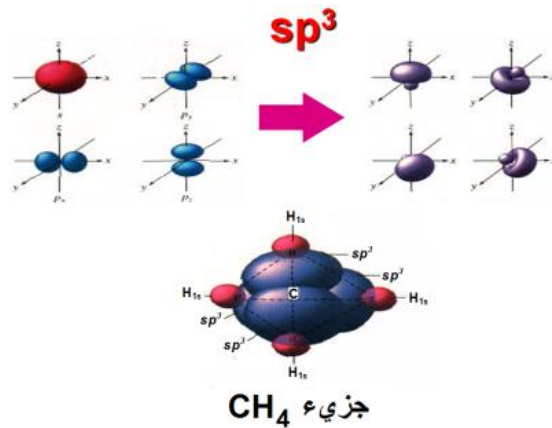
التهجين:

التهجين إذا هو خلط عدد من الدارات (orbitals) الذرية لتكوين نفس العدد من الدارات المهجنة. وهو عبارة عن عملية مزج للإلكترونات تكافؤ الدارات s، p تنتهي بالشكل الهندسي المناسب لنوع التهجين. والدارات المهجنة المتكونة تكون كلها متماثلة:

- sp^3 : تتكون من خلط ١ (s)، ٣ (p) لتكوين ٤ دارات (sp^3)
- sp^2 : تتكون من خلط ١ (s)، ٢ (p) لتكوين ٣ دارات (sp^2)، وتبقى دائرة واحدة (p).
- sp : تتكون من خلط ١ (s)، ١ (p) لتكوين ٢ دائرة (sp) وتبقى دارتان (p).

الشكل الهندسي sp^3 :

هذا يؤدي إلى شكل رباعي السطوح tetrahedral. إن كل جزيء ب (٥ ذرات) أو (٤ ذرات، وزوج منفرد) أو (٣ ذرات وزوجين منفردين) يؤدي إلى هجين sp^3 . هذا يعطي شكل هرمي مثلثي، وأيضا شكل منثني.

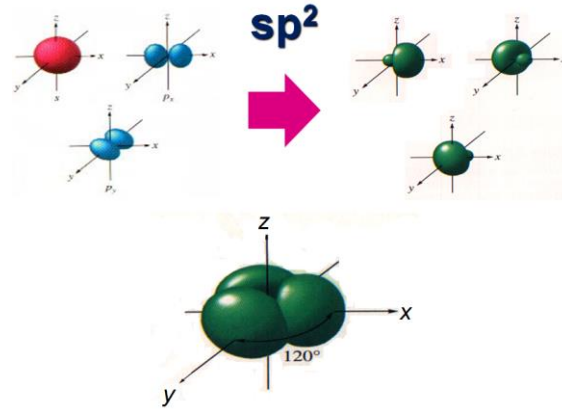


كيف نتعرف على نوع التهجين؟

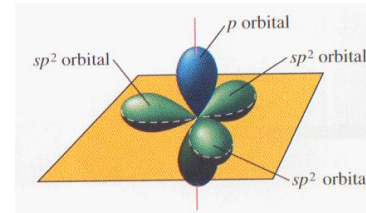
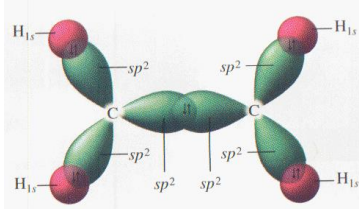
نتعرف على الشكل الهندسي تجريبيا، ثم نعرف الدارات الموجودة في كل ذرة. إن تهجين الأفلاك الذرية (الدارات) يفسر الشكل الهندسي، فإذا كان الشكل الهندسي يتطلب شكلا رباعي السطوح، لذا فهو هجين sp^3 . وهذا يشمل الجزيئات غير الخطية (المنثنية)، والهرمية المثلثية؛ لأن أحد فصوص sp^3 يحتوي على الزوج المنفرد.

التهجين sp^2 :

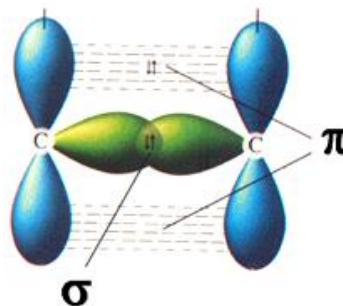
عبارة عن مثلث مستوى، وفي هذا النوع من التهجين يكون لدينا ٣ دارات ممتزجة: واحدة s ، واثنان p ؛ نحصل على هجين sp^2 ، وتبقى دائرة واحدة (الدائرة p ، الثالثة)، متعامدة.



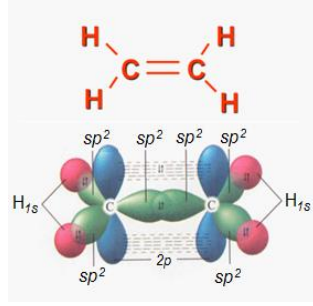
إن تداخل الدارات المهجنة ينشئ رابطة من النوع σ (سيجما):



وكما يبين الشكل التالي؛ يوجد نوعان من الروابط: الروابط σ (سيجما)، وتنشأ من تداخل الدارات المهجنة وتقع بين الذرات، والرابطة π (باي)، وهذه تنشأ أعلى وأسفل الذرات، وتقع بين دارتي p متجاورتين.. ويكون لدينا رابطة مزدوجة:

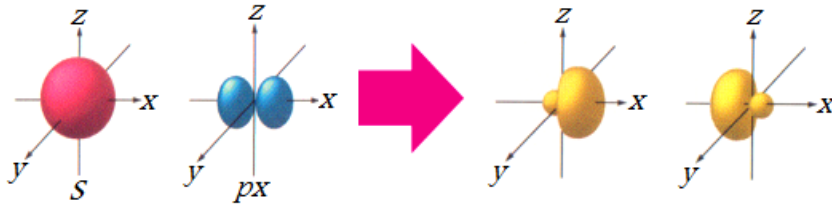


على سبيل المثال، المركب C_2H_4 يحتوي على رابطة مزدوجة (ثنائية):



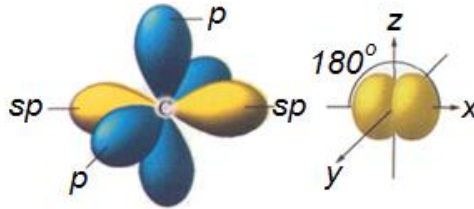
ماذا عن دارتين؟:

إذا كان لدينا دائرة واحدة s، ودائرة واحدة p، فإن المركب يكون خطياً linear:



الهجين sp:

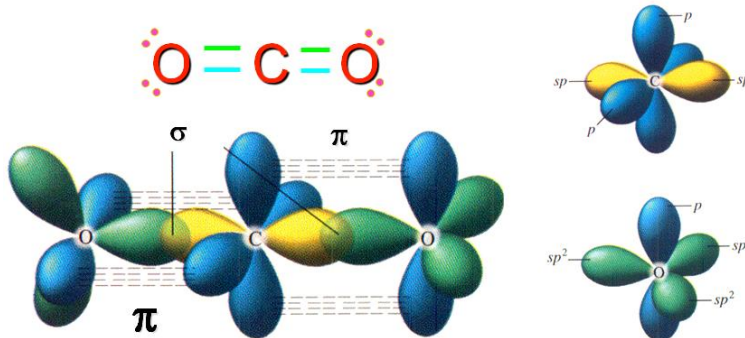
في هذا النوع، يكون لدينا فصين بزاوية 180° ، والدارتان p المتبقيتان يكونان بزوايا قائمة، ويمكن أن تنشأ رابطتين σ ، ورابطتين π ؛ ويكون لدينا بالتالي رابطة ثلاثية، أو رابطتين ثنائيتين.



- ولنضرب مثالين؛ جزيء ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، جزيء النتروجين N_2 :

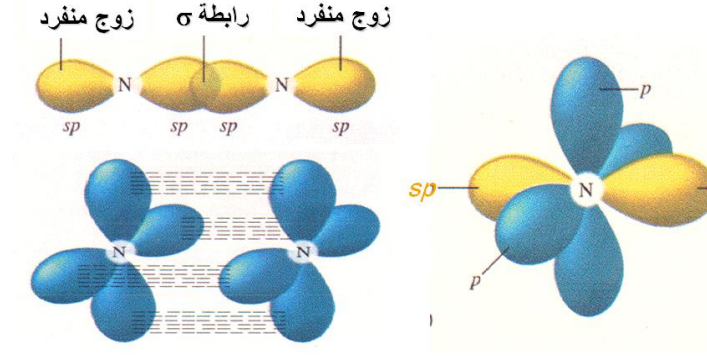
ثاني أكسيد الكربون CO_2 :

- ذرة الكربون C يمكن أن تنشئ ٢ رابطة σ ، ٢ رابطة π
- كل ذرة أكسجين O يمكن أن تنشئ ١ رابطة σ ، ١ رابطة π

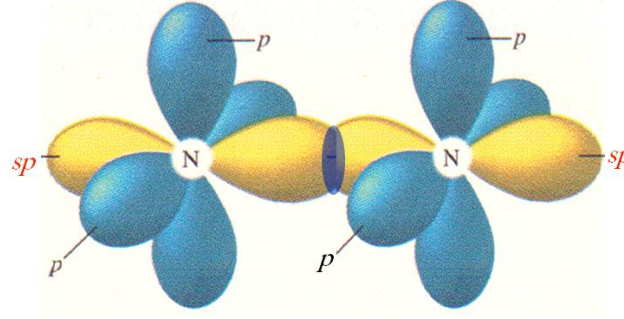


جزيء النتروجين N_2

كل ذرة نتروجين بها ٣ إلكترونات رابطة، وزوج منفرد واحد:



∴ جزيء النتروجين N_2 ، يكون هكذا:



نظرية الفلك الجزيئي Molecular Orbital Theory:

تعتبر هذه النظرية أكثر تعقيدا من نظرية الرابطة التكافؤية، خصوصا في حالة الجزيئات الكبيرة، ولكنها تعطي أحيانا تفسيرات أفضل للخواص الكيميائية والفيزيائية. في هذه النظرية؛ لا تعتبر الإلكترونات منتمية إلى روابط معينة، ولكنها تعامل على أنها منتشرة خلال الجزيء بالكامل.

• ما الفرق بين الأفلاك الذرية والأفلاك الجزيئية؟

○ الفلك الذري: هو دالة موجية تعطي عند تربيعها احتمال وجود الإلكترون (موقعه) عند نقطة ما في الفراغ "في الذرة".

○ الفلك الجزيئي: هو دالة موجية تعطي عند تربيعها موقع الإلكترون عند نقطة ما في الفراغ "في الجزيء".

مثل الأفلاك الذرية؛ الأفلاك الجزيئية لها أشكالها ومستويات الطاقة الخاصة بها، ولا يملأ فلك واحد بأكثر من إلكترونين (يدوران عكس بعضهما).

الفلك الجزيئي للهيدروجين:

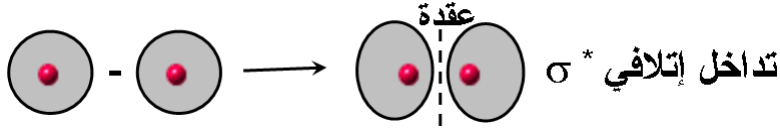
○ ماذا يحدث عندما تقترب ذرتا H ويبدان في التفاعل؟

يبدأ الفلكان 1s في الاندماج، وتتوزع الكثافة الإلكترونية حول الذرتين. وطبقا لنظرية الأفلاك الجزيئية؛ توجد طريقتان لدمج الأفلاك: التداخل البناء، والتداخل الإتلافي لأمواف الإلكترون للذرات في الجزيء:

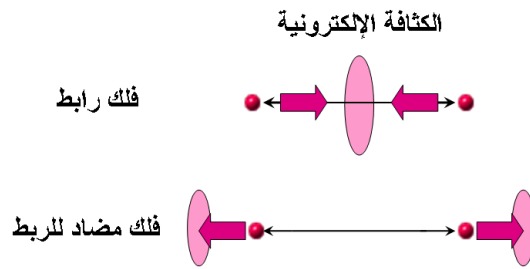


عندما تضاف سعتان لموجتين، فإن الفلك الجزيئي الناتج يكون له شكلا يركز الكثافة الإلكترونية بين النواتين. الإلكترونات الموضوعة في مثل هذا الفلك الجزيئي تميل لأن تمسك النواتين مع بعضهما، وتجعل الجزيء مستقرا.. لذا يسمى هذا الفلك بفلك جزيئي رابط، وهو فلك من نوع (σ)، ويشار إليه أيضا بالفلك (σ_{1s}).

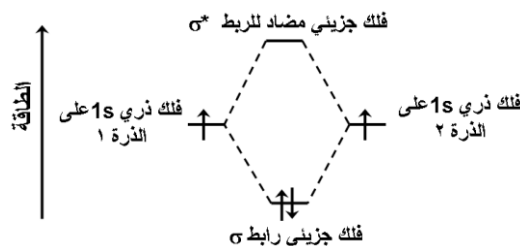
أما الفلك الجزيئي الناتج عن التداخل الإتلافي لموجات الإلكترونات فهو يركز الكثافة الإلكترونية خارج المنطقة الواقعة بين النواتين.. فإذا وُضعت إلكترونات جزيء في هذا الفلك، فإنها لا تساعد على لصق النواتين مع بعضهما (الأنوية غير المغلفة تتنافر مع بعضها).



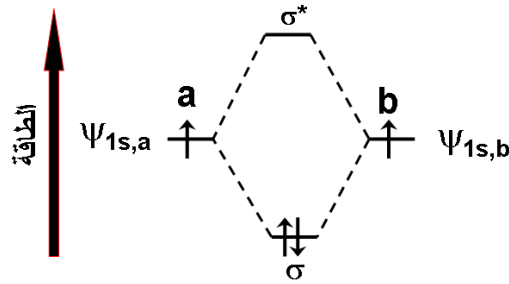
الجزيء من هذا النوع يكون غير مستقر، ويسمى بـ (الفلك المضاد للربط)، وهو أيضا من النوع σ لأن له كثافة إلكترونية عبر الخط الذي يمر خلال النواتين، لذا يرمز لخاصيته كمضاد للربط بعلامة نجمية (σ^*) ويسمى بالفلك (σ_{1s}^*).



التداخل البناء (σ) له طاقة أقل من طاقة الفلكين الذريين المنفصلين 1s، والتداخل الإتلافي له طاقة أعلى.



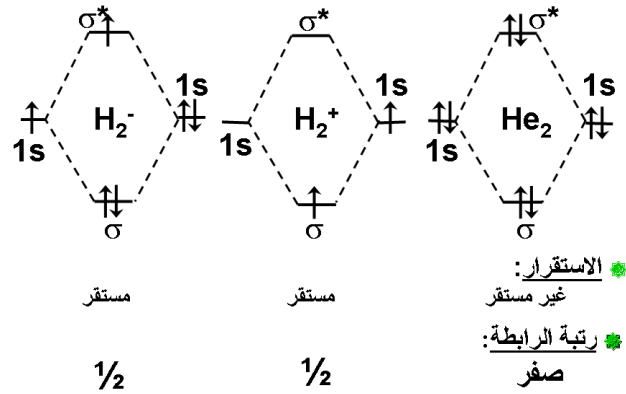
بالمعادلات الموجية:



$$\psi_1 = \psi_{1s,a} + \psi_{1s,b}$$

$$\psi_2 = \psi_{1s,a} - \psi_{1s,b}$$

يمكن رسم مخططات طاقة مشابهة، والتنبؤ باستقرار جزيئات أخرى من عدمه؛ مثل (H_2^- , H_2^+ , He_2). ويوضح الشكل التالي حالة الاستقرار ورتبة الرابطة لهذه الجزيئات:



رتبة الرابطة:

رتبة الرابطة تدل على خواصها من حيث الطول والقوة. وكلما زادت رتبة الرابطة كلما قصر طولها، وزادت قوتها. وتقاس قوة الرابطة بطاقة تفككها D_0 ، وهي الطاقة اللازمة لفصل الذرتين إلى ما لا نهاية. تحسب رتبة الرابطة كالآتي: $2/1$ (عدد الإلكترونات في الأفلاك الرابطة - عدد الإلكترونات في الأفلاك المضادة للربط). انظر الجدول التالي:

الخاصية	H_2	H_2^-	H_2^+	He_2
عدد الإلكترونات الرابطة	2	2	1	2
عدد الإلكترونات المضادة للربط	0	1	0	2
حاصل الإلكترونات الرابطة	2	1	1	0
رتبة الرابطة	1	1/2	1/2	0
طول الرابطة (Å)	0.74	1.08	1.06	-
طاقة الرابطة (ك سعر/مول)	103	55	61	-

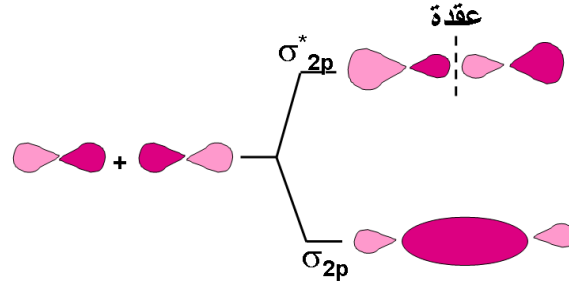
نلاحظ من الجدول أن طاقة رابطة H_2 الممثلة بالإلكترونين في الفلك الرابط أقل من ضعف طاقة رابطة H^+_2 ، وهذه إشارة واضحة لوجود تنافر بين الإلكترونين الموجودين في الفراغ نفسه، وعدم وجود مثل هذا التنافر في فلك الأيون. ولو كان الإلكترونان مستقلين تماما لكانت طاقة رابطة H_2 مساوية لضعف طاقة رابطة H^+_2 .

○ بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة مثل (N_2 , O_2 , F_2):

ترى نظرية الرابطة التكافؤية أن ذرتي N في جزيء N_2 مرتبطتان برابطة ثلاثية، وكلاهما تحمل زوجا منفردا من الإلكترونات، وأن O له رابطة ثنائية ويحمل زوجين، F رابطة أحادية ويحمل ٣ أزواج. هذه الصورة المبسطة لا يمكن أن تكون صحيحة لأن النظرية تتنبأ بأن الإلكترونات في الجزيئات الثلاثة تدور مغزليا في اتجاهات متضادة، ولكن O معروف أن له إلكترونين غير متزاوجين (أي لا يدوران مغزليا في اتجاهين)، لذا فهما موجودان في فلكين وليس فلكا واحدا. فالمواد ذات الإلكترونات غير المتزاوجة تنجذب إلى المجال المغنطيسي وتسمى متوازية المغنطيسية (paramagnetic)، على عكس المواد المتزاوجة التي تنفر قليلا من المجال المغنطيسي وتسمى مغايرة المغنطيسية (diamagnetic):

○ من الملاحظ تجريبيا أنه عندما يُصبُّ الأكسجين السائل بين قطبي مغنطيس قوي فإنه يلتصق بهما. في نظرية الأفلاك الجزيئية؛ تتقارب الذرتان وتندمج الأفلاك الذرية لتكوين أفلاك جزيئية. تندمج ٤ أفلاك ذرية لتتكون ٤ أفلاك جزيئية رابطة، ٤ أفلاك جزيئية مضادة للربط.. كالآتي:

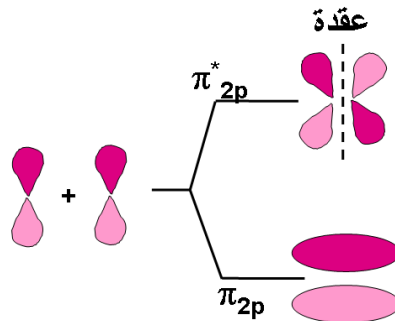
تكوين الفلكين الجزيئيين σ_{2p} ، σ^*_{2p} بتفاعل فلكي p رأسا لرأس



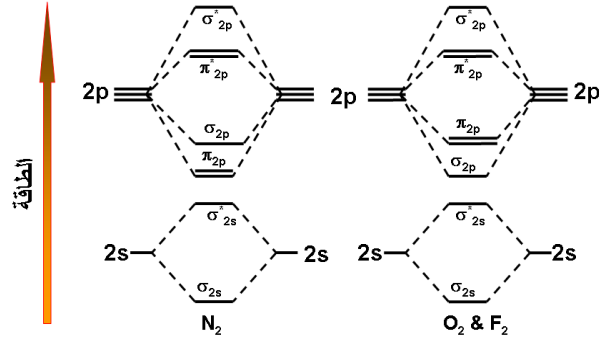
– الفلك الجزيئي الرابط يركز الكثافة الإلكترونية بين النواتين

– الفلك الجزيئي المضاد للربط له عقدة بين النواتين

تكوين الفلكين الجزيئيين π_{2p} ، π^*_{2p} بتفاعل فلكي p جانبيا

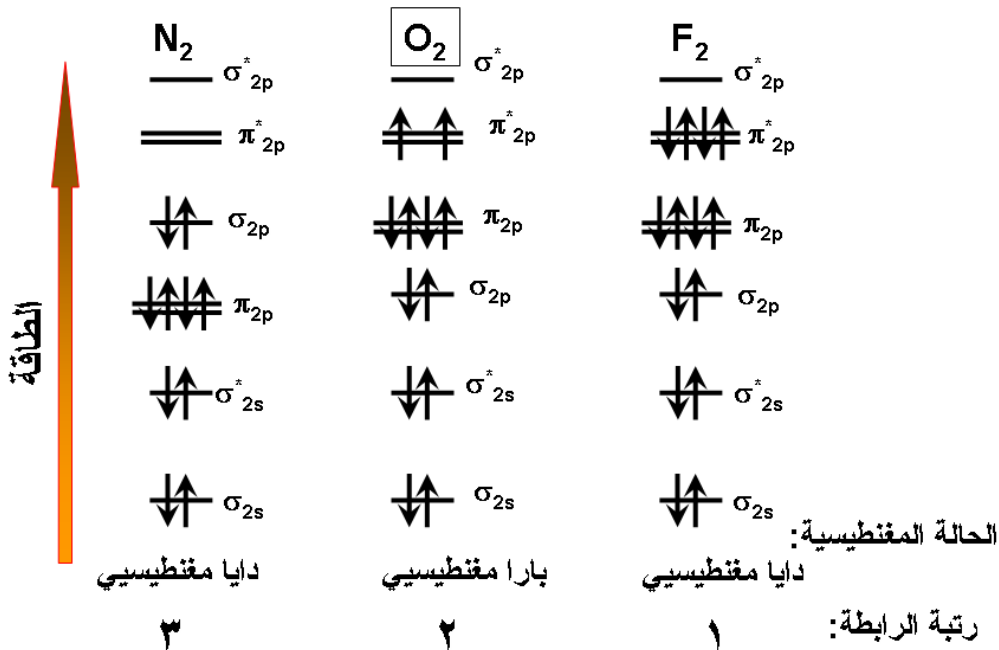


الطاقات النسبية للأفلاك تكون هكذا:

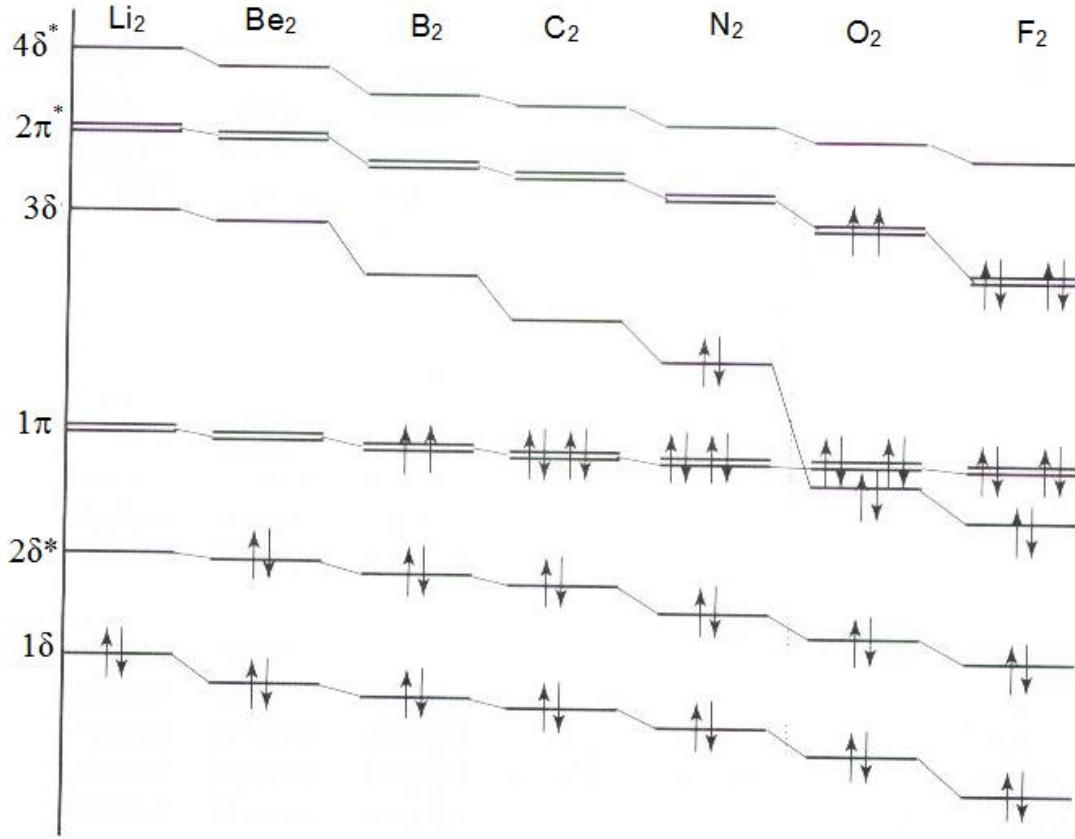


يلاحظ أن مخطط مستوى الطاقة يوضح الآتي:

- يندمج فلكا $2s$ ليعطيا الفلكين الجزيئيين (σ_{2s}) ، (σ_{2s}^*) .
- يندمج الفلكان $2p$ ، الواقعان على الخط المار بين النواتين (الرأس على الرأس)، ويعطيا فلكين جزيئيين (σ_{2p}) ، (σ_{2p}^*) .
- الزوجان الباقيان من أفلاك $2p$ ، العموديان على الخط المار بين النواتين، يندمجان (جانبيا) ويعطيا فلكين π_{2p} منفصلين، وفلكين π_{2p}^* ، بزاوية 90° .
- في حالة O_2 ؛ يوضع الإلكترونان الأخيران في الأفلاك المضادة للربط π_{2p} ، ونظرا لأن هذه الأفلاك لها نفس الطاقة، فإن الإلكترونات توزع نفسها بحيث يكون دورانها المغزلي في نفس الاتجاه.
- يلغي هذان الإلكترونان المضادان للربط تأثيرات إلكتروني π الرابطين، لذا نحصل على رابطة ثنائية $(\sigma)^1$ ، $(\pi)^1$. انظر التوضيح بالرسم:



وفيما يلي توضيح بالرسم البياني للتغير في الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية في سلسلة الجزيئات من Li_2 إلى F_2 ، ويلاحظ أنه ابتداء من جزيء O_2 يصبح مدار δ_{2p} أقل طاقة من مداري π_{2p} ، ويكتب المخطط المداري له كما يبين الرسم:



مثال (١١):

لدينا N_2 ، N_2^+ ؛ أيهما يمتلك طاقة تفكك أعلى؟

الحل:

الجزيء الذي يمتلك رتبة رابطة أعلى له طاقة تفكك أعلى، لذا نقارن الترتيب الإلكتروني، ونحسب رتبة الرابطة:

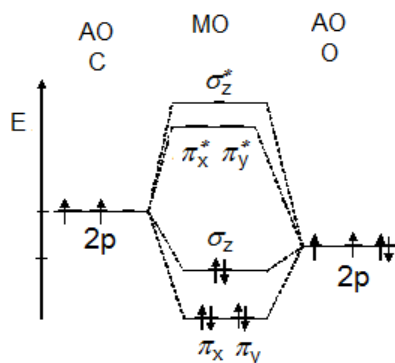
$$N_2 \quad 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2 \quad b = 3$$

$$N_2^+ \quad 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^1 \quad b = 2.5$$

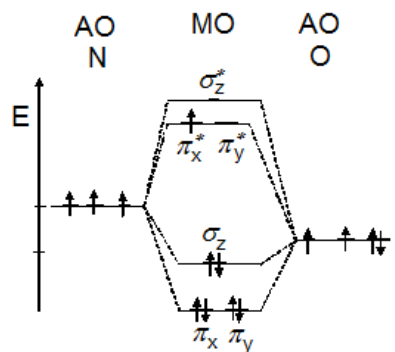
∴ N_2 له طاقة تفكك أعلى لأنه يمتلك رتبة رابطة أعلى.

مخططات مستوى الطاقة لعدد من المركبات:

:CO



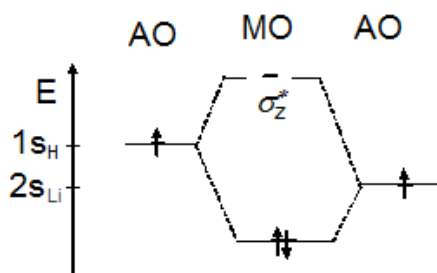
:NO



يلاحظ وجود إلكترون فردي في الجزيء NO على المدار الجزيئي المضاد للربط π_{2p_x} مما يكسب الجزيء خواص متوازية المغنطيسية وتكون طاقة الرابطة فيه أقل من طاقة تفكك جزيء النيتروجين.

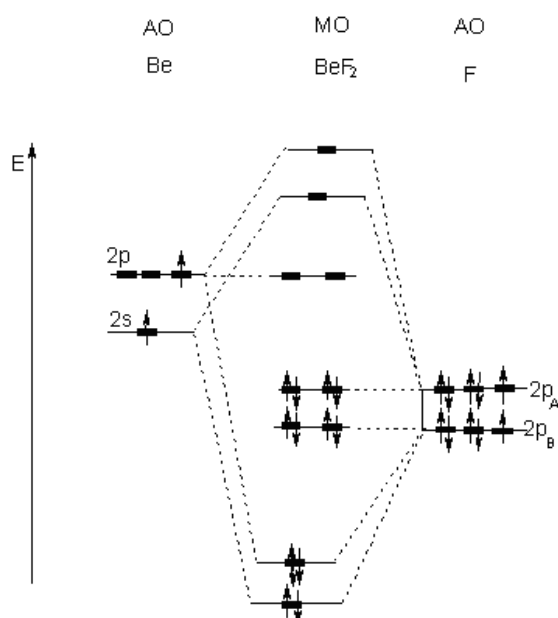
يفقد الجزيء NO بسهولة إلكترونه الفردي في المدار المضاد للربط متحولاً إلى الأيون الجزيئي NO^+ والذي تكون فيه الرابطة أقوى من الرابطة في NO.

:LiH

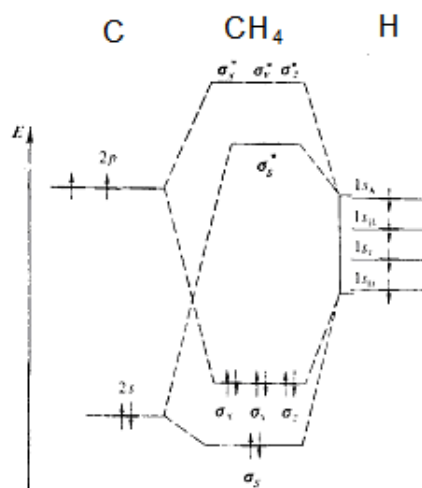


:BeF₂

يوجد في ذرة البريليوم المثارة مداران تكافؤيان 2s و 2p_z، وفي كل ذرة فلور مدار تكافؤي 2p_z. بمعنى آخر، يوجد في كلتا الذرتين أربعة مدارات ذرية تشارك في الارتباط لتعطي أربعة مدارات جزيئية: اثنان منها رابطتين واثنان مضادين للربط:



:CH₄



مقارنة بين نظريتي الرابطة التكافؤية والفلك الجزيئي:

- نظريتا رابطة التكافؤ والفلك الجزيئي؛ نظريتان تقريبيتان تعطيان حلولاً تقريبية لوصف الترابط في المركبات التساهمية. لذا لا يمكننا الجزم بخطأ إحدى النظريتين وصواب الأخرى، بل يمكن تفضيل إحداها على الأخرى بمقدار ما تحققه من تفسير ينسجم مع خصائص الحالة المعنية.

- نظرية الفلك الجزيئي لها عمومية أشمل من نظرية رابطة التكافؤ.. فبينما يقتصر وصف الرابطة التساهمية في الأخيرة على وجوب ازدواج إلكترونين يدوران في اتجاهين متعاكسين وكلا منهما يشغل فلكه الذري؛ فإن الأولى تضع هذين الإلكترونين في فلك جزيئي يخص الجزيء بكامله، وهو يركز الكثافة الإلكترونية ويزيد احتماليتهما بين نواتي الذرتين المترابطتين. علاوة على ذلك يمكن للفلك الجزيئي أحيانا أن يبقى شاغرا، أو أن يحتوي على إلكترون واحد مما يتيح المجال لتفسير ظواهر جزيئية مختلفة.

○ تكتسب نظرية الفلك الجزيئي هذه الشمولية بقدرتها على تفسير الظواهر الجزيئية نتيجة لتعدد أنواع الأفلاك الجزيئية.

- تعلل قوة الرابطة بمفهوم نظرية رابطة التكافؤ بدرجة التحام أو تشابك الفلكين الذريين، وربما لدرجة أكبر بمقدار تبادل موقعي إلكترونيهما. وتعلل قوة الرابطة بمفهوم نظرية الفلك الجزيئي بمدى طاقة استقرار الفلك الجزيئي نسبة إلى طاقة الفلكين الذريين المكونين له.

- تقتصر نظرية رابطة التكافؤ على تفسير الترابط التساهمي للجزيئات وهي في حالة استقرار. أما نظرية الفلك الجزيئي فتستطيع أن تصف الجزيئات في كل من حالتها الاستقرار والإثارة.. بسبب تعدد أنواع الأفلاك؛ رابطة ومضادة للربط. وهي في هذا المجال أقدر في إلقاء الضوء على أمور تتعلق بالخصائص المغناطيسية والسلوك الضوئي والانتقالات الإلكترونية وما يتبعها من أطياف جزيئية.

- لاحظنا عدم قدرة نظرية رابطة التكافؤ على تفسير الخصائص متوازية المغناطيسية لجزيء الأكسجين.. في حين تمكنت نظرية الفلك الجزيئي، وبنجاح، من تخمين هذه الخصائص على ضوء احتواء جزيء الأكسجين على إلكترونين منفردين في فلكين جزيئيين منفصلين.

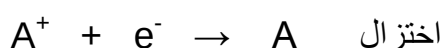
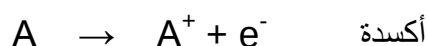
6

الباب السادس

تفاعلات الأكسدة - اختزال

Redox reactions

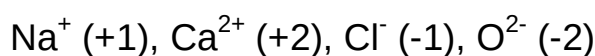
تاريخياً.. أكسدة تعني اتحاد عنصر بالأكسجين لتكوين أكسيد، واختزال تعني إزالة الأكسجين من الأكسيد لإنتاج العنصر. أما الآن فقد توسع المعنى وأصبحت الأكسدة تعني فقدان إلكترون أو أكثر من مادة، عنصر، مركب، أو أيون.. والاختزال العكس؛ أي اكتساب إلكترون أو أكثر. أي أن عملية الأكسدة- اختزال هي عملية انتقال إلكترونات من مادة إلى أخرى:

كيف نعرف أن تفاعل أكسدة- اختزال قد حدث؟

الإجابة تتطلب معرفة رقم التأكسد (وهو مقياس لمعرفة ما إذا كانت الذرة متعادلة، غنية بالإلكترونات، أم فقيرة بالإلكترونات). وبمقارنة رقم التأكسد للذرة قبل وبعد التفاعل؛ يمكن أن نقرر هل الذرة اكتسبت إلكترونات أم فقدت إلكترونات؟

تعيين رقم التأكسد:

للذرة في حالتها العنصرية؛ مثل عنصر الصوديوم Na، أو عنصر الهيدروجين H (في غاز H_2)... الخ، رقم تأكسد (صفر). والذرات في الأيونات أحادية الذرة لها رقم تأكسد يطابق شحنتها:



أما الذرة في الأيون متعدد الذرات (أو مركب جزيئي) فعادة ما يكون لها رقم تأكسد مثلما لو كانت في أيون أحادي الذرة: فمثلاً OH^{-} ؛ الأكسجين (-2)، والهيدروجين (+1). وبصفة عامة؛ فالفلزات لها أرقام تأكسد موجبة، واللا فلزات لها أرقام تأكسد سالبة، ولكن يلاحظ الآتي:

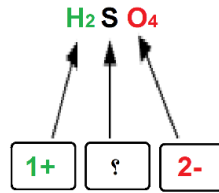
- الهيدروجين يمكن أن يكون رقم تأكسده (+1) أو (-1):
- عندما يرتبط بفلز؛ مثل Na أو Ca: يكون رقم التأكسد (-1)
- وعندما يرتبط بلا فلز؛ مثل C، N، O، Cl: يكون رقم التأكسد (+1)
- الأكسجين عادة له رقم تأكسد (-2)، عدا في مركبات فوق الأكسيد التي تحتوي على الأيون O_2^{2-} ، فكل ذرة في هذا الأيون لها رقم (-1).

- الهالوجينات عادة لها رقم تأكسد (-1)، عدا عند ارتباط ذرات Cl، Br أو I بالأكسجين؛ فيكون رقم تأكسدها موجبا: فمثلا في Cl_2O ، كل ذرة كلور لها رقم تأكسد (+1)، وذرة الأكسجين (-2).
إن مجموع أرقام التأكسد يجب أن يكون صفرا للمركب المتعادل، وفي حالة الأيونات متعددة الذرات فإن رقم التأكسد يساوي شحنة الأيون.

مثال (١):

ما هو رقم تأكسد ذرة S في حمض الكبريتيك H_2SO_4 ؟

الحل:



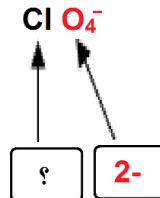
$$2(+1) + (?) + 4(-2) = 0$$

$$? = 0 - 2(+1) - 4(-2) = +6$$

مثال (٢):

ما هو رقم تأكسد ذرة الكلور في ClO_4^- ؟

الحل:



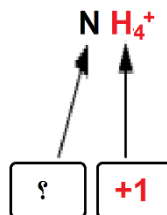
$$(?) + 4(-2) = -1$$

$$? = -1 - 4(-2) = +7$$

مثال (٣):

ما هو رقم تأكسد ذرة النيتروجين في NH_4^+ ؟

الحل:



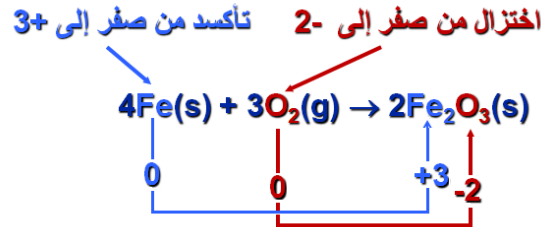
$$(?) + 4(+1) = +1$$

$$? = +1 - 4(+1) = -3$$

التعرف على التأكسد والاختزال:

من السهل التعرف على عمليات التأكسد والاختزال في التفاعلات الكيميائية.. لنأخذ على سبيل المثال عملية صدأ الحديد، وعملية إنتاج الحديد من خاماته:

عملية صدأ الحديد:

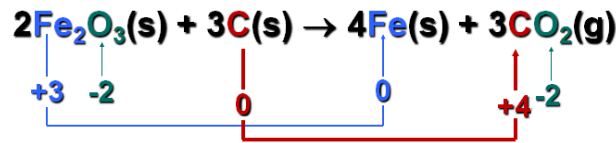


يلاحظ أن إجمالي عدد الإلكترونات التي فقدتها الذرات التي تأكسدت؛ يساوي عدد الإلكترونات التي اكتسبتها الذرات التي اختزلت:

$$4\text{Fe} \times 3\text{e}^-/\text{Fe} = 12\text{e}^-$$

$$6\text{O} \times 2\text{e}^-/\text{O} = 12\text{e}^-$$

عملية إنتاج الحديد من خاماته:



يلاحظ أن التأكسد والاختزال يحدثان معًا؛ فحيثما تفقد ذرة إلكترونًا (أي تتأكسد)، تكتسبه ذرة أخرى (أي تُختزل). والمادة التي (سببت) الاختزال بإعطاء إلكترونات ($^{\text{Fe}}$ ، $^{\text{C}}$) تسمى (عامل مختزل). والمادة التي (سببت) التأكسد باكتساب الإلكترونات ($^{\text{O}}$ ، $^{\text{Fe}}$) تسمى (عامل مؤكسد). ومن الواضح أن العامل المختزل هو نفسه تأكسد عندما أعطى الإلكترونات، والعامل المؤكسد هو نفسه اختزل عندما اكتسب الإلكترونات.

لاحظ أن:

- العامل المختزل: يفقد إلكترونات- يتأكسد- رقم تأكسد الذرة يزيد
 - العامل المؤكسد: يكتسب إلكترونات- يُختزل- رقم تأكسده يقل.
- وغالبًا؛ كل عناصر الجدول الدوري (عدا الغازات النبيلة) يمكن أن تؤدي تفاعلات التأكسد والاختزال. وعموماً؛ فالفلزات تكون عوامل مختزلة، واللا فلزات الفعالة مثل الأكسجين والهالوجينات تكون عوامل مؤكسدة.

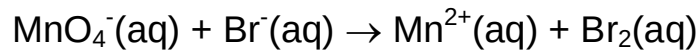
^٢ في المثال الأول.
^٣ في المثال الثاني.
^٤ في المثال الأول.
^٥ في المثال الثاني.

وزن معادلات تفاعلات التأكسد والاختزال:

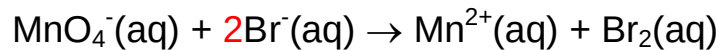
طريقة رقم التأكسد:

في هذه الطريقة يجب إدراك أن التغير النهائي عند جمع كل أرقام التأكسد يجب أن يكون صفراً، بمعنى أن أية زيادة في أرقام التأكسد للذرات المتأكسدة يجب أن يقابلها نقص في أرقام التأكسد للذرات المختزلة. وتوجد ٦ خطوات لوزن المعادلة بهذه الطريقة:

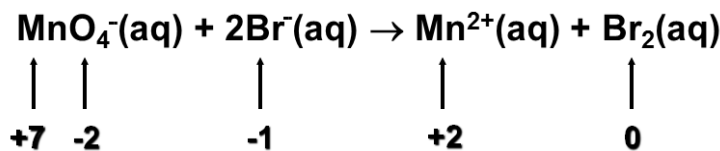
- كتابة المعادلة الأيونية غير الموزونة:



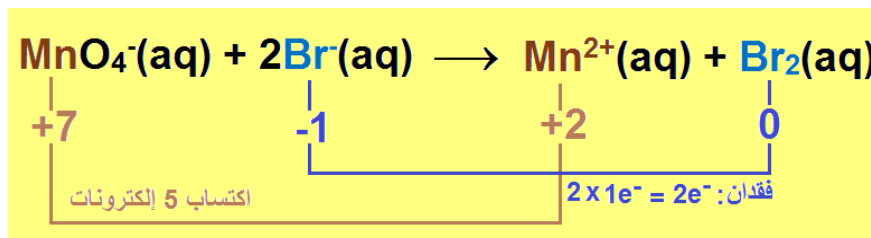
- وزن المعادلة لكل الذرات عدا O، H:



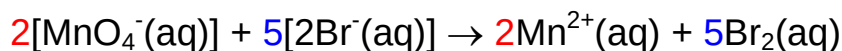
- تحديد أرقام التأكسد لكل الذرات:



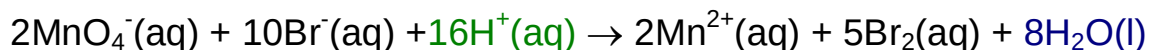
- تحديد الذرات التي تغير رقم تأكسدها، وقيمة هذا التغير:



- إيجاد قيمة الزيادة في رقم التأكسد للذرات التي تأكسدت، وقيمة النقص للذرات التي اختزلت، وضرب كلاهما في الرقم المناسب الذي يجعلهما متساويان. ولاحظ أن الزيادة في حالة (2Br → Br₂) هي (+2)، والنقص في حالة (MnO₄ → Mn²⁺) هو (-5)، وبضرب الزيادة × 5 والنقص × 2 يصبحان متساويان:



- وزن المعادلة للأكسجين بإضافة H₂O إلى الطرف الأقل في O، وللهدروجين بإضافة H⁺ (الوسط الحمضي) إلى الطرف الأقل في H، ومراجعة الوزن النهائي.

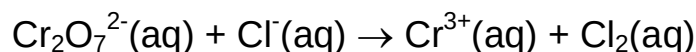


هذا في الوسط الحمضي، أما إذا كان الوسط قلويًا فيضاف بعد الخطوة السابقة عدد من أيونات OH⁻ (يساوي عدد أيونات H⁺) إلى طرفي المعادلة لتحويل H⁺ إلى ماء، ويلغى الماء في الطرفين ويبقى بالتالي OH⁻.

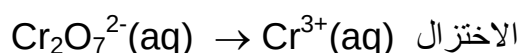
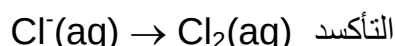
طريقة نصفى التفاعل:

في هذه الطريقة تقسم معادلة التفاعل إلى نصفين، أحدهما يصف جزء التأكسد، والآخر يصف جزء الاختزال في العملية. ويوزن كل نصف على حدة، ثم يضاف النصفين.. وهنا أيضا ٦ خطوات:

- كتابة المعادلة الأيونية غير الموزونة:



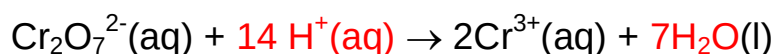
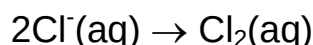
- تحديد أي الذرات تأكسد وأيها اختزل، ثم كتابة نصفى التفاعل لكل:



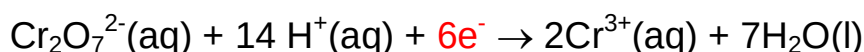
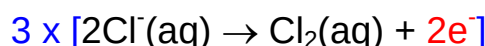
- وزن كل نصف تفاعل لكل الذرات عدا H، O:



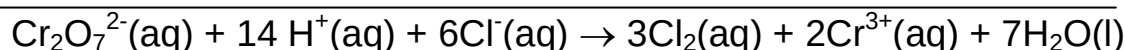
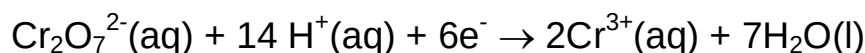
- وزن نصفى التفاعل للأكسجين بإضافة H_2O للطرف الأقل في الأكسجين، ثم للهيدروجين بإضافة H^+ للطرف الأقل في H:



- وزن نصفى التفاعل للشحنة بإضافة إلكترونات e^- للطرف ذو الشحنة الموجبة الأعلى؛ ثم الضرب في الرقم المناسب لجعل عدد الإلكترونات متساويا:



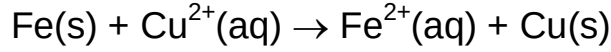
- إضافة (جمع) نصفى التفاعل الموزونين، وإلغاء الإلكترونات وأية شقوق تظهر في (طرفي) المعادلة، ومراجعة الوزن النهائي:



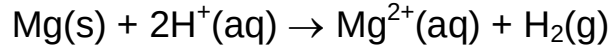
إذا كان التفاعل في الوسط القلوي؛ توزن المعادلة أولا كما لو كانت في الوسط الحمضي (مثل طريقة رقم التأكسد)، ثم نضيف OH^- لمعادلة H.

السلسلة الكهروكيميائية:

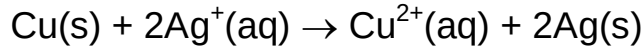
من بين أبسط تفاعلات الأكسدة- اختزال؛ تفاعل الكاتيون المائي، عادة أيون فلزي، مع عنصر حر. والنواتج عبارة عن أيون مختلف وعنصر مختلف. مثلاً، فلز الحديد يتفاعل مع أيون النحاس المائي الثنائي لينتج أيون الحديد الثنائي، وفلز النحاس:



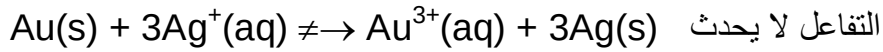
وبالمثل يتفاعل فلز المَغنسيوم مع الحمض المائي لإنتاج أيون Mg^{2+} وغاز الهيدروجين:



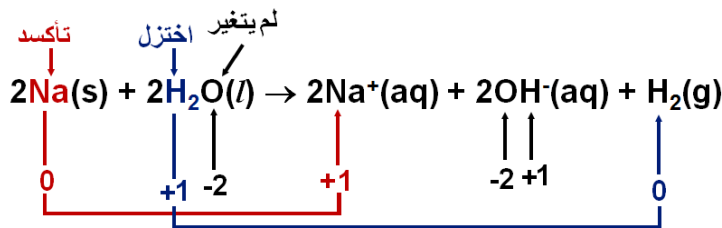
ويعتمد حدوث التفاعل بين الأيون والعنصر على سهولة اكتساب أو فقدان الإلكترونات، أي على سهولة التأكسد والاختزال. وبناء على ذلك فقد رتبت العناصر فيما يعرف بالسلسلة الكهروكيميائية أو (سلسلة النشاط)، بدلالة قدرتها على الاختزال بالمحلول المائي. فالعناصر الواقعة في قمة السلسلة تعطي إلكترونات بسهولة، وهي عوامل مختزلة قوية، بينما العناصر في قاع السلسلة تعطي إلكترونات بسهولة أقل، وهي عوامل مختزلة أضعف. لذلك؛ فإن أي عنصر يقع (أعلى) في السلسلة سوف يتفاعل مع أيون أي عنصر يقع أسفله. فنظراً لأن النحاس (مثلاً)، يقع أعلى الفضة، فيمكن لفلز النحاس أن يمنح إلكترونات لأيونات Ag^{+} :



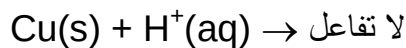
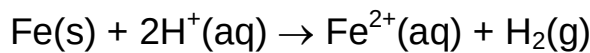
وعلى العكس، فنظراً لأن الذهب يقع أسفل الفضة؛ فهو لا يمنح إلكترونات لأيونات الفضة:



ويعتبر موقع الهيدروجين بصفة خاصة هام، لأنه يبين أي العناصر تتفاعل مع الحمض المائي (H^{+}) لإنتاج غاز H_2 . والفلزات في قمة السلسلة (الفلزات القلوية للمجموعة ١، والقلويات الأرضية للمجموعة ٢) هي العوامل المختزلة الأقوى التي يمكنها أن تتفاعل حتى مع الماء، حيث تركيز (H^{+}) ضئيل جداً:



وفي المقابل، فالفلزات في وسط السلسلة تتفاعل مع الحمض المائي ولكنها لا تتفاعل مع الماء، والفلزات في قاع السلسلة لا تتفاعل مع الحمض المائي ولا مع الماء:



ويلاحظ أن أغلب الفلزات النشطة (قمة السلسلة) تقع في يسار الجدول الدوري، بينما الفلزات الأقل نشاطاً (قاع السلسلة) تقع في مجموعة العناصر الانتقالية قريبة من القسم الأيمن بالجدول الدوري.

السلسلة الكهروكيميائية:

عوامل مختزلة قوية	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ $\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$ $\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	تتفاعل بسرعة مع H^+ أو مع الماء السائل لتعطي H_2
	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$ $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	تتفاعل بسرعة مع H^+ أو مع بخار الماء لتعطي H_2
	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	تتفاعل بسرعة مع H^+ لتعطي H_2
	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	لا تتفاعل مع H^+ ولا ينطلق H_2
عوامل مختزلة ضعيفة	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	

7

الباب السابع

الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

تعتبر الكيمياء الحرارية من أهم فروع علم الكيمياء، وهي تختص بدراسة الطاقة الكيميائية وكيفية الاستفادة منها وتوظيفها لخدمة التطبيقات المختلفة، أو بمعنى أدق؛ دراسة الحرارة (المنطلقة أو الممتصة) المصاحبة للتفاعل الكيميائي. وقبل أن نبحث في الطاقة الكيميائية، فمن الطبيعي أن يكون السؤال الأول والأهم، الذي يتبادر إلى أذهان الدارسين لعلم الكيمياء، هو: لماذا يحدث التفاعل الكيميائي؟ وللإجابة عن هذا السؤال لابد من العودة إلى مفهوم الاستقرار أو الثبات stability. فلكي يحدث التفاعل تلقائياً يجب أن تكون نواتج التفاعل أكثر ثباتاً من المواد المتفاعلة.

وهنا يبرز سؤال إضافي: ما هو الثبات؟ وماذا يعني القول بأن مادة أكثر استقراراً من مادة أخرى؟ إن العامل الأكثر أهمية في تحديد استقرار أو ثبات مادة هو كمية الطاقة التي تحتويها.. فالمواد التي تحتوي على طاقة أعلى تكون أقل ثباتاً وأكثر فاعلية، والمواد ذات الطاقة الأقل تكون أكثر ثباتاً وأقل نشاطاً (فاعلية).

الحرارة والطاقة:

الطاقة هي القدرة على بذل شغل أو الإمداد بالحرارة. فالمياه التي تنحدر من شلال مثلاً، تحتوي على طاقة يمكن الاستفادة منها في إدارة تربين وتوليد كهرباء. واسطوانة غاز الطهي تحتوي على طاقة يمكن أن تستخدم في طهي الطعام إذا ما انطلقت بالاحتراق.

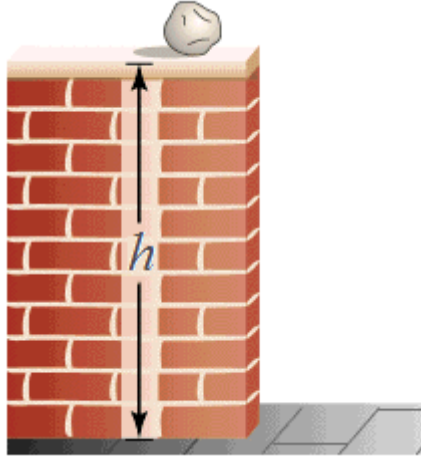
وتقسّم الطاقة إلى طاقة حركة، وطاقة كامنة (طاقة وضع):

طاقة الحركة (Kinetic energy (E_k):

هي طاقة تمتلكها الأشياء بسبب حركتها، ويمكن حساب كميتها بسهولة: فكمية طاقة الحركة التي يملكها جسم كتلته (m)، يتحرك بسرعة (v) تعطى بالمعادلة:

$$E_k = (1/2) mv^2$$

وكما يفهم من المعادلة؛ فإن زيادة كتلة الجسم وسرعته تؤدي إلى زيادة طاقته الحركية. لذا فإن المياه التي تسقط من ارتفاع أعلى تكون لها سرعة أعلى، وبالتالي طاقة حركية أكبر، من نفس كمية المياه التي تسقط من ارتفاع أدنى.

الطاقة الكامنة (طاقة الوضع) (E_p):

هي طاقة مخزونة (كامنة) في شيء بسبب "وضعه" في مكان مرتفع، أو في جزيء (داخل روابطه الكيميائية)، ولذلك فهي تسمى طاقة الوضع. فالمياه المخزونة خلف سدٍ مثلاً؛ تحتوي على طاقة كامنة بسبب ارتفاع مستواها عن المجرى، أسفل السد. والوقود المستخدم في الطهي وغيره يحتوي على طاقة (كامنة) في روابطه الكيميائية.. وعندما تتفاعل مادة الوقود مع الأكسجين أثناء الاحتراق، تنطلق بعض الطاقة الكامنة على هيئة حرارة.

الوحدة الدولية للطاقة هي الجول. والجول هو كمية طاقة الحركة التي يمتلكها جسم كتلته ٢ كجم، ويتحرك بسرعة مقدارها ١ م/ث، ويحسب من معادلة طاقة الحركة كالآتي:

$$1\text{J} = E_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} (2\text{ kg})(1\text{m/s})^2$$

لذا فوحدة الجول هي وحدة دولية "مشتقة":

$$1\text{J} = 1\text{ kg.m}^2\text{s}^{-2}$$

ويعتبر الجول كمية "صغيرة" من الطاقة، إذ إن تسخين كوب ماء من درجة حرارة الغرفة إلى نقطة الغليان يحتاج إلى كمية كبيرة تصل إلى ١٠٠ ٠٠٠ جول تقريباً. كما أن المصباح (٦٠ وات) يستهلك طاقة بمعدل ٦٠ جول/ث، تظهر ٥% منها فقط على هيئة ضوء، وينطلق الباقي على هيئة طاقة حرارية. لذا فإن الكيلو جول هو الوحدة الأكثر استخداماً في الكيمياء.

وبالإضافة إلى الوحدة الدولية (الجول)، هناك وحدة (السعر calorie)، وتعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة واحدة مئوية، والسعر الواحد يساوي ٤,١٨٤ جول:

$$1\text{ cal} = 4.184\text{ J}$$

مثال (١):

شخص وزنه ٥٠ كجم يسير على طريق منحدر بدراجة سرعتها ١٠ م/ث، ما قيمة طاقته الحركية؟

الحل:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(50.0 \text{ kg})\left(10.0 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 = 2500 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = 2500 \text{ J}$$

تغيرات الطاقة:

طبقا لقانون حفظ الطاقة، فالطاقة لا تفنى ولا تخلق من العدم.. ويمكن فقط أن تتحول من صورة إلى أخرى. لننظر إلى المياه المخزنة خلف سد؛ ما هي الطاقة التي تمتلكها؟ هذه المياه لها طاقة كامنة بسبب وضعها في مكان مرتفع، ولكنها لا تمتلك طاقة حركية لأنها ساكنة لا تتحرك ($v = 0$).

عندما تبدأ المياه في السقوط من أعلى إلى أسفل؛ فإن:

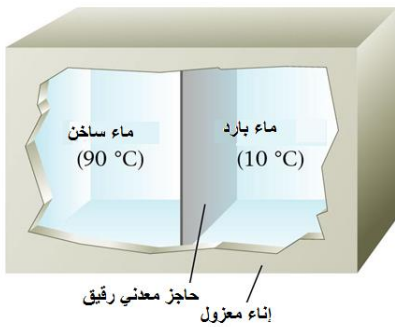
○ الارتفاع يقل، وتقل بالتالي الطاقة الكامنة.

○ السرعة تزيد، وتزيد بالتالي الطاقة الحركية.

وإجمالي الطاقة الكامنة + طاقة الحركة يظل دائما ثابت، لأن ما يخسم من الأولى يضاف إلى الثانية. وعندما

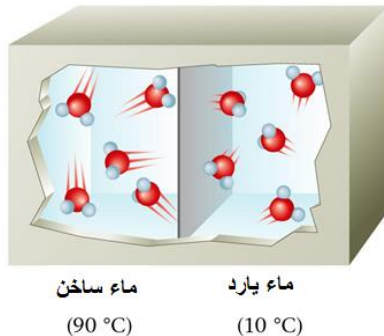
تصل المياه إلى القاع وترتطم بالأرض أو تدير التربين تتحول طاقة الحركة إلى أشكال أخرى من الطاقة مثل حرارة ترفع درجة حرارة المياه، أو كهرباء من التربين.

الطاقة إذاً لها أشكال عدة، فهناك الطاقة الحرارية مثلا، والتي تبدو مختلفة عن الطاقة الحركية، ولكنها تشبهها. والحرارة هي الطاقة المنتقلة من شيء إلى آخر نتيجة للفرق في درجة الحرارة بينهما.



ودرجة الحرارة هي مقياس لطاقة الحركة الجزيئية:

- فالشيء الذي له درجة حرارة منخفضة ونصفه بالبارد تكون حركة ذراته أو جزيئاته بطيئة.
- والشيء الساخن تكون حركة ذراته أو جزيئاته سريعة فتصطدم بقوة بمقياس الحرارة.



والطاقة الكيميائية هي نوع آخر من الطاقة الكامنة تبدو مختلفة عن طاقة الماء الساقط، ولكنها أيضا تشبهها، إذ تُخزن في الروابط الكيميائية للجزيئات. فكما تعطي المياه طاقتها الكامنة بالسقوط إلى وضع أكثر استقرارا.. تطلق المواد الكيميائية طاقتها الكامنة على هيئة حرارة أو ضوء عندما تتفاعل وتكوّن نواتج أكثر استقرارا. وطبقا لقانون حفظ الطاقة؛ فالطاقة لا يفقد منها شيء. وإذا تتبعنا الطاقة الحركية للمياه الساقطة نجد أنها تتحول إلى صور أخرى مثل صوت الارتطام بالصخور، وتسخين الصخور، وتحريك التربينات، ونقل القوة الكهربائية، وتشغيل الأجهزة التي تدار بالكهرباء... الخ. فالطاقة التي يبدو أنها فقدت في إحدى صورها تظهر دائما في صور أخرى. لذا فإن قانون حفظ الطاقة هام للغاية، ويعرف أيضا بالقانون الأول للديناميكا الحرارية.

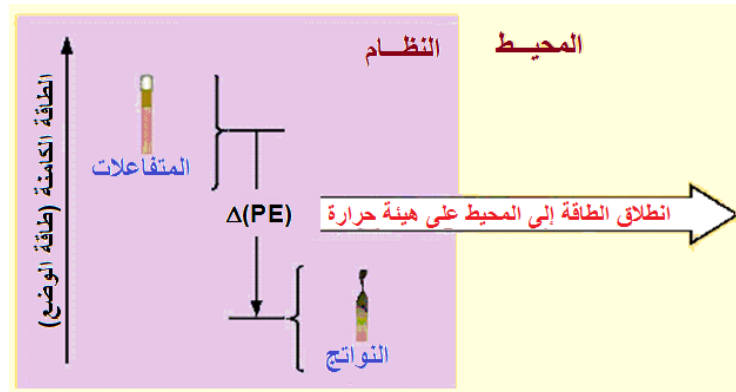
القانون الأول للديناميكا الحرارية:

عند بحث التغيرات في الطاقة التي تصاحب التفاعل الكيميائي، فمن المفيد دراسة التفاعل كنظام معزول عمّا حوله. وتسمى المواد التي تحظى بالاهتمام في التجربة- وهي المتفاعلات والنواتج، تسمى **بالنظام**، بينما نسمي كل ما يحيط بالتفاعل مثل الإناء، والغرفة، والمبنى .. الخ **بالمحيط**. وإذا استطعنا عزل النظام عن المحيط بحيث نمنع انتقال الطاقة بينهما، فإن الطاقة الإجمالية الداخلية (E) للنظام- وهي مجموع الطاقات الحركية والكامنة لكل جسيم بالنظام- سوف تكون ثابتة خلال التفاعل. وهذا بالضبط ما ينص عليه القانون الأول للديناميكا الحرارية:

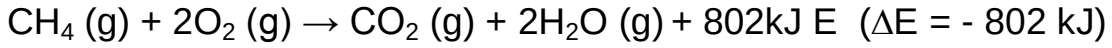
الطاقة الداخلية الإجمالية لنظام معزول ثابتة

ويعني ذلك أننا إذا بدأنا بنظام ما في حالة معينة، ثم أجرينا مجموعة من التغيرات بحيث يعود النظام إلى حالته الابتدائية، فإن حصيلة التغير في الطاقة تساوي صفراً. ومن الناحية العملية، فليس ممكنا بالطبع عزل تفاعل كيميائي عن المحيط، فالكيماويات تلامس جدران الإناء، والإناء ذاته يلامس الهواء المحيط به. والشيء الهام هنا ليس هو كون النظام معزولا، ولكن أن نكون قادرين على قياس أي كمية من الطاقة تدخل أو تترك النظام من/ أو إلى المحيط. أي أننا يجب أن نكون قادرين على قياس أي تغير (ΔE) يمثل الفرق في الطاقة الداخلية بين الحالات الأولية والنهائية للنظام:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$



والطاقة التي تسري من النظام إلى المحيط تكون ذات إشارة سالبة لأن النظام فقدتها ($E_f < E_i$). أما الطاقة التي تسري من المحيط إلى النظام فتكون ذات إشارة موجبة لأن النظام اكتسبها ($E_f > E_i$). فمثلا إذا حرقنا مولا واحدا من الميثان في وجود الأكسجين فإن كمية من الطاقة قدرها 802 kJ سوف تنطلق على هيئة حرارة وتنتقل من النظام إلى المحيط. في هذه الحالة فإن النظام سوف يفقد طاقة قدرها 802 kJ، لذا فإن ($\Delta E = - 802 \text{ kJ}$). ويمكن تعيين هذا السريان للطاقة وقياسه بوضع إناء التفاعل في حمام مائي وقياس درجة حرارته قبل وبعد التفاعل.



وتدل هذه التجربة على أن نواتج التفاعل تمتلك 802 kJ من الطاقة الداخلية من المتفاعلات.

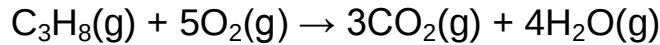
الشغل:

يعرف الشغل (w) بأنه القوة (F) التي تحرك جسما، مضروبة في المسافة (d) التي تحركها:

$$\text{الشغل} = \text{القوة} \times \text{المسافة}$$

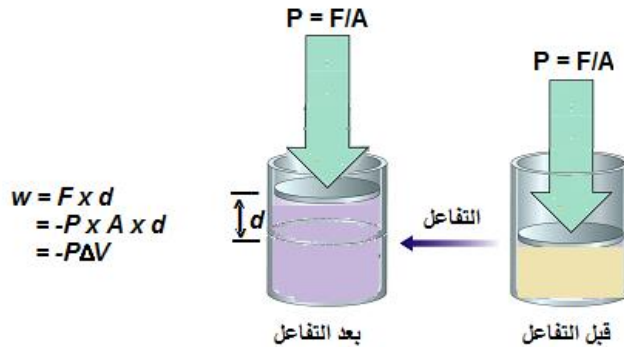
$$w = F \times d$$

فعندما يرفع لاعب الأثقال من على الأرض، فإن عضلاته تمده بالقوة اللازمة للتغلب على الجاذبية ورفع الأثقال إلى أعلى. والنوع الأكثر شيوعا من الشغل في الأنظمة الكيميائية هو "شغل التمدد"، ويسمى أيضا (شغل الضغط- حجم "PV")، والذي ينتج عن تغير حجم النظام. لنأخذ مثلا تفاعل غاز البروبان مع غاز الأكسجين:



٦ مولات من الغاز ٧ مولات من الغاز

تدل معادلة التفاعل على أن ٧ مولات من النواتج تأتي من ٦ مولات من المتفاعلات. فلو أن التفاعل يجري داخل إناء مغلق مزود بمكبس متحرك فإن الزيادة في حجم الغاز الناتج سوف تدفع المكبس إلى الخارج ضد الضغط الجوي (P)؛ محدثا شغل. وبحسابات بسيطة نستطيع الحصول على كمية الشغل المبذول أثناء التمدد:



فالقوة تساوي (المساحة × الضغط)

∴ القوة التي يبذلها الغاز المتمدد = مساحة المكبس (A) × الضغط الذي يدفع المكبس.

هذا الضغط يساوي في القيمة الضغط الجوي الذي يقاوم الحركة، ولكنه يحمل إشارة مضادة (-P):

$$F = -P \times A$$

فإذا عرفنا المسافة (d) التي تحركها المكبس، فيمكن بالتالي حساب قيمة الشغل:

$$w = F \times d = -P \times A \times d$$

ونظراً لأن مساحة المكبس $\times$ المسافة التي تحركها هي ببساطة قيمة التغير في حجم الغاز ($\Delta V = A \times d$)؛ لذا فإن قيمة الشغل المبذول = الضغط الذي يدفع المكبس $\times$ التغير في الحجم:

$$w = -P\Delta V$$

قيمة موجبة قيمة سالبة

ومن هنا جاءت تسمية شغل الـ PV.

ماذا عن الإشارة التي تميز الشغل؟

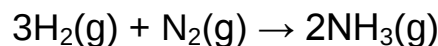
نظراً لأن الشغل قد بُذل "بواسطة" النظام، فإن طاقة الشغل تكون قد "تركت" النظام. لذا فإن قيمة الشغل في المعادلة السابقة تحمل إشارة "سالبة"، لأنه طاقة خارجة (مفقودة) من النظام ($E_f < E_i$). ولو عبرنا عن الضغط بوحدة الضغط الجوي (atm)، والتغير في الحجم باللتر (L)؛ فإن كمية الشغل المبذول سوف تكون بوحدة (L.atm).

- وحيث أن $1 \text{ atm} = 101 \times 10^3 \text{ kg/(m.s}^2\text{)}$

- لذا فإن $1 \text{ L.atm} = 101 \text{ J}$

$$1 \text{ L.atm} = (1 \text{ L}) \left(\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \right) \left(101 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m.s}^2} \right) = 101 \frac{\text{kg.m}^2}{\text{s}^2} = 101 \text{ J}$$

ولو أن التفاعل يُحدث تقلصاً في الحجم، فإن ΔV سوف تحمل إشارة سالبة، وبالتالي فإن إشارة الشغل تكون موجبة (النظام هنا اكتسب طاقة شغل؛ $E_f > E_i$). والمثال على ذلك هو تفاعل إنتاج النشادر من الهيدروجين والنيتروجين، حيث تتفاعل ٤ مولات من المتفاعلات لتعطي مولين فقط من النواتج، فيقلص الحجم ويكتسب النظام شغلاً:

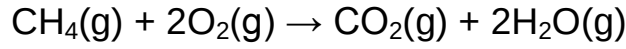


٢ مول من الغاز ٤ مولات من الغاز

$$w = -P\Delta V$$

قيمة سالبة قيمة موجبة

وغني عن البيان أن عدم وجود تغير في الحجم ($\Delta V = 0$) سوف يؤدي إلى عدم وجود شغل.. مثل عملية احتراق الميثان، حيث تتفاعل ٣ مولات من المتفاعلات لتعطي ٣ مولات من النواتج:



مثال (٢):

ما قيمة الشغل المبذول أثناء تفاعل تمدد فيه الحجم من ١٢,٠ لتر إلى ١٤,٥ لتر، ضد ضغط خارجي قدره ٥,٠ ضغط جوي؟

الحل:

$$\Delta V = (14.5 - 12.0)\text{L} = 2.5 \text{ L}$$

$$w = -P\Delta V$$

$$= - (5.0 \text{ atm})(2.5 \text{ L}) = -12.5 \text{ L.atm}$$

$$(-12.5 \text{ L.atm}) \left(101 \frac{\text{J}}{\text{L.atm}} \right) = -1.3 \times 10^3 \text{ J} = -1.3 \text{ kJ}$$

وتدل الإشارة السالبة على أن النظام المتمدد يفقد طاقة شغل، ويعطي شغلا للمحيط.

حرارة التفاعل (التغير الإنثالي):

توصلنا إلى أن النظام يمكن أن يتبادل الطاقة مع المحيط؛ إما بانتقال الحرارة، وإما ببذل شغل. فلو رمزنا للحرارة المنتقلة بـ (q)، فإن التغير الإجمالي في الطاقة (ΔE) يمكن التعبير عنه كالآتي:

$$\Delta E = q + w = q - P\Delta V$$

وتكون (q) ذات إشارة موجبة إذا كان النظام قد اكتسب حرارة، وذات إشارة سالبة إذا فقد حرارة. ويمكن بالتالي إعادة ترتيب المعادلة السابقة لتعبر عن الحرارة المنتقلة:

$$q = \Delta E + P \Delta V$$

ويمكن إجراء التفاعل الكيميائي بطريقتين؛ إما في إناء مغلق (عند حجم ثابت)، وإما في إناء مفتوح (عند ضغط ثابت):

○ في الحالة الأولى ($\Delta V=0$)، لا يوجد شغل PV ؛ ويكون التغير في طاقة النظام ناشئ عن انتقال الحرارة، والتي يمكن أن نرمز لها بـ (q_v) أي حرارة عند حجم ثابت:

$$q_v = \Delta E$$

○ في الحالة الثانية؛ الإناء المفتوح يسمح للحجم بالتغير بحرية، لذا فإن ($\Delta V \neq 0$)، ويكون التغير في طاقة النظام ناشئ عن كلا من انتقال الحرارة والشغل PV . وإذا رمزنا لانتقال الحرارة عند ضغط ثابت بالرمز (q_p) فإن:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

ونظرا لأن الحالة الأخيرة هي الأكثر شيوعا في العمليات الكيميائية؛ فقد أعطي التغير الحراري عند ضغط ثابت رمزا خاصا هو (ΔH) ، ويسمى "حرارة التفاعل" أو "السَّخَّانة" أو "التغير الإنثالبي" للتفاعل.

$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

أما الإنثالبي (H) الخاص بأي نظام فهو يعبر عن الكمية $(E + PV)$.
والشيء الهام هو معرفة قيمة التغير في حرارة التفاعل (ΔH) ؛ ولا نحتاج إلى معرفة القيمة بالضبط قبل وبعد التفاعل، إذ تكفي معرفة الفرق بين الحالتين النهائية والابتدائية، لأن هذه القيمة "دالة حالة"، أي تعتمد على حالة النظام وليس على الطريق الذي سلكه التفاعل:

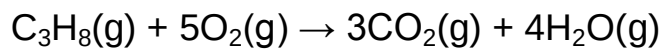
$$\Delta H = H_{\text{الناتج}} - H_{\text{المتفاعلات}}$$

إلى أي مدى يبلغ الفرق بين ΔE (الحرارة التي تسري عند حجم ثابت)، ΔH (الحرارة التي تسري عند ضغط ثابت)؟.. لنعود إلى تفاعل البروبان مع الأكسجين كمثال:

- بإجراء التفاعل عند حجم ثابت، فلن يكون هناك شغل، وتنطلق الطاقة كلها على هيئة حرارة؛ 2045 kJ لكل مول متفاعل من البروبان $(\Delta E = -2045 \text{ kJ})$.

- بإجراء التفاعل نفسه عند ضغط ثابت، تنطلق حرارة قدرها 2043 kJ فقط من مول واحد أيضا من البروبان $(\Delta H = -2043 \text{ kJ})$.

والفرق بين الحالتين (2 kJ/mol) سببه أن كمية صغيرة من شغل التمدد تبذل ضد الضغط الجوي لأن ٦ مولات من المتفاعلات الغازية تحولت إلى ٧ مولات من النواتج الغازية.



$$\Delta E = -2045 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -2043 \text{ kJ}$$

$$P\Delta V = +2 \text{ kJ}$$

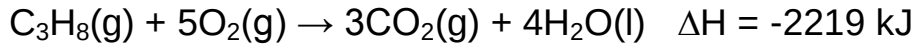
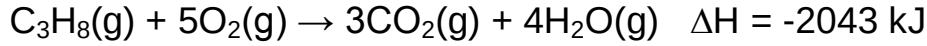
وما ينطبق على هذا التفاعل ينطبق على معظم التفاعلات الأخرى. والفرق بين ΔE ، ΔH يكون عادة صغير جدا لدرجة أن القيمتين تعتبران متساويتان تقريبا. لذلك فإن الكيميائيين يهتمون بقياس ΔH لأن معظم التفاعلات تجري عند ضغط جوي ثابت.

الحالة القياسية:

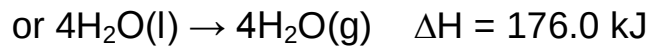
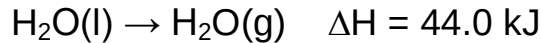
في التفاعلات الكيميائية تمثل ΔH قيمة الحرارة المنطلقة عند تحول المتفاعلات إلى النواتج (بالكميات الجزيئية) بالمعادلة الموزونة. في تفاعل البروبان سالف الذكر، يتفاعل ١ مول من غاز البروبان مع ٥ مولات من غاز الأكسجين لإنتاج ٣ مولات من غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، ٤ مولات من بخار الماء، مطلقا 2043 kJ . وتعتمد الكمية الفعلية للحرارة المنطلقة في أي تفاعل على القيم الفعلية للمتفاعلات. لذا فإن تفاعل ٠,٥٠٠٠ مول من البروبان مع ٢,٥٠٠ مول من الأكسجين يطلق:

$$0.5000 \times 2043 \text{ kJ} = 1022 \text{ kJ}$$

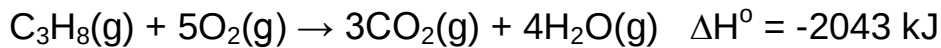
ويلاحظ أن الحالة الفيزيائية للمتفاعلات والنواتج يجب توضيحها كصلب (s)، سائل (l)، غاز (g)، أو مائي (aq) عند وصف التغير في الإنثالبي. فالتغير الإنثالبي لتفاعل البروبان مع الأكسجين هو $\Delta H = -2043$ kJ إذا أنتج الماء على هيئة غاز، ولكنه يصبح $\Delta H = -2219$ kJ إذا كان الماء في الحالة السائلة:



وينشأ الفرق بين قيمتي ΔH للتفاعلين (176kJ) بسبب أن تحول الماء السائل إلى بخار يحتاج إلى طاقة قدرها (44kJ/mol):

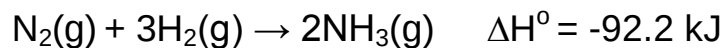


ومن الضروري أيضا توضيح حالة الضغط ودرجة الحرارة. وللتأكد من أن كل القياسات قد وصفت بطريقة موحدة ليكون ممكنا مقارنة التفاعلات المختلفة، فقد تم اختيار مجموعة من الشروط الخاصة الموحدة تسمى "الحالة القياسية"؛ وهذه الشروط هي: ضغط 1atm، درجة حرارة 25°C، تركيز 1M. ولتمييز القياسات التي تُجرى عند هذه الحالة القياسية تضاف (°) إلى الرمز الخاص بالكمية المقاسة. لذا فإن ΔH المقاسة بالشروط القياسية تسمى الإنثالبي القياسي للتفاعل ويرمز لها ΔH° . وهكذا يمكن كتابة تفاعل البروبان مع الأكسجين كالآتي:



مثال (٣):

في تفاعل الهيدروجين مع النتروجين لإنتاج النشادر:



ما قيمة (ΔE) إذا أجري التفاعل عند ضغط ثابت قدره (40.0 atm) وكان التغير في الحجم (-1.12 L)؟.

الحل:

$$P\Delta V = (40.0 \text{ atm})(-1.12 \text{ L}) = -44.8 \text{ L.atm}$$

$$= (-44.8 \text{ L.atm}) \times 101 \text{ J/(L.atm)}$$

$$= -4520 \text{ J} = -4.52 \text{ kJ}$$

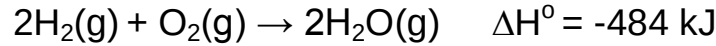
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta E = (-92.2 \text{ kJ}) - (-4.52 \text{ kJ}) = -87.7 \text{ kJ}$$

يلاحظ أن ΔE أصغر من ΔH لأن التغير في الحجم سالب، ونظرا لأن حجم النواتج أقل من حجم المتفاعلات فقد حدث تقلص في الحجم واكتسب النظام كمية صغيرة من الشغل.

مثال (٤):

في التفاعل:



ما قيمة الشغل المبذول وما قيمة (ΔE) إذا تفاعل ٠,٥٠ مول من الهيدروجين مع ٠,٢٥ مول من الأكسجين عند الضغط الجوي، لو كان التغير في الحجم (-5.6 L)؟.

الحل:

$$w = -P\Delta V = -(1 \text{ atm})(-5.6 \text{ L}) = 5.6 \text{ L.atm}$$

$$= 5.6 \text{ L.atm} \times 101 \text{ J/(L.atm)}$$

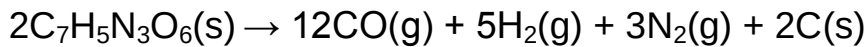
$$= 565.6 \text{ J} = 0.57 \text{ kJ}$$

$$-484 \text{ kJ} = \Delta E + 0.57$$

$$\Delta E = -483.4 \text{ kJ}, \Delta E \div 4 = -120.8 \text{ kJ}$$

مثال (٥):

انفجار ٢,٠٠ مول من (TNT) الصلب حجمه ٢٧٤ مل ينتج غازات حجمها ٤٤٨ لترا عند درجة حرارة الغرفة؛ ما قيمة الشغل المبذول أثناء الانفجار؟:



الحل:

$$\Delta V = 448 \text{ L} - 0.274 \text{ L} = 447.7 \text{ L}$$

$$w = -P\Delta V = -(1 \text{ atm})(447.7 \text{ L}) = -447.7 \text{ L.atm}$$

$$= -447.7 \text{ L.atm} \times 101 \text{ J/(L.atm)}$$

$$= -45220.3 \text{ J} = -45.2 \text{ kJ}$$

التغير الفيزيائي والكيميائي.. وأثره على الإنثالبي:

عند إجراء أي تغير في النظام فإن ذلك ينطوي على: إما اكتساب وإما فقدان للإنثالبي. والتغير يمكن أن يكون فيزيائياً مثل انصهار صلب إلى سائل، أو كيميائياً مثل احتراق البروبان.

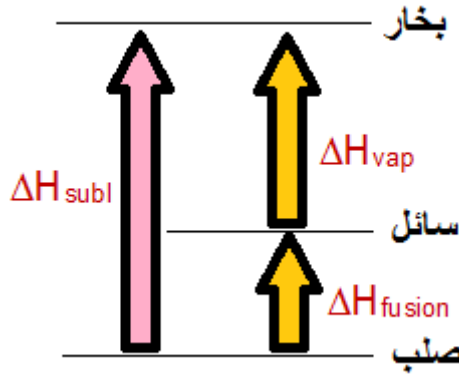
التغير الفيزيائي:

ماذا يحدث لو أحضرنا قطعة من الثلج عند درجة حرارة منخفضة (ولتكن -100°C)، وقمنا بزيادة قيمة ΔH ببطء، بإضافة حرارة. إضافة الحرارة سوف ترفع درجة حرارة الثلج حتى تصل إلى درجة الصفر. والحرارة الإضافية بعد ذلك سوف تتسبب في انصهار الثلج، دون رفع درجة حرارته.. لأن الطاقة المضافة سوف تُستنفد في التغلب على القوى التي تربط جزيئات الماء بإحكام في بلورة الثلج. تسمى كمية الحرارة اللازمة لصهر المادة "حرارة الانصهار" أو "إنثالبي الانصهار" (ΔH_{fusion})، وقيمتها للماء 6.01 kJ/mol

بمجرد انصهار الثلج، فإن أية إضافة للحرارة سوف ترفع درجة حرارة الماء حتى تصل إلى ١٠٠ °م، وإضافة حرارة بعد ذلك سوف تتسبب في غليان الماء دون رفع درجة حرارته لأن الطاقة المضافة سوف تستنفد في التغلب على القوى التي تربط جزيئات السائل، حتى يتحول السائل إلى بخار. وتسمى كمية الحرارة اللازمة للتبخير "حرارة التبخير" أو "إنثالبي التبخير" (ΔH_{vap})، وقيمتها للماء (40.7 kJ/mol) عند ١٠٠ °م.

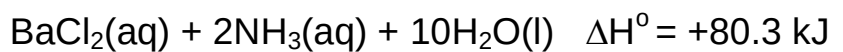
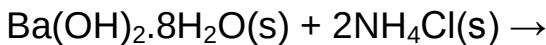
وهناك نوع آخر من التغير الفيزيائي وهو التسامي، فمثلا يتحول ثاني أكسيد الكربون الصلب إلى الحالة الغازية عند الضغط الجوي. ونظرا لأن الإنثالبي "دالة حالة" فإن التغير الإنثالبي عند التحول من الصلب إلى الغاز سوف يكون ثابتا أيا كان مسار التغير. لذلك فإن حرارة التسامي (إنثالبي التسامي ΔH_{subl}) عند درجة حرارة معينة تساوي مجموع حرارة الانصهار وحرارة التبخير عند نفس درجة الحرارة.

$$\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{fusion}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

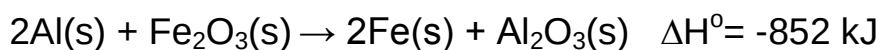


التغير الكيميائي:

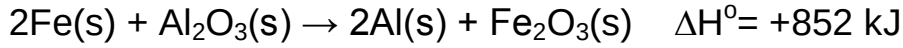
كما أسلفنا؛ فإن التغير الإنثالبي هو انتقال الحرارة من/ أو إلى النظام عندما يُجرى التفاعل عند ضغط ثابت. لذا فإن إنثالبي التغير الكيميائي غالبا ما يسمى "حرارة التفاعل". عندما تكون قيم التغير الإنثالبي للنواتج أكبر منها للمتفاعلات، فإن الحرارة تنتقل من المحيط إلى النظام، وتكون إشارة ΔH موجبة.. وتسمى التفاعلات "ماصة للحرارة". وخير مثال على ذلك: تفاعل ١ مول من هيدروكسيد الباريوم ثنائي الماء مع كلوريد الأمونيوم الذي يمتص 80.3 ك جول من المحيط ($\Delta H^0 = 80.3 \text{ kJ}$)؛ حيث يصير الإناء باردا جدا لدرجة أن الماء يتجمد حوله:



أما إذا كانت قيم التغير الإنثالبي للنواتج أقل منها للمتفاعلات، فإن الحرارة تنتقل من النظام إلى المحيط، وتكون إشارة ΔH سالبة.. وتسمى هذه التفاعلات "طاردة للحرارة". والمثال على ذلك تفاعل الترميت:

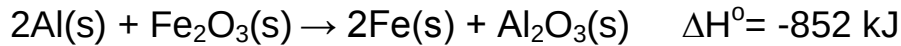


ويطلق تفاعل الثرميت كمية كبيرة من الحرارة، حيث يصبح المحيط ساخنا جدا لدرجة أن هذا التفاعل يستخدم في القنابل الحارقة. إن قيم ΔH^0 تشير إلى التفاعل في الاتجاه الموضح بمعادلة التفاعل. أما بالنسبة للتفاعل العكسي، فإن إشارة ΔH^0 يجب تغييرها (عكسها) دون تغيير القيمة العددية. فالتفاعل العكسي لتفاعل الثرميت مثلا سوف يكون ماصا للحرارة وله ΔH^0 موجبة:



مثال (٦):

ما هي قيمة الحرارة الناتجة من تفاعل ٥,٠٠ جم ألومنيوم مع الكمية المناسبة من Fe_2O_3 ؟



الحل:

المعادلة تدل على أن كمية كبيرة من الحرارة تنشأ من تفاعل ٢ مول من الألومنيوم. ولإيجاد كمية الحرارة الناتجة عن تفاعل ٥,٠٠ جم من الألومنيوم يجب أولا معرفة عدد المولات في ٥,٠٠ جم:
الكتلة الجزيئية للألمنيوم = ٢٦,٩٨ جم/مول

$$\therefore 5.00 \text{ g Al} \times 1 \text{ mol Al} / (26.98 \text{ g Al}) = 0.185 \text{ mol Al}$$

$$2 \text{ mol Al} \sim 852 \text{ kJ}$$

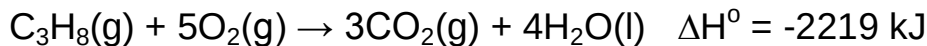
$$\therefore 0.185 \text{ mol Al} \times 852 \text{ kJ} / (2 \text{ mol Al}) = 78.8 \text{ kJ}$$

وهي كمية الحرارة المنطلقة.

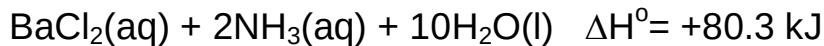
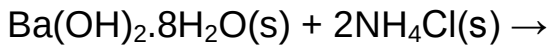
مثال (٧):

ما هي قيمة الحرارة الممتصة أو المنطلقة في كل من التفاعلين التاليين؟

(أ) حرق ١٥,٥ جم من البروبان:



(ب) تفاعل ٤,٨٨ جم من هيدروكسيد الباريوم ثماني الماء مع كلوريد الأمونيوم:



الحل:

(أ)

$$1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \sim 44.1 \text{ g C}_3\text{H}_8 \sim -2219 \text{ kJ}$$

$$15.5 \text{ g C}_3\text{H}_8 \times -2219 \text{ kJ} / (44.1 \text{ g C}_3\text{H}_8) = -780 \text{ kJ}$$

∴ النتيجة هي انطلاق 780 kJ من الحرارة.

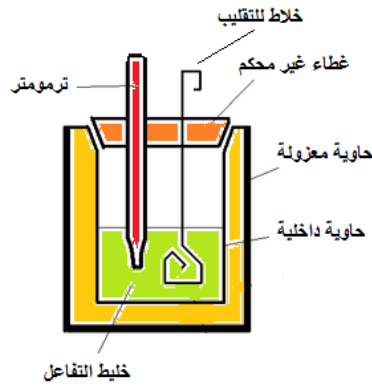
(ب)

$$1 \text{ mol Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \sim 315.3 \text{ g} \sim 80.3 \text{ kJ}$$

$$4.88 \text{ g} \times 80.3 \text{ kJ} / (315.3 \text{ g}) = 1.24 \text{ kJ}$$

∴ النتيجة هي امتصاص 1.24 kJ من الحرارة.

السعة الحرارية.. وقياس كمية الحرارة:

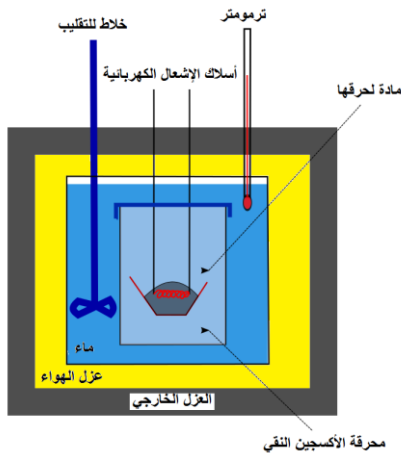


يمكن قياس كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة أثناء تفاعل كيميائي باستخدام جهاز بسيط هو المسعر (أو المسعر)؛ مقياس كمية الحرارة. والمسعر عبارة عن إناء معزول مزود بمحرك وميزان قياس الحرارة، وغطاء غير محكم لجعل محتوياته عند الضغط الجوي. يُجرى التفاعل داخل الإناء، ويحسب التغير في درجة الحرارة بالقياس قبل التفاعل وبعده. ونظرا لأن الضغط داخل المسعر ثابت (الضغط الجوي)، فإن قياس درجة الحرارة يكفي لحساب قيمة التغير الإنثالبي أثناء التفاعل.

وهناك جهاز أكثر تعقيدا يسمى المسعر الانفجاري؛ يستخدم في قياس الحرارة المنطلقة من تفاعلات الاحتراق. توضع العينة في كوب صغير مغلق على جو من الأكسجين داخل إناء من الصلب يسمى "القنبلة" موضوع داخل إناء معزول مملوء بالماء. تحرق المتفاعلات كهربائيا، وتحسب الحرارة المتصاعدة بقياس التغير الحراري بالماء.

ونظرا لأن التفاعل يحدث عند حجم ثابت، وليس عند ضغط ثابت، لذا

فالقياص هنا يعطي (ΔE) وليس (ΔH) .



• كيف يمكن استخدام التغير الحراري داخل المسعر لحساب

ΔH (أو ΔE) لتفاعل؟

عند امتصاص المسعر ومحتوياته لكمية معينة من الحرارة؛ فإن الارتفاع الناتج في درجة الحرارة يعتمد على السعة الحرارية (C) للمسعر. والسعة الحرارية هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة شيء أو مادة كمية معينة.. ويتم التعبير عن هذه العلاقة كالآتي:

$$C = q/\Delta T$$

حيث q هي كمية الحرارة المنقولة، ΔT هي التغير في درجة الحرارة ($\Delta T = T_f - T_i$). وكلما زادت السعة الحرارية كلما زادت كمية الحرارة اللازمة لإجراء التغير المطلوب في درجة الحرارة. فخزان الماء مثلاً له سعة حرارية أكبر من كوب الماء، لذا فالأول يحتاج (لتسخينه) إلى كمية حرارة أكبر بكثير من الثاني. وتعتمد قيمة السعة الحرارية على كل من حجم الشيء وتركيبه.. ولمقارنة المواد المختلفة يلزم التعرف على الحرارة النوعية.

الحرارة النوعية هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ جم من المادة ١ °م. لذا فإن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة شيء (q) = الحرارة النوعية $\times$ الكتلة $\times \Delta T$. وهناك أيضاً السعة الحرارية الجزيئية (C_m)، وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ مول من المادة ١ °م. لذا فإن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة عدد معين من المولات لمادة هي:

$$q = (C_m) \times (\# \text{ moles}) \times \Delta T$$

قيم الحرارة النوعية و السعة الحرارية الجزيئية لبعض المواد الشائعة، عند ٢٥ °م

المادة	الحرارة النوعية J/(g. °C)	السعة الحرارية الجزيئية J/(mol. °C)
الهواء	١,٠١	٢٩,١
الألمنيوم	٠,٩٠٢	٢٤,٤
النحاس	٠,٣٨٥	٢٤,٤
الذهب	٠,١٢٩	٢٥,٤
الحديد	٠,٤٥٠	٢٥,١
الزئبق	٠,١٤٠	٢٨,٠
ملح الطعام	٠,٨٦٤	٥٠,٥
الماء	٤,١٧٩	٧٥,٣

كما يوضح الجدول، فالحرارة النوعية للماء هي الأعلى، لذا فإنه لتسخين كمية معينة من الماء أو تبريدها يجب نقل كمية كبيرة من الحرارة. نتيجة لذلك؛ فإن البحيرات الكبيرة وغيرها من المسطحات المائية تؤدي إلى تلطيف الجو بالمنطقة المحيطة. كذلك فإن جسم الإنسان (حوالي ٦٠% ماء) يستطيع الحفاظ على درجة حرارة الجسم رغم التغير في درجة حرارة الجو.

مثال (٨):

كم تبلغ الحرارة النوعية للسليكون إذا علمنا أنه يحتاج إلى ١٩٢ جول لرفع درجة حرارة ٤٥,٠ جم منه ٦,٠ °م.

الحل: الحرارة النوعية هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ جم من المادة ١ °م.

∴ ١٩٢ جول ترفع درجة حرارة ٤٥,٠ جم ب ٦,٠ °م

∴ لرفع درجة حرارة ١ جم ب ٦,٠ °م:

$$192/45.0 = 4.27 \text{ J}$$

ولرفع درجة حرارة ١ جم بـ ١ °م:

$$4.27/6.0 = 0.71 \text{ J}$$

وهي الحرارة النوعية، وفي خطوة واحدة:

$$192 \text{ J}/(45.0 \text{ g})(6.0 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 0.71 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$$

مثال (٩):

في التفاعل؛ $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

عند إضافة ١٠,٠ مل من نترات الفضة (تركيز 1.00 M) إلى ١٠,٠ مل من كلوريد الصوديوم (تركيز 1.00 M) في مسعر عند ٢٥ °م، تكوّن راسب أبيض من كلوريد الفضة، وزادت درجة حرارة الخليط المائي المتكون إلى ٣٢,٦ °م. فإذا كانت الحرارة النوعية للخليط $4.18 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$ ، وكثافته ١ جم/مل، وكان المسعر يمتص كمية مهملة من الحرارة.. فما هي قيمة ΔH للتفاعل؟

الحل:

نظرا لأن درجة الحرارة ارتفعت، إذاً فقد انطلقت حرارة، ΔH يجب أن تكون سالبة. كمية الحرارة المنطلقة من التفاعل تساوي كمية الحرارة الممتصة بواسطة الخليط، وتحسب كالآتي:

$$\text{الحرارة المنطلقة} = \text{الحرارة النوعية} \times \text{الكتلة} \times \Delta T$$

$$\text{الحرارة النوعية: } 4.18 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$$

$$\text{الكتلة: } 20.0 \text{ mL} \times 1.00 \text{ g/mL} = 20.0 \text{ g}$$

$$\Delta T = 32.6 \text{ }^{\circ}\text{C} - 25.0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 7.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

∴ كمية الحرارة المنطلقة:

$$4.18 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}) \times 20.0 \text{ g} \times 7.6 \text{ }^{\circ}\text{C} = 6.4 \times 10^2 \text{ J}$$

ثم نحسب عدد مولات AgCl المتكونة، وهو يساوي عدد مولات Ag^+ (أو Cl^-) المتفاعلة:

$$10.0 \text{ mL} \times 1.00 \text{ mol Ag}^+ / 1000 \text{ mL} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}^+$$

∴ لدينا 1.00×10^{-2} مول AgCl

كمية الحرارة المنطلقة/مول:

$$(6.4 \times 10^2 \text{ J}) / (1.00 \times 10^{-2} \text{ mol AgCl}) = 64 \text{ kJ/mol AgCl}$$

$$\therefore \Delta H = -64 \text{ kJ}$$

مثال (10):

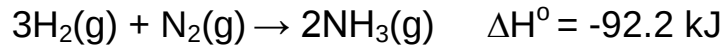
بافتراض أن المشروب الغازي له نفس الحرارة النوعية للماء [$4.18 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}$]، ما هي قيمة الحرارة المنقولة عند تبريد علبة من المشروب (حوالي ٣٥٠ جم) من درجة حرارة ٢٥ إلى ٣ °م.

الحل:

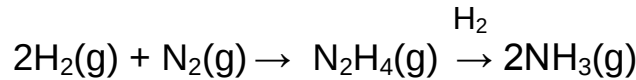
$$4.18 \text{ J/(g}^\circ\text{C)} \times 350 \text{ g} \times 22^\circ\text{C} = 32186 \text{ J} = -32 \text{ kJ}$$

قانون هيس:

علمنا فيما سبق أن تفاعل الهيدروجين مع النيتروجين لتكوين النشادر هو تفاعل طارد للحرارة:



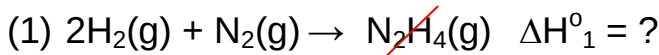
والحقيقة أن التفاعل ليس بهذه البساطة، فهناك سلسلة من الخطوات؛ حيث ينتج الهيدرازين (N_2H_4) كمرحلة انتقالية:



ويمكن قياس التغير الإنثالبي لتحويل الهيدرازين إلى نشادر ($\Delta H^\circ = -92.2 \text{ kJ}$)، ولكن يصعب قياس ΔH° الخاصة بتكوين مركب الهيدرازين من H_2 ، N_2 لأن بعض الهيدرازين قد تحول إلى نشادر، وبعض N_2 لازال موجودا. ولحسن الحظ، فهناك طريقة غير مباشرة للقياس.. فالتغير الإنثالبي هو دالة حالة، لذا فإن ΔH لن تختلف باختلاف مسار التفاعل، ومن هنا جاء قانون هيس:

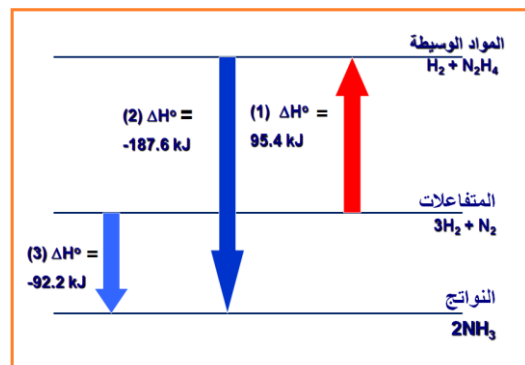
التغير الإنثالبي الإجمالي للتفاعل يساوي مجموع قيم التغير الإنثالبي للخطوات المنفردة

ولتحديد المعادلة النهائية للتفاعل فإن المتفاعلات والنواتج بالخطوات المنفردة يمكن جمعها وطرحها مثل الكميات الجبرية:



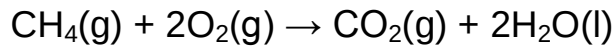
ونظرا لأن $\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_3$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H^\circ_1 &= \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_2 \\ &= (-92.2 \text{ kJ}) - (-187.6 \text{ kJ}) \\ &= +95.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

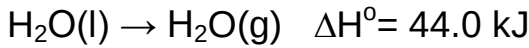
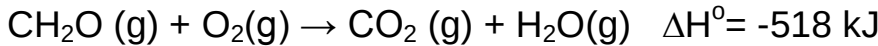
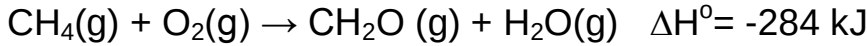


مثال (١١):

يحترق الميثان (المكون الرئيس للغاز الطبيعي) في الأكسجين ليعطي CO_2 وماء:



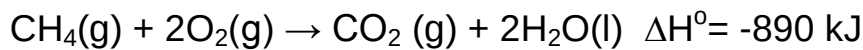
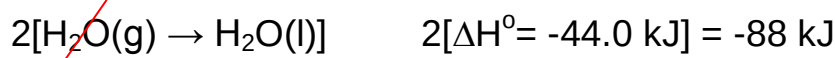
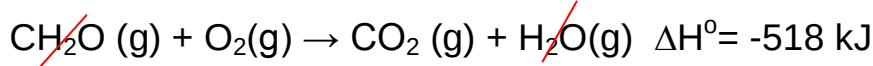
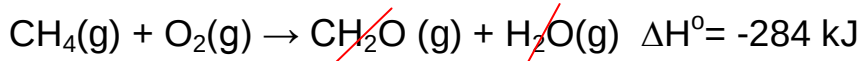
ما هي قيمة ΔH° لاحتراق الميثان إذا علمت أن:



الحل:

نلاحظ أن:

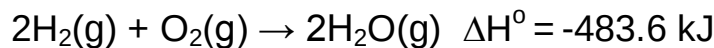
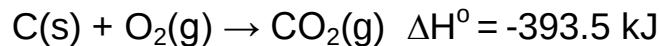
- كل المتفاعلات يجب أن تكون على يسار المعادلة، وكل النواتج على يمينها.
- النواتج الوسطية يجب أن تظهر في كل من اليمين واليسار لتلغي بعضها بعضاً.
- معادلة تحول الماء السائل إلى غاز ينبغي عكسها، وكذلك ضربها $\times 2$.



مثال (١٢):

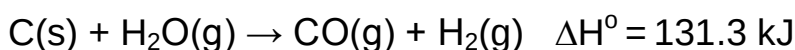
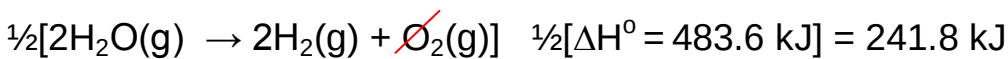
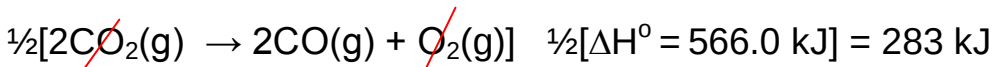
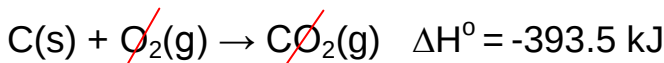
في التفاعل: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

ما هي قيمة ΔH° إذا علمت أن:



الحل:

واضح أنه يجب عكس الخطوتين الثانية والثالثة وضربهما $\times 1/2$:



حرارة التكوين القياسية:

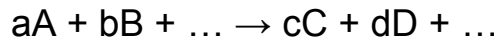
الآن وقد أدركنا أهمية معرفة قيم (ΔH°)، هل يمكن قياس هذه القيم لملايين التفاعلات الكيميائية المعروفة؟ ليس ممكناً بالطبع قياس (ΔH°) لكل هذه التفاعلات، ويجب البحث عن طريقة لحل هذه المشكلة. وقد وجد الحل في استخدام ما يعرف بحرارة التكوين القياسية (ΔH°_f)، وهي:

"التغير الإنثالي لتكوين ١ مول من مادة في حالتها القياسية، من مكونات في الحالة القياسية"

• كيف تستخدم حرارة التكوين القياسية في حسابات الكيمياء الحرارية؟
التغير الإنثالي القياسي لأي تفاعل = مجموع قيم حرارة التكوين للنواتج - مجموع قيم حرارة التكوين للمتفاعلات:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (\text{للمتفاعلات}) - \Delta H^\circ_f (\text{للمنتجات})$$

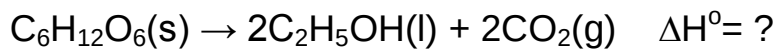
إذاً للحصول على (ΔH°) للتفاعل:



$$\Delta H^\circ = [c\Delta H^\circ_f(C) + d\Delta H^\circ_f(D) + \dots] - [a\Delta H^\circ_f(A) + b\Delta H^\circ_f(B) + \dots]$$

مثال (١٣):

ما هي قيمة (ΔH°) لتفاعل تكوين الكحول الإيثيلي من الجلوكوز:



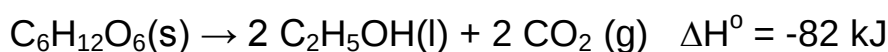
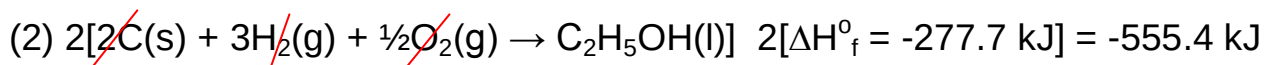
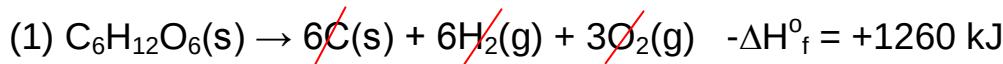
علماً بأن قيم ΔH°_f هي: الجلوكوز (-١٢٦٠)، الكحول الإيثيلي (-٢٧٧،٧)، ثاني أكسيد الكربون (-٣٩٣،٥) ك ج/مول.

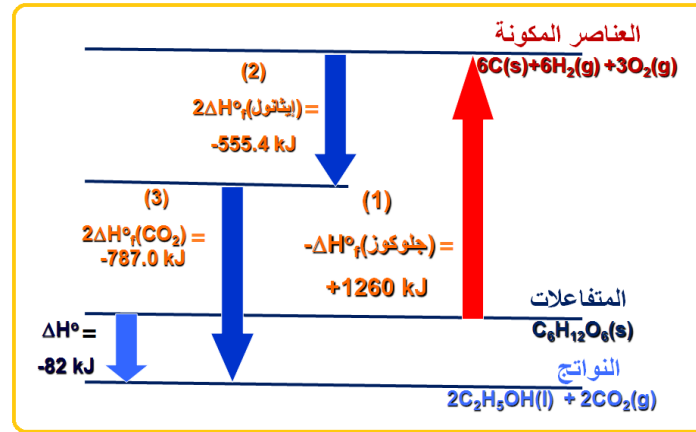
الحل:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2\Delta H^\circ_f(C_2H_5OH) + 2\Delta H^\circ_f(CO_2)] - [\Delta H^\circ_f(C_6H_{12}O_6)] \\ &= [(2 \text{ mol})(-277.7 \text{ kJ/mol}) + (2 \text{ mol})(-393.5 \text{ kJ/mol})] - [(1 \text{ mol})(-1260 \text{ kJ/mol})] = -82 \text{ kJ} \end{aligned}$$

∴ هذا التفاعل طارد للحرارة بقيمة ٨٢ ك ج.

وهذه الحسابات ما هي إلا تطبيق لقانون هيس:





مثال (١٤):

ما قيمة (ΔH°) لتفاعل تكوين الجير من الحجر الجيري:



علما بأن قيم ΔH°_f هي: الحجر الجيري (-١٢٠٦,٩)، الجير (-٦٣٥,١)، ثاني أكسيد الكربون (-٣٩٣,٥) ك ج/مول.

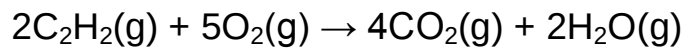
الحل:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta H^\circ_f(\text{CaO}) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)] - [\Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(1 \text{ mol})(-635.1 \text{ kJ/mol}) + (1 \text{ mol})(-393.5 \text{ kJ/mol})] - (1 \text{ mol})(-1206.9 \text{ kJ/mol}) \\ &= 178.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

∴ التفاعل ماص للحرارة بقيمة ١٧٨,٣ ك ج.

مثال (١٥):

ما قيمة (ΔH°) لتفاعل اللحام بالأسيتلين:



علما بأن قيم ΔH°_f هي: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ (٢٢٦,٧)، الأكسجين (٠)، الماء (-٢٤١,٨)، ثاني أكسيد الكربون (-٣٩٣,٥) ك ج/مول.

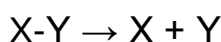
الحل:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] - [2\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_2)] \\ &= [(4 \text{ mol})(-393.5 \text{ kJ/mol}) + (2 \text{ mol})(-241.8 \text{ kJ/mol})] - (2 \text{ mol})(226.7 \text{ kJ/mol}) \\ &= -2511.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

∴ احتراق ٢ مول من الأسيتلين تفاعل طارد للحرارة بقيمة ٢٥١١ ك ج.

طاقة تفكك الرابطة:

الحصول على قيم حرارة التفاعل ΔH^0 من قيم حرارة التكوين هو بالتأكيد مفيد، ولكنه يشكل مشكلة أخرى لأن ذلك يتطلب معرفة ΔH^0_f لكل مادة بالتفاعل! إن عدد المركبات الكيميائية يزيد على ١٠ مليون مركب، ويصعب بالطبع إجراء قياسات لكل هذه المركبات.. وعمليا لا توجد قيم معروفة إلا لبضعة آلاف. لذا فإن التفاعلات التي لم تُنح لها بيانات كافية لمعرفة ΔH^0_f وإجراء حسابات دقيقة؛ يمكن الحصول على قيم تقريبية لها باستخدام قيم طاقة تفكك الرابطة (D). وهذه القيم هي في الحقيقة قيم تغير إنثالبي قياسية (ΔH^0) لتفاعلات تكسير الرابطة المقابلة. فمثلا للتفاعل:



طاقة تفكك الرابطة $\Delta H^0 = D$

فعندما نقول مثلا إن (Cl_2) له طاقة تفكك رابطة $(D = 243 \text{ kJ/mol})$ ، فهذا يعني أن التغير الإنثالبي القياسي للتفاعل $[Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)]$ هو $(\Delta H^0 = 243 \text{ kJ/mol})$. ونظرا لأن كسر الرابطة يتطلب طاقة، لذا فإن قيم طاقة تفكك الرابطة تكون دائما موجبة. وباستخدام قانون هيس يمكن حساب قيم تقريبية لـ ΔH^0 لأي تفاعل:

$$\Delta H^0 = D \text{ (للمركبات المتكونة)} - D \text{ (للمركبات المتكسرة)}$$

فمثلا؛ في التفاعل:



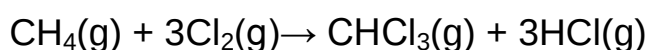
تتكسر رابطة H-H ورابطة Cl-Cl، بينما تتكون رابطتان H-Cl. وبمعرفة طاقة تفكك الرابطة لكل من (Cl_2) ، (H_2) ، (HCl) يمكن حساب قيمة تقريبية لـ ΔH^0 :

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= D \text{ (للمركبات المتكونة)} - D \text{ (للمركبات المتكسرة)} \\ &= (D_{Cl-Cl} + D_{H-H}) - (2D_{H-Cl}) \\ &= [(1\text{mol})(243 \text{ kJ/mol}) + (1\text{mol})(436 \text{ kJ/mol})] - (2\text{mol})(432 \text{ kJ/mol}) \\ &= -185 \text{ kJ} \end{aligned}$$

∴ التفاعل طارد للحرارة بقيمة ١٨٥ ك ج تقريبا.

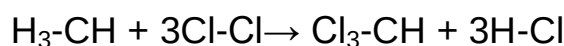
مثال (١٦):

ما هي قيمة (ΔH^0) التقريبية لتفاعل تصنيع الكلوروفورم من الميثان والكلور:



الحل:

أولا نرسم خريطة تركيب المتفاعلات والنواتج لمعرفة أيّ الروابط تكسر، وأيها تكوّن:



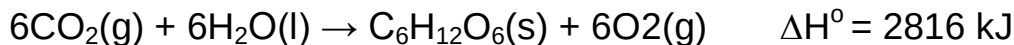
إذا؛ انكسرت ٣ روابط H-C، ٣ روابط Cl-Cl؛ بينما تكونت ٣ روابط من كل من C-Cl، H-Cl.

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= D \text{ (للروابط المتكونة)} - D \text{ (للروابط المتكسرة)} \\ &= (3D_{\text{Cl-Cl}} + 3D_{\text{C-H}}) - (3D_{\text{H-Cl}} + (3D_{\text{C-Cl}}) \\ &= [(3\text{mol})(243 \text{ kJ/mol}) + (3\text{mol})(410 \text{ kJ/mol})] - [(3\text{mol})(432 \text{ kJ/mol}) + \\ &\quad (3\text{mol})(330 \text{ kJ/mol})] \\ &= - 327 \text{ kJ}\end{aligned}$$

∴ التفاعل طارد للحرارة بقيمة ٣٣٠ ك ج تقريبا.

حرارة الاحتراق:

لاشك أن أشهر التفاعلات الطاردة للحرارة هي تفاعلات احتراق الوقود بالاتحاد مع الأكسجين وإطلاق ثاني أكسيد الكربون والماء والحرارة. باستثناء الهيدروجين "كوقود"، فإن كل أنواع الوقود المعروفة عبارة عن مركبات عضوية اشتقت طاقتها من الشمس خلال عملية التخليق الضوئي للكربوهيدرات بالنباتات الخضراء. والنتيجة الإجمالية لعملية التخليق الضوئي هي تحويل ثاني أكسيد الكربون والماء إلى جلوكوز، الذي يتحول بدوره إلى سليلوز، لتغذية الحيوانات. وعملية التحويل هي عملية ماصة للحرارة، لذا تتطلب الإمداد بطاقة شمسية عالية:



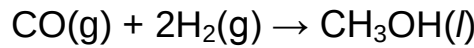
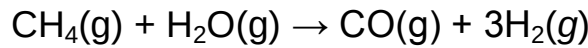
وقد قدرت الكمية الإجمالية للطاقة الشمسية التي تمتص سنويا بواسطة النباتات الخضراء بالكرة الأرضية بحوالي ١٠^{١٩} ك ج، وهي كمية كافية لتخليق ٥ × ١٠^{١٤} كجم جلوكوز في السنة. وتسمى كمية الطاقة المنطلقة عند حرق مادة "حرارة الاحتراق" أو "إنثالبي الاحتراق ΔH^0_c "; وهو التغير الإنثالبي القياسي لتفاعل ١ مول من المادة مع الأكسجين. ولمقارنة كفاءة الأنواع المختلفة من الوقود، فمن المفيد حساب كمية التغير الإنثالبي لكل جرام أو لكل سم^٣ بدلا من المول:

الوقود	الرمز	ΔH^0_c ك ج/مول	ΔH^0_c ك ج/جم	ΔH^0_c ك ج/سم ^٣
هيدروجين	H ₂	٢٨٥,٨-	١٤١,٨-	٩,٩-
إيثانول	C ₂ H ₅ OH	١٣٦٧-	٢٩,٧-	٢٣,٤-
جرافيت	C	٣٩٣,٥-	٣٢,٨-	٧٣,٨-
ميثان	CH ₄	٨٩٠,٣-	٥٥,٥-	٣٠,٨-
ميثانول	CH ₃ OH	٧٢٦,٤-	٢٢,٧-	١٧,٩-
أكتان	C ₈ H ₁₈	٥٤٧٠-	٤٧,٩-	٣٣,٦-
طولوين	C ₇ H ₈	٣٩١٠-	٤٢,٣-	٣٦,٧-

للتطبيقات التي نهتم فيها بوزن الآلة مثل الصواريخ؛ يفضل اختيار الهيدروجين كوقود لأن $(\Delta H^\circ/\text{gm})$ هي الأعلى. وللتطبيقات التي يكون الحجم فيها هو الأكثر أهمية مثل السيارات ينبغي اختيار خليط من الهيدروكربونات مثل الأكتان والبولوين لأن $(\Delta H^\circ/\text{ml})$ عالية. وعند البحث عن بدائل للنفط- الآخذ في النضوب- نجد أن الهيدروجين وقود مناسب؛ لأنه غير ملوث للبيئة، ولكن له عيبين:

- شحيح.
- قيمة التغير الإنثالي للاحتراق/سم³ منخفضة.

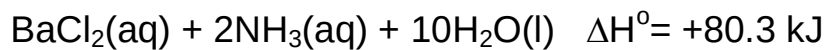
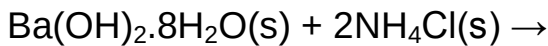
لذا فإن الكحول الإيثيلي والكحول الميثيلي مرشحان للاختيار كوقود مناسب لرخص تكلفة إنتاجهما وارتفاع قيمة إنثالي الاحتراق لهما. فالكحول الإيثيلي يمكن إنتاجه من الخشب بتحويل السليلوز إلى جلوكوز والتخمير. والكحول الميثيلي يتم إنتاجه مباشرة من الغاز الطبيعي:



القُصور الحراري، الإنتروبي.. (مقياس العشوائية)

تلقائية التفاعل:

تحدث العمليات الكيميائية والفيزيائية تلقائياً إذا ما سارت العملية في انحدار من ناحية الطاقة.. لذا فالحالة النهائية تكون أكثر استقراراً، وتمتلك طاقة أقل من الحالة الابتدائية. فمثلاً التفاعل الماص للحرارة لهيدروكسيد الباريوم ثنائي الماء مع كلوريد الأمونيوم يمتص ٨٠,٣ ك ج من الحرارة $(\Delta H^\circ = +80.3 \text{ kJ})$ ، ويصبح المحيط بارداً جداً:

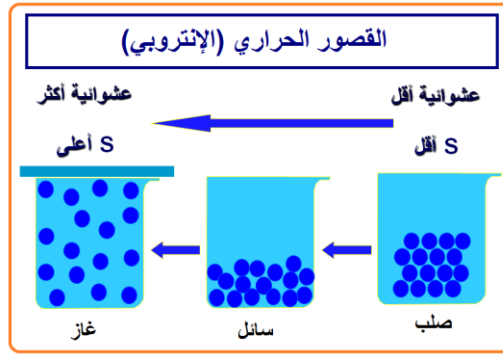


كيف لتفاعل تلقائي (يطلق) طاقة أن (يمتص) حرارة؟

في التفاعلات الكيميائية.. لاحظ أن كلمتي (طاقة) و (حرارة) لا يشيران بالضبط إلى الشيء نفسه. فهناك عامل آخر- بالإضافة إلى الحرارة- يتقرر على أساسه ما إذا كان هناك (انطلاق) للطاقة، ويتقرر بالتالي تلقائية التفاعل من عدمه. العملية التلقائية تحدث ذاتياً دون أي مؤثر خارجي.. وهذا التغير لا يحتاج لأن يحدث بسرعة، ويمكن أن يحدث ببطء، مثل صدأ الحديد. وبالمقابل؛ فإن العملية غير التلقائية تحدث فقط في وجود تأثير خارجي. فمثلاً، لدفع صخرة إلى أعلى تبة، يجب أن تستنفد الطاقة باستمرار.. وعندما يتوقف التأثير الخارجي تتوقف العملية. وهناك مثال آخر لعملية تحدث تلقائياً وتمتص حرارة؛ وهي انصهار الثلج، الذي يمتص حرارة تلقائياً من المحيط متحولاً إلى ماء دون تغير في درجة الحرارة.

➤ ماذا حدث في المثالين؟

ما يحدث هو زيادة فيما يسمى خلل (فوضى) النظام أو؛ العشوائية. جزيئات الماء الثمانية الممسوكة بإحكام في بلورة هيدروكسيد الباريوم ثماني الماء تنفك وتصبح حرة الحركة في السائل المائي الناتج. وكذلك جزيئات الماء الممسوكة بإحكام في الثلج تفقد نظامها البلوري وتتحرك بحرية أكثر في الماء السائل. تسمى كمية العشوائية في نظام (القصور الحراري للنظام) أو (الإنتروبي)، ويرمز لها S ، ووحدتها (J/K).



كلما زادت قيمة S كلما زادت العشوائية للجسيمات بالنظام؛ فالغازات مثلا تمتلك عشوائية أكثر وقصور حراري أعلى من السوائل، والسوائل تمتلك عشوائية أكثر وقصور حراري أعلى من الجوامد. ويرمز للتغير في القصور الحراري بالرمز ΔS .

عندما تزيد العشوائية كما في المثالين السابقين ΔS تكون موجبة:

تفاعل $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(s)}$ مع $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ له $\Delta S^\circ = + 428 \text{ J/K}$ ، وانصهار الثلج له $\Delta S^\circ = + 22.0 \text{ J/(K.mol)}$ وعندما تقل العشوائية، ΔS تكون سالبة؛ تجمد الماء مثلا له $\Delta S^\circ = - 22.0 \text{ J/(K.mol)}$

$$\Delta S = S_f - S_i$$

ويلاحظ أنه:

- عندما تكون ΔS موجبة، يصبح النظام أكثر عشوائية ($S_f > S_i$).
- عندما تكون ΔS سالبة، يصبح النظام أقل عشوائية ($S_f < S_i$).

إن قابلية النظام لزيادة عشوائيته (ΔS موجبة) هي العامل الهام الثاني في تحديد تلقائية التغير الكيميائي أو الفيزيائي، بالإضافة إلى ΔH . ولكي نقرر ما إذا كانت العملية تلقائية، فإن كلا من ΔH و ΔS يجب أن يؤخذا في الاعتبار:

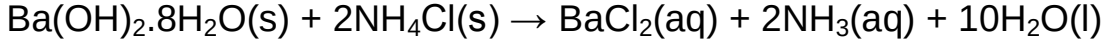
العملية التلقائية مفضلة بالنقص في H (ΔH سالبة)

مفضلة بالزيادة في S (ΔS موجبة)

العملية غير التلقائية مفضلة بالزيادة في H (ΔH موجبة)

مفضلة بالنقص في S (ΔS سالبة)

من الواضح أن العاملين لا يجب أن يعملوا في الاتجاه نفسه. ومن الممكن لعملية أن تكون "غير مفضلة" بالإنتالبي (ماصة للحرارة، ΔH موجبة)، ومع ذلك تكون تلقائية لأنها مفضلة بقوة بالإنتروبي (ΔS موجبة). وينطبق ذلك على عملية انصهار الثلج [$\Delta H^\circ = +6.01 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = +22.0 \text{ J/(K.mol)}$] ، وعلى تفاعل هيدروكسيد الباريوم ثنائي الماء مع كلوريد الأمونيوم [$\Delta H^\circ = +80.3 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = +428 \text{ J/K}$]. في الحالة الأخيرة، ومن ٣ مولات من المتفاعلات الصلبة، تنتج ١٠ مولات من الماء السائل، ٢ مول من الأمونيا الذائبة، ٣ مولات أيونات ذائبة (١ مول Ba^{2+} ، ٢ مول Cl^-)، مع زيادة كبيرة في الخلل الجزيئي:



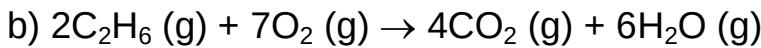
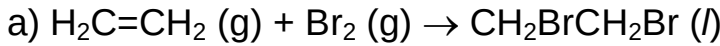
$\Delta H^\circ = +80.3 \text{ kJ}$ غير مفضلة

$\Delta S^\circ = +428 \text{ K}$ مفضلة

ويمكن أيضا لعملية مفضلة بالإنتالبي (طاردة للحرارة، ΔH سالبة) وتكون مع ذلك غير تلقائية لأنها غير مفضلة بقوة بالإنتروبي (ΔS سالبة). فمثلا عملية تحويل الماء إلى ثلج غير تلقائية فوق درجة الصفر المئوي؛ لأنها غير مفضلة بالإنتروبي ($\Delta S^\circ = -22.0 \text{ J/mol}$)، رغم أنها مفضلة بالإنتالبي ($\Delta H^\circ = -6.01 \text{ kJ/mol}$).

مثال (١٧):

في كل من التفاعلين التاليين، هل ΔS° موجبة أم سالبة؟:



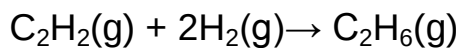
الحل:

أ) كمية الخلل في النظام تقل عند اتحاد ٢ مول من المتفاعلات الغازية لتعطي ١ مول من الناتج السائل، لذا فالتفاعل له ΔS° سالبة.

ب) كمية الخلل في النظام تزيد عندما تتحول ٩ مولات من المتفاعلات الغازية إلى ١٠ مولات من النواتج الغازية، لذا فالتفاعل له ΔS° موجبة.

مثال (١٨):

في عملية تحضير الإيثان من الأسيتلين والهيدروجين، هل ΔS° موجبة أم سالبة؟:



الحل:

ΔS° سالبة، لأن التفاعل يقلل عدد مولات الجزيئات الغازية.

الطاقة الحرة:

بعد أن تعرفنا على كل من الإنثالبي والإنتروبي؛ كيف نقرر تلقائية أو عدم تلقائية التفاعل من قيم كل منهما؟. لكي نأخذ كلا العاملين في الاعتبار، لتقرير تلقائية التفاعل الكيميائي أو غيره من العمليات؛ أدخلت كمية تسمى الطاقة الحرة، ويرمز لها (ΔG)، وهي تساوي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

حيث T هي درجة الحرارة، بالكلفن. وقيمة ΔG هي معيار عام لتلقائية التفاعل الكيميائي أو العملية الفيزيائية. وتكون العملية تلقائية إذا كانت ΔG سالبة، وغير تلقائية إذا كانت ΔG موجبة؛ أما إذا كانت ΔG تساوي صفراً فإن العملية لا هي تلقائية ولا غير تلقائية، وإنما في حالة اتزان بين الحالتين:

$$\Delta G < 0 \quad \text{العملية تلقائية}$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{العملية في حالة اتزان}$$

$$\Delta G > 0 \quad \text{العملية غير تلقائية}$$

ونظراً لأن $T\Delta S$ في معادلة الطاقة الحرة، تعتمد على درجة الحرارة، لذا فإن بعض العمليات يمكن أن تكون تلقائية أو غير تلقائية اعتماداً على درجة الحرارة. فمثلاً انصهار الثلج عملية تلقائية فوق درجة الصفر المئوي، لأن الزيادة في $T\Delta S$ (ΔS موجبة) للماء السائل عن الماء الصلب ترجح عملية امتصاص الحرارة غير المفضلة (عملية ماصة للحرارة، ΔH موجبة) أثناء العملية. إلا أن التجمد تلقائي تحت درجة الصفر المئوي لأن انطلاق الحرارة (عملية طاردة للحرارة، ΔH سالبة) يرجح النقص في $T\Delta S$ (ΔS سالبة).

كقاعدة؛ فإن حد ΔH (term) يتغلب عادة على حد $T\Delta S$ عند درجات الحرارة المنخفضة، ولكن عند درجات الحرارة المرتفعة يمكن للحد $T\Delta S$ أن يسود. لذا فإن عملية ماصة للحرارة غير تلقائية عند درجة حرارة منخفضة يمكن أن تصبح تلقائية عند درجة حرارة أعلى. وهذا ما يحدث بالضبط في عملية تحويل ثلج/ماء. فعند درجة حرارة > 0 صفر؛ لا شيء يحدث للثلج لأن حد ΔH غير المفضل يتغلب على حد $T\Delta S$ المفضل، مما يجعل ΔG موجبة. وعند درجة حرارة $= 0$ صفر بالضبط، يتوازن الحدين مما يجعل $\Delta G = 0$. وعند درجة حرارة < 0 صفر، ينصهر الثلج تلقائياً لأن حد $T\Delta S$ المفضل يتغلب الآن على حد ΔH غير المفضل، مما يجعل ΔG سالبة.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

At -10°C (263 K):

$$\Delta G = 6.01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (263 \text{ K}) \left(0.0220 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) = +0.22 \text{ kJ/mol}$$

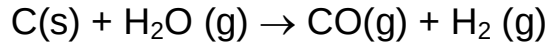
At 0°C (273 K):

$$\Delta G = 6.01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (273 \text{ K}) \left(0.0220 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) = + 0.00 \text{ kJ/mol}$$

At +10°C (263 K):

$$\Delta G = 6.01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (283 \text{ K}) \left(0.0220 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) = - 0.22 \text{ kJ/mol}$$

وكمثال لتفاعل كيميائي تتحكم فيه درجة الحرارة في تلقائية التفاعل: تفاعل الكربون مع الماء لإنتاج أول أكسيد الكربون؛ للتفاعل حد ΔH غير مفضل (موجب)، ولكن له حد $T\Delta S$ مفضل (موجب) لأن العشوائية تزيد عندما يتحول صلب وغاز إلى غازين:



$$\Delta H^0 = +131 \text{ kJ} \quad \text{غير مفضلة}$$

$$\Delta S^0 = +134 \text{ J/K} \quad \text{مفضلة}$$

ولا يحدث تفاعل إذا ما خلط الكربون والماء عند درجة حرارة الغرفة (300K) لأن حد ΔH غير المفضل يهيمن على حد $T\Delta S$ المفضل. إلا أنه عند درجة حرارة عالية جداً، يصبح التفاعل تلقائياً لأن حد $T\Delta S$ المفضل يبدأ في الهيمنة على حد ΔH غير المفضل عند درجة حرارة 978K (705°م) تقريباً. وعند درجة حرارة أقل من 978K، يكون لـ ΔG قيمة موجبة؛ وعند 978K تكون ΔG تساوي صفر؛ وعند حرارة أعلى من 978K تكون ΔG سالبة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

At 695°C (968 K):

$$\Delta G = 131 \text{ kJ} - (968 \text{ K}) \left(0.134 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right) = + 1 \text{ kJ}$$

At 705°C (978 K):

$$\Delta G = 131 \text{ kJ} - (978 \text{ K}) \left(0.134 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right) = 0 \text{ kJ}$$

At 715°C (988 K):

$$\Delta G = 131 \text{ kJ} - (988 \text{ K}) \left(0.134 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right) = - 1 \text{ kJ}$$

وتكون العملية في حالة اتزان عندما يحدث توازن بين التلقائي وغير التلقائي، أي عندما تكون ($\Delta G = 0$) وتكون غير مفضلة طاقياً (energetically) للذهاب إما من المتفاعلات إلى النواتج وإما من النواتج إلى المتفاعلات. لذا فإنه عند نقطة الاتزان:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\therefore T = \Delta H / \Delta S$$

هذه المعادلة تجعل من الممكن حساب درجة الحرارة التي يحدث عندها تحوّل في السلوك بين التلقائي وغير التلقائي. فمثلاً، باستخدام القيم المعروفة لـ ΔH ، ΔS بالنسبة لانصهار الثلج؛ نجد أن النقطة التي يحدث عندها اتزان بين الماء والثلج هي:

$$T = \Delta H / \Delta S = 6.01 \text{ kJ} / 0.0220 \text{ (kJ/K)}$$

$$= 273 \text{ K} = 0^\circ \text{ C}$$

وهي نقطة انصهار الثلج. وبالطريقة نفسها نجد أن درجة الحرارة التي يتغير عندها تفاعل الكربون مع الماء بين التلقائي واللا تلقائي هي 978 K:

$$T = \Delta H / \Delta S = 131 \text{ kJ} / 0.134 \text{ (kJ/K)}$$

$$= 978 \text{ K}$$

➤ عند درجة $978 \text{ K} >$ التفاعل غير تلقائي

➤ عند درجة $978 \text{ K} =$ التفاعل في حالة اتزان

➤ عند درجة $978 \text{ K} <$ التفاعل تلقائي.

وطبقاً للقانون الثاني، فإن أي تغير تلقائي يحدث في نظام؛ يجب أن يؤدي إلى تخفيض الطاقة الحرة، مما يعني أن ΔG يجب أن تكون سالبة ($\Delta G < 0$). لذا فالمعادلة تحتوي على الحدين الذين يسهمان في التلقائية (ΔS ، ΔH). فالتغير الذي تكون فيه ΔH سالبة، ΔS موجبة؛ سوف يؤدي إلى ΔG سالبة (أي تفاعل تلقائي)، مهما تكن قيمة T (بالكلفن، أي موجبة دائماً).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = (-) - [(+)(+)]$$

والعكس إذا كانت ΔH موجبة، ΔS سالبة؛ فإن ΔG سوف تكون موجبة عند كل درجات الحرارة، ويكون التفاعل لا تلقائي. أما إذا كانت ΔH ، ΔS يحملان نفس الإشارة؛ فإن درجة الحرارة (T) هي التي تلعب دورها في التحكم في التلقائية: فإذا كانت ΔH ، ΔS موجبتان؛

$$\Delta G = (+) - [(+)(+)]$$

فالمطريقة الوحيدة لأن تكون ΔG سالبة هي أن يكون الحد الثاني أكبر من الأول، وهذا يتحقق عندما تكون T كبيرة لكي تكون $T\Delta S$ أكبر من ΔH ، وتكون بالتالي ΔG سالبة. وهذا ما يحدث في عملية انصهار الثلج؛ حيث T لابد أن تكون أكبر من صفر. أما إذا كانت ΔH ، ΔS سالبتان؛

$$\Delta G = (-) - [(+)(-)]$$

فإن T لابد أن تكون منخفضة. ويمكن تلخيص ذلك في الجدول التالي:

نوع التفاعل	ΔS	ΔH
تلقائي عند كل درجات الحرارة	(+)	(-)
غير تلقائي دون اعتبار لدرجة الحرارة	(-)	(+)
تلقائي فقط عند درجات الحرارة العالية	(+)	(+)
تلقائي فقط عند درجات الحرارة المنخفضة	(-)	(-)

8

الباب الثامن

الغازات

Gases

إذا نظرنا حولنا نجد أن المادة تتواجد في حالات ثلاث:

- معظم الأشياء حولنا عبارة عن مواد صلبة، وهي صلبة لأن مكوناتها (ذرات، جزيئات، أو أيونات) متماسكة مع بعضها بطريقة محددة، لذا فهي تمتلك شكلا محددا وحجما مستقرا.
- وهناك الحالة السائلة حيث مكوناتها (ذرات، جزيئات، أو أيونات) أقل تماسكا، وهي تمتلك حجما محددا ولكنها تأخذ شكل الإناء.. شكلها متغير.
- أما الحالة الثالثة، الغازية، فمكوناتها من الذرات أو الجزيئات تقتقر إلى قوى التجاذب القوية الموجودة في الحالة الصلبة أو الأقل قوة الموجودة في الحالة السائلة، لذا فهي حرة الحركة في الحجم المتاح لها، وتأخذ بالتالي شكل الإناء وحجمه.

وعلى الرغم من قلة عدد الغازات المعروفة (حوالي ١٠٠ مادة فقط تتواجد في الحالة الغازية عند درجة حرارة الغرفة)، فإن دراستها هامة جدا كإحدى حلقات التطور التاريخي للنظريات الكيميائية.

الغلاف الجوي:

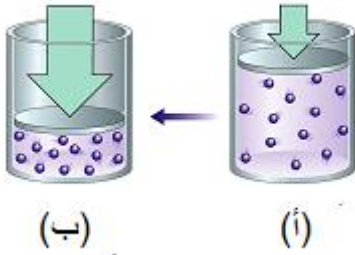
يتكون الغلاف الجوي من خليط من الغازات، أغلبها النيتروجين والأكسجين اللذين يشكلان أكثر من ٩٩% من حجم الهواء الجاف. أما الـ ١% الباقية فهي أساسا غاز الأرجون وعدد من الغازات الأخرى التي تتواجد بنسب ضئيلة. ويلاحظ أن غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 يتواجد فقط بنسبة 0.036% من حجم الهواء (أي 360 ppm). ورغم ضآلة هذه النسبة فهي تعتبر عالية، إذ قدرت عام ١٨٥٠ بـ (290 ppm)، والسبب في هذه الزيادة هو تزايد معدلات حرق الوقود الأحفوري، بالإضافة إلى إزالة الكثير من الغابات. وقد تسببت هذه الظاهرة فيما يعرف بالدفئة الجوية.

الغاز	الحجم %	الكتلة %
N_2	78.08	75.52
O_2	20.95	23.14
Ar	0.93	1.29
CO_2	0.036	0.05
Ne	1.82×10^{-3}	1.27×10^{-3}
He	5.24×10^{-4}	7.24×10^{-5}
CH_4	1.7×10^{-4}	9.4×10^{-5}
Kr	1.14×10^{-4}	3.3×10^{-4}

بعض خواص الغازات:

يعتبر الهواء الجوي مثالا هاما للغازات من عدة وجوه، ويوضح سلوكه عددا من النقاط الهامة التي تميز الغازات. فمثلا مخاليط الغازات تكون دائما متجانسة. وعلى عكس السوائل (التي غالبا لا تمتزج وتتفصل أحيانا على هيئة طبقات، مثل الماء والزيت)، فالغازات دائما تمتزج تماما. أيضا؛ الغازات قابلة للانضغاط؛ عندما تتعرض للضغط فإن حجمها يتضاءل على قدر الضغط الواقع عليها.

وهذه الصفات المميزة للغازات تنشأ بسبب أن جزيئات الغازات متباعدة، وسبب الامتزاج هو أن جزيئات كل غاز لا تتأثر كثيرا بجزيئات الغاز المجاور. ففي السوائل، على العكس، الجزيئات متقاربة وتتأثر بالعديد من قوى التجاذب والتنافر التي تمنعها من الامتزاج.



أما سبب قابلية الغازات للانضغاط فهو أن جزيئاتها لا تشغل سوى ٠,١ %، وال ٩٩,٩ % الباقية عبارة عن فراغات بين الجزيئات. وعلى العكس فجزيئات السوائل تشغل ٧٠ %.

ضغط الغاز:

من الصفات المميزة للغازات أنها تبتذل ضغطا (يمكن قياسه) على جوانب الإناء. ونستطيع أن نشعر بهذا الضغط عند نفخ إطار السيارة أو الدراجة، والذي يتحول إلى ما يشبه الكتلة الصلبة بسبب الضغط الواقع داخله.

وعلميا، يعرف الضغط بأنه القوة F المبذولة على وحدة المساحة. أما القوة F فتعرف بأنها الكتلة (m) مضروبة في العجلة (a) ، والعجلة على الأرض هي عادة التسارع الناشئ عن الجاذبية الأرضية $(a = 9.81 \text{ m/s}^2)$:

$$\text{Pressure } (P) = \frac{F}{A} = \frac{m \times a}{A}$$

والوحدة الدولية للقوة هي النيوتن، حيث:

$$1 \text{ N} = 1(\text{kg.m})/\text{s}^2$$

والوحدة الدولية للضغط هي الباسكال، حيث:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

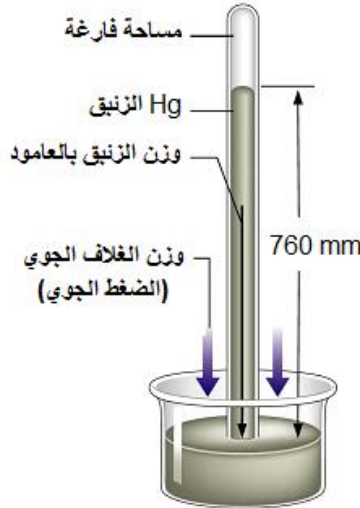
وبالباسكال عبارة عن كمية صغيرة جدا، فهو يساوي الضغط المبذول بواسطة كتلة مقدارها (10.2 mg) على مساحة قدرها (1.00 cm^2) :

$$\frac{(10.2 \text{ mg}) \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) \left(9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right)}{(1.00 \text{ cm}^2) \left(\frac{1 \text{ m}^2}{10^4 \text{ cm}^2} \right)} = \frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ kg.m} / \text{s}^2}{1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 1.00 \text{ Pa}$$

ولتقريب قيمة الباسكال إلى الأذهان فالعملة المعدنية الواحدة (٥ قروش أو أقل) على طرف الإصبع تبذل ضغطا مقداره حوالي ٢٥٠ باسكال. كذلك فإن كتلة الهواء الجوي تبذل ضغطا على سطح الأرض هو الضغط الجوي.. فالعامود من الهواء (مساحة مقطعه ١,٠٠ م^٢) الممتد من سطح الأرض إلى أعلى خلال الغلاف الجوي له كتلة مقدارها ٣٠٠ ١٠ كجم، يبذل ضغطا جويا مقداره حوالي ١٠١ ٠٠٠ باسكال، أو ١٠١ كيلو باسكال:

$$\frac{10,300 \text{ kg} \times 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{1.00 \text{ m}^2} = 101,000 \text{ Pa} = 101 \text{ kPa}$$

وكما هو الحال مع وحدات دولية أخرى، فالباسكال كمية غير ملائمة لمعظم القياسات الكيميائية.. والوحدات البديلة المستخدمة للضغط هي مم زئبق (mmHg)، جوي (atm). وتعتمد وحدة (مم زئبق) على قياسات الضغط الجوي باستخدام البارومتر الزئبقي، وتسمى أيضا تور (torr).. على اسم العالم الإيطالي Evangelista Torricelli.



وكما يوضح الرسم يتكون البارومتر من أنبوب طويل رفيع، مغلق من أحد طرفيه، مملوء بالزئبق ومقلوب في إناء يحوي زئبقا. ويسيل بعض الزئبق من الأنبوب إلى الإناء حتى يحدث اتزان بين الضغط الواقع من الزئبق داخل الأنبوب والضغط الجوي خارجه، والذي يضغط على سطح الزئبق بالإناء ويدفعه إلى أعلى بالأنبوب. ويتغير ارتفاع عامود الزئبق قليلا من يوم لآخر تبعا للطقس والارتفاع. ويبلغ الضغط الجوي القياسي عند مستوى سطح البحر ٧٦٠ مم.

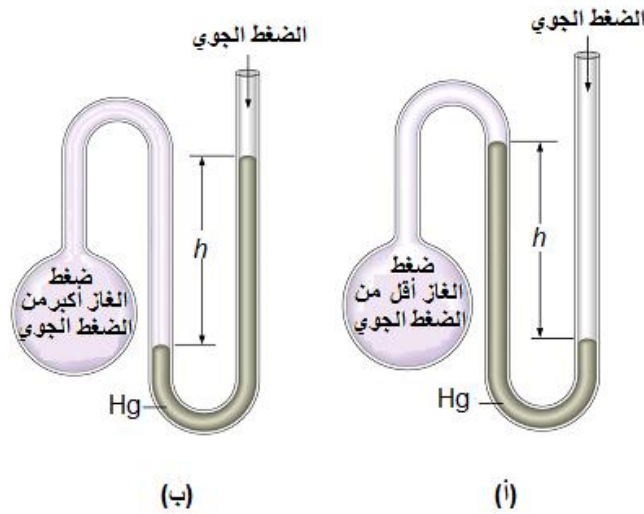
وبمعلومية كثافة الزئبق (13.5951 g/cm³ at 0°C)، يمكن حساب كتلة الزئبق التي تضغط على مساحة ١ سم^٢ بعامود البارومتر. ويمكن تحويل وحدة (مم زئبق) إلى وحدة (باسكال) باستخدام القيمة الدقيقة لعجلة الجاذبية الأرضية (9.806 65 m/s²). لذا فوحدة الضغط الجوي القياسي = ٧٦٠ مم زئبق = ١٠١ ٣٢٥ باسكال:

$$13.5951 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 76 \text{ cm} = 1033.228 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} = 1.033 228 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$$

$$\left(1.033 228 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \right) \left(9.806 65 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right) = 101 325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101 325 \text{ Pa}$$

ولقياس ضغط غاز داخل إناء يستخدم بارومتر من النوع الموضح بالرسم:



والفرق بين ضغط الغاز وبين الضغط الجوي يساوي الفرق بين ارتفاعي مستوى الزئبق (h) بالأنبوب. وعندما يكون ضغط الغاز أقل من الضغط الجوي كما بالرسم (أ) فإن:

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{Hg}}$$

أما إذا كان ضغط الغاز أكبر من الضغط الجوي كما بالرسم (ب) فإن:

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{Hg}}$$

مثال (١):

ما هو الضغط (محسوباً بالضغط الجوي) لغاز موضوع في إناء متصل بمانومتر زئبقي إذا كان مستوى الزئبق في الذراع المتصل بالإناء أعلى من الذراع المفتوح بـ ٢٤,٧ سم، وقيمة الضغط الجوي ٩٠,٩٧٥؟.

الحل:

نبدأ بتحويل الضغط الجوي إلى وحدة مم زئبق، ثم نحسب ضغط الغاز (مم زئبق)، ثم نحول الوحدة الأخيرة إلى ضغط جوي:

$$\begin{aligned} 0.975 \text{ atm} \left(\frac{760 \text{ mm Hg}}{1 \text{ atm}} \right) &= 741 \text{ mm Hg} \\ P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{Hg}} &= 741 - 247 = 494 \text{ mm Hg} \\ 494 \text{ mm Hg} \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \right) &= 0.65 \end{aligned}$$

مثال (٢):

يبلغ الضغط الجوي على قمة جبل إفرست ٢٦٥ مم زئبق، ما قيمة هذا الضغط بوحدتي الباسكال والضغط الجوي؟

الحل: باستخدام معاملي التحويل: (1 atm/760 mm Hg)
(101,325 Pa/760 mm Hg)

يمكن إجراء هذه الحسابات بسهولة:

$$265 \text{ mmHg} \times \frac{101,325 \text{ Pa}}{760 \text{ mmHg}} = 3.53 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$265 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.349$$

مثال (٣):

إذا كانت كثافة الماء ١,٠٠ جم/مل، وكثافة الزئبق ١٣,٦ جم/مل، وكان الماء هو السائل في بارومتر، فكم يبلغ طول عامود الماء (h) إذا كان الضغط يساوي ١ جوي؟

الحل:

كثافة الزئبق = ١٣,٦ ضعف كثافة الماء

∴ حجم الماء يجب أن يكون ١٣,٦ < من حجم الزئبق

وبما أننا نقارن أعمدة لها نفس القطر، فعامود الماء يجب أن يكون ١٣,٦ مرة أطول من عامود الزئبق ليحتوي على ١٣,٦ ضعف الحجم.

$$1.00 \text{ Hg} \sim 13.6 \text{ mm H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ atm} \cong 760 \text{ mm Hg} \times \left(\frac{13.6 \text{ mm H}_2\text{O}}{1 \text{ mm Hg}} \right) \cong 1.03 \times 10^4 \text{ mm H}_2\text{O}$$

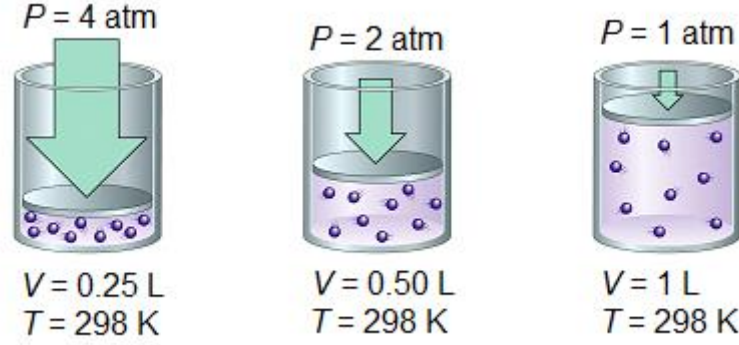
قوانين الغاز:

خلافًا للمواد الصلبة والسائلة، فالغازات المختلفة تظهر سلوكًا فيزيائيًا مشابهًا بصرف النظر عن اختلافها في الخواص الكيميائية. فالهليوم والفلور على سبيل المثال مختلفان تمامًا في الخواص الكيميائية، ولكنهما متماثلان في الكثير من الخواص الفيزيائية. والحالة الفيزيائية لأي غاز يمكن أن تحدد بأربعة متغيرات:

- الضغط (P)
- الحجم (V)
- درجة الحرارة (T)
- الكمية، أو عدد المولات (n).

وتسمى العلاقة بين هذه المتغيرات الأربعة بقوانين الغاز.

قانون بويل (العلاقة بين الحجم والضغط):



عند وضع غاز داخل اسطوانة مزودة بمكبس متحرك؛ ماذا يحدث لو أننا أنقصنا حجم الغاز بدفع المكبس إلى أسفل؟ بالطبع سوف نشعر بمقاومة عند دفع المكبس لأن الضغط سوف يزداد. وطبقا لقانون بويل فإن حجم كمية ثابتة من الغاز عند درجة حرارة ثابتة يتناسب عكسيا مع ضغطه. فإذا اختزل الحجم إلى النصف، يتضاعف الضغط، وإذا تضاعف الحجم يختزل الضغط إلى النصف.. وهكذا.

قانون بويل: يتناسب الحجم الذي تشغله كمية ثابتة من الغاز تناسباً عكسياً مع الضغط الواقع عليه:

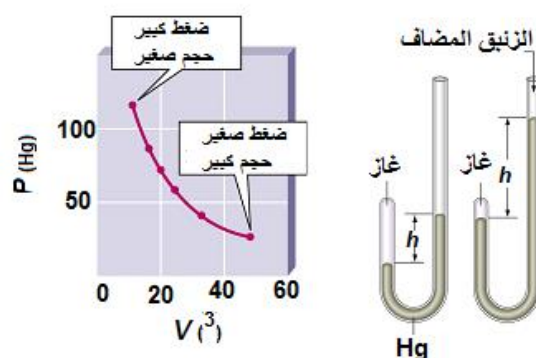
$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$V = \text{constant} \cdot \frac{1}{P} \quad \text{or} \quad PV = \text{constant}$$

وتدل المعادلة الأخيرة على أن حاصل ضرب ضغط الغاز في حجمه ثابت، فإذا زاد الضغط فإن الحجم لابد أن ينقص لكي يظل حاصل الضرب ثابتاً. ومن السهل إثبات صحة قانون بويل بإجراء سلسلة من القياسات على عينة من الغاز وتوقيعها على رسم بياني:

عينة من ملاحظات بويل

التجربة	الضغط (Hg)	الحجم (³)	الحجم × الضغط (Hg X ³)
١	٢٩,١	٤٨,٠	١٣٩٦,٨
٢	٣٥,٣	٤٠,٠	١٤١٢,٠
٣	٤٤,٢	٣٢,٠	١٤١٤,٤
٤	٥٨,٢	٢٤,٠	١٣٩٦,٨
٥	٧٠,٣	٢٠,٠	١٤١٤,٠
٦	٨٧,٢	١٦,٠	١٣٩٥,٢
٧	١١٧,٥	١٢,٠	١٤١٠,٠



وعند رسم (V) مقابل (1/P)، نحصل على خط مستقيم لأن المعادلة $PV = k$ يمكن تحويلها إلى معادلة خط مستقيم:

$$V = k(1/P) + 0$$

$$y = mx + b$$

وبالتالي فإن الخط المستقيم يكون ميله (k) ويتقاطع عند حجم (٠).

مثال (٤):

ما الحجم النهائي لغاز حجمه ١٠٠ سم^٣ موجود عند ضغط ١٠٠ ك باسكال، إذا زاد الضغط إلى ١٢٥ ك باسكال، عند درجة حرارة ثابتة؟

الحل:

جدول المعطيات:

المتغير	الوضع الابتدائي (i)	الوضع النهائي (f)
الضغط (P)	100 k Pa	125 k Pa
الحجم (V)	100 cm ³	?

بناء على قانون بويل فإن حاصل الضرب PV في الحالتين الأولية والنهائية يساوي نفس الثابت، لذا فهما متساويان:

$$P_i V_i = P_f V_f$$

$$\therefore V_f = V_i \left(\frac{P_i}{P_f} \right) = 100 \text{ cm}^3 \times \left(\frac{100 \text{ kPa}}{125 \text{ kPa}} \right) = 80.0 \text{ cm}^3$$

طريقة أخرى:

نلاحظ في المعادلة السابقة أن V_f مرتبطة مع V_i بواسطة نسبة بين ضغطين:

$$V_f = V_i (\text{النسبة بين قيمتي الضغط})$$

وفي هذه المسألة، ازداد الضغط من ١٠٠ إلى ١٢٥ ك باسكال. ومعلوم أن زيادة الضغط تؤدي إلى إنقاص الحجم، أي أن V_f يجب أن تكون أصغر من V_i .

∴ يجب ضرب V_i في معامل أصغر من ١، ومن بين نسبتي الضغط المحتملتين:

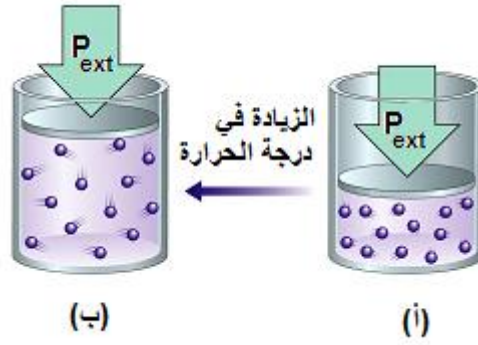
$$[(100 \text{ kPa}/125 \text{ kPa}), (125 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})]$$

فإن الثانية فقط توافق هذا الشرط. لذا نضرب الحجم الأولي في (100 kPa/125 kPa):

$$V_f = V_i \text{ (النسبة بين قيمتي الضغط)}$$

$$\therefore V_f = 100 \text{ cm}^3 \times \left(\frac{100 \text{ kPa}}{125 \text{ kPa}} \right) = 80.0 \text{ cm}^3$$

قانون شارل (العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة):



ماذا يحدث لو تم رفع درجة حرارة عينة من الغاز مع ترك المكبس يتحرك بحرية للحفاظ على الضغط ثابتاً؟ بالطبع سوف يتحرك المكبس لأعلى لأن حجم الغاز بالاسطوانة سوف يتمدد. وطبقاً لقانون شارل فإن حجم كمية ثابتة من غاز (عند ضغط ثابت) تتناسب طردياً مع درجة حرارتها المطلقة. فلو أن درجة حرارة الغاز (بالكلفن) ضوعفت، يتضاعف الحجم.. وهكذا.

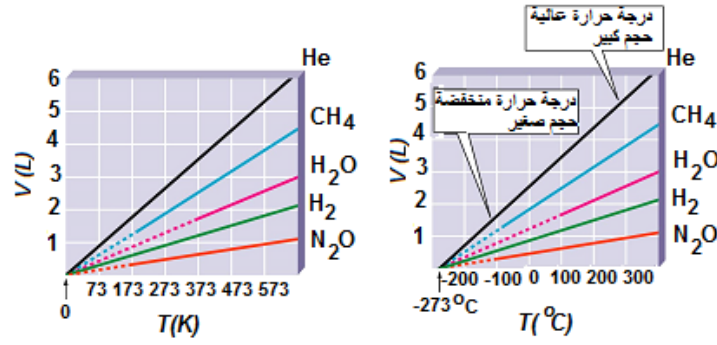
قانون شارل: حجم الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة:

$$V \propto T \quad \text{or} \quad V/T = k \quad \text{at const. } n \text{ \& } P$$

ويمكن أيضاً أن يأخذ قانون شارل الصيغة الرياضية لمعادلة الخط المستقيم:

$$V = kT + 0$$

لذا فإن رسم V مقابل T يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي k .



وهذا الرسم يظهر نقطة هامة، فعند استخدام وحدة ($^{\circ}\text{C}$) لدرجة الحرارة يمكن مد الخط المستقيم إلى ($V = 0$) عند (-273.15°C) ونظراً لأنه ليس من المعقول أن يكون الحجم سالباً، لذا فإن هذا المد يبين أن (-273.15°C) يجب أن تكون أقل درجة حرارة ممكنة (أو الصفر المطلق بمقياس كلفن). والشيء المميز أن هذا التصرف يلاحظ في أي غاز، حيث تساوي درجة الحرارة دائماً (-273.15°C) عند ($V = 0$). وتمثل درجة الصفر المطلق نقطة الصفر في مقياس كلفن لدرجة الحرارة، ويدعى هذا المقياس أيضاً بمقياس درجة الحرارة المطلقة. وللحصول على درجة الحرارة بالكلفن نضيف ٢٧٣ إلى الدرجة المئوية:

$$T (\text{K}) = t (^{\circ}\text{C}) + 273$$

مثال (٥):

عينة من الغاز تشغل 300 cm^3 عند درجة حرارة 25°C ، ما هو الحجم الذي ستشغله عند درجة 35°C ، إذا كان الضغط ثابتاً؟

الحل:

نبدأ بتحويل درجتي الحرارة من مئوية إلى كلفن، ثم نكتب المعطيات:

المتغير	الوضع الابتدائي (i)	الوضع النهائي (f)
الحجم (V)	300 cm^3	?
درجة الحرارة (T)	298°K	308°K

يدل قانون شارل على أن:

$$V_i/T_i = V_f/T_f$$

$$\therefore V_f = V_i \times (\text{النسبة بين درجتي الحرارة})$$

وبما أن درجة الحرارة زادت فإن الحجم يجب أن يزيد، وبالتالي فإن النسبة يجب أن تكون أكبر من ١:

$$\therefore V_f = 300 \times (308/298) = 310 \text{ cm}^3$$

قانون جاي لوساك (العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة):

ضغط كمية ذات حجم ثابت من الغاز يتناسب طردياً مع درجة حرارته المطلقة:

$$P \propto T \quad \text{or} \quad P/T = k \quad \text{at const. } n \text{ \& } V$$

مثال (٦):

غاز ضغطه ١١٠ ك باسكال، خفضت درجة حرارته من ٣٥ م° إلى ٢٥ م° مع إبقاء الحجم ثابتاً، كم يصبح ضغط الغاز؟.

الحل:

المعطيات:

المتغير	الوضع الابتدائي (i)	الوضع النهائي (f)
الضغط (P)	110 kPa	?
درجة الحرارة (T)	308 °K	298 °K

يدل قانون جاي لوساك على أن:

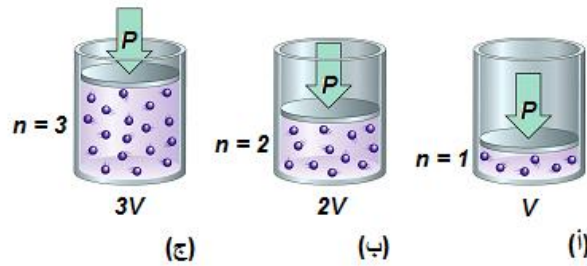
$$P_i/T_i = P_f/T_f$$

(النسبة بين درجتَي الحرارة) $\therefore P_f = P_i \times$

وبما أن الضغط سينخفض مع انخفاض درجة الحرارة، لذا فالنسبة يجب أن تكون أقل من ١:

$$\therefore P_f = 110 \text{ kPa} \times (298/308) = 106 \text{ kPa}$$

قانون أفوجادرو (العلاقة بين حجم الغاز وكميته):



يوضح الشكل أن العلاقة بين كمية الغاز (عدد المولات) وحجمه (عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة) علاقة طردية، فمع مضاعفة الكمية يتضاعف الحجم. وطبقاً لقانون أفوجادرو فإن حجم الغاز يعتمد على الكمية الجزيئية (المولارية) للغاز، عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين.

قانون أفوجادرو: يتناسب حجم الغاز طردياً مع كميته الجزيئية.

$$V \propto n \quad \text{or} \quad V/n = k \quad \text{at const. } T \text{ \& } P$$

ونستطيع أن نستنتج من قانون أفوجادرو أن الأحجام المتساوية من الغازات المختلفة (عند نفس الضغط ودرجة الحرارة) تحتوي على نفس الكمية الجزيئية. ومعنى ذلك أن لترا من الأكسجين مثلاً يحتوي على نفس عدد المولات مثل لتر من الهليوم أو الفلور أو أي غاز آخر عند نفس الضغط ودرجة الحرارة. ولقد أثبتت التجارب أن ١,٠٠٠٠ مول من أي غاز يشغل حجماً مقداره ٢٢,٤١٤ لتر عند درجة حرارة ٠° م، ضغط ١,٠٠٠٠ جوي، وهذا الحجم يسمى الحجم الجزيئي العياري (القياسي).

القانون الموحد للغازات:

بدمج المعادلات المناظرة لقوانين بويل، وشارل، وجاي لوساك يمكن الحصول على معادلة واحدة يستفاد منها في الحسابات الكيميائية الخاصة بالغازات:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

وكما هو الحال بالنسبة لكل قانون على حدة، فقانون الغاز الموحد يبقى صالحاً فقط عند ثبات كمية الغاز. كذلك يمكن تثبيت أحد العوامل وتحويل قانون الغاز الموحد إلى أحد القوانين الأصلية؛ فإذا كانت $T_i = T_f$ يمكن إسقاط درجة الحرارة وتختصر المعادلة إلى تعبير عن قانون بويل (أي $P_i V_i = P_f V_f$)، وإذا كانت $P_i = P_f$ تتحول المعادلة إلى قانون شارل، وإذا كانت $V_i = V_f$ تختصر المعادلة إلى قانون جاي لوساك. وبإدخال كمية الغاز كأحد المتغيرات (قانون أفوجادرو)، نحصل على قانون الغاز المثالي الذي يصف كيف يتأثر حجم الغاز بالتغيرات في الضغط ودرجة الحرارة وكمية الغاز:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{or} \quad PV = nRT$$

ويسمى الثابت (R) بثابت الغاز وله نفس القيمة لكل الغازات. ويمكن إعادة ترتيب هذا القانون ليأخذ هيئة قانون بويل أو قانون شارل، أو قانون أفوجادرو:

قانون بويل: $PV = nRT = k$ عند ثبات T, n

قانون شارل: $V/T = nR/P = k$ عند ثبات P, n

قانون أفوجادرو: $V/n = RT/P = k$ عند ثبات P, T

ويمكن حساب قيمة (R) بمعرفة الحجم الجزيئي للغاز. فالمول الواحد من الغاز يشغل حجماً مقداره ٢٢,٤١٤ لتر عند درجة الصفر المئوي (٢٧٣,١٥ كلفن)، ضغط ١ جوي. لذا فقيمة الثابت (R) تساوي:

$$R = \frac{PV}{nRT} = \frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} = 0.082058 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$= 8.3145 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad \text{when } P \text{ is in Pa and } V \text{ is in m}^3$$

ويلاحظ هنا أن الحسابات أجريت عند قيمتي الضغط ودرجة الحرارة القياسيتين (STP) وهما ١ جوي، ٠° م (٢٧٣,١٥ كلفن).

مثال (7):

غاز يشغل حجما قدره ٢٥٠ سم^٣ عند درجة حرارة ٢٥ °م وضغط ٨٠ ك باسكال، ما هو الحجم المتوقع عند (STP)؟.

الحل:

التغير هنا يشمل كلا من الضغط ودرجة الحرارة، لذا نحتاج إلى القانون الموحد للغازات:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

(النسبة بين درجتَي الحرارة) (النسبة بين قيمتي الضغط) $\therefore V_f = V_i$

المعطيات:

المتغير	الوضع الابتدائي (i)	الوضع النهائي (f)
الحجم (V)	250 cm ³	?
الضغط (P)	80.0 kPa	101.3 kPa
درجة الحرارة (T)	298 °K	273 °K

زادت قيمة الضغط ونقصت درجة الحرارة، لذا فنسبتي الضغط ودرجة الحرارة يجب أن تكونا أصغر من ١:

$$V_f = 250 \text{ cm}^3 \times \left(\frac{80.0 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}} \right) \times \left(\frac{273 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = 181 \text{ cm}^3$$

مثال (٨):

غاز يمارس ضغطا قدره ٨٢,٥ ك باسكال في إناء حجمه ٤٠٠ سم^٣ عند درجة حرارة ٢٥ °م، ما هو الضغط الذي سيمارسه الغاز في إناء حجمه ٥٠٠ سم^٣ عند درجة حرارة ٥٠ °م؟.

الحل:

المعطيات:

المتغير	الوضع الابتدائي (i)	الوضع النهائي (f)
الضغط (P)	82.5 kPa	?
الحجم (V)	400 cm ³	500 cm ³
درجة الحرارة (T)	298 °K	323 °K

(النسبة بين درجتَي الحرارة) (النسبة بين قيمتي الحجم) $\therefore P_f = P_i$

زادت قيمتي الحجم ودرجة الحرارة، لذا فنسبة الحجم يجب أن تكون أصغر من ١ ونسبة درجة الحرارة يجب أن تكون أكبر من ١:

$$P_f = 82.5 \text{ kPa} \times \left(\frac{400 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} \right) \times \left(\frac{323 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = 71.5 \text{ kPa}$$

مثال (٩):

إذا كانت سعة الرئتين لشخص متوسط العمر ٣,٨ لتر، وكانت قيمة الضغط ١ جوي، ما هي كمية الهواء الموجودة بالرئتين (بالمول)، إذا كانت درجة حرارته هي الدرجة المعتادة (٣٧ مئوية)؟.

الحل:

في هذه المسألة مطلوب قيمة n بمعلومية P ، V ، T .

$$PV = nRT = k$$

$$\therefore n = PV/RT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.0 \text{ atm})(3.8 \text{ L})}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) (310 \text{ K})} = 0.15 \text{ mol}$$

9

الباب التاسع المحاليل Solutions

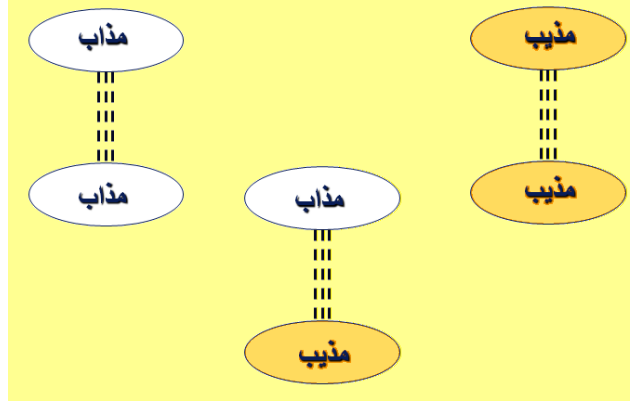
معظم المواد التي حولنا عبارة عن محاليل؛ الهواء خليط غازي، الدم خليط سائل، الصخور خلأط صلبة لمعادن مختلفة. ويمكن تقسيم المحاليل المتجانسة طبقا لحجم الجسيمات المكونة لها إلى؛ معلقات، غرويات، ومحاليل. المعلقات (مثل الدم، الدهان، ورذاذ الرش) تحتوي على جسيمات قطرها أكبر من ١٠٠٠ نانومتر (نم)، ويمكن رؤيتها بمجهر عادي. والغرويات (مثل اللبن، والضباب) تحتوي على جسيمات قطرها ٢-١٠٠٠ نم. أما المحاليل، وهي القسم الأكثر أهمية في المحاليل، فهي تحتوي على جسيمات قطرها ٢-٠,٢ نم (حجم الأيون أو الجزيء التساهمي).

والأمر الشائع أن المحلول هو عبارة عن مادة صلبة ذائبة في سائل أو خليط من السوائل. ولكن الحقيقة أن هناك أنواع متعددة من المحاليل.. فكل حالة من حالات المادة يمكن أن تكون محلولاً مع أي من الحالات الأخرى، ويمكن بالتالي الحصول على سبعة أنواع مختلفة من المحاليل:

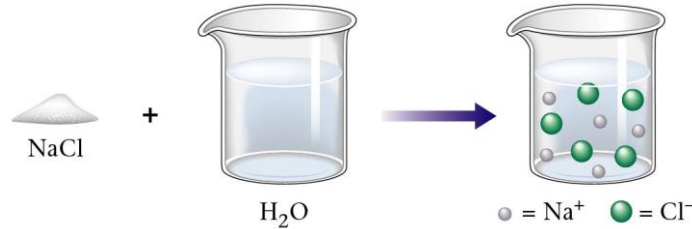
- غاز في غاز: الهواء
 - غاز في سائل: المياه الغازية (ثاني أكسيد الكربون في الماء).
 - غاز في صلب: الهيدروجين في فلز البلاديوم.
 - سائل في سائل: الجازولين (خليط من الهيدروكربونات).
 - سائل في صلب: ملغم الأسنان (زئبق في فضة).
 - صلب في سائل: ماء البحر.
 - صلب في صلب: السبائك الفلزية، مثل الذهب عيار ١٤ قيراطا (خليط من الذهب والفضة).
- بالنسبة للمحاليل المكونة من (غاز أو صلب) ذائب في سائل؛ فالمادة الذائبة تسمى "مذاب"، ويسمى السائل "مذيباً". أما بالنسبة لمحاليل السائل في سائل، فالمكون الأقل هو المذاب، والمكون الأكبر هو المذيب. وباستثناء محاليل الغاز في غاز، فالأنواع المختلفة من المحاليل تشمل "أطواراً مكثفة"، إما سائلة وإما صلبة. لذا فالقوى البينية التي تشرح خواص السوائل والجوامد النقية هي أيضاً هامة لشرح خواص المحاليل. والوضع هنا أكثر تعقيداً، لأنه توجد ٣ أنواع من التأثيرات بين الجسيمات؛ يجب أخذها في الاعتبار:

- التأثيرات بين المذيب والمذيب
- التأثيرات بين المذيب والمذاب
- التأثيرات بين المذاب والمذاب.

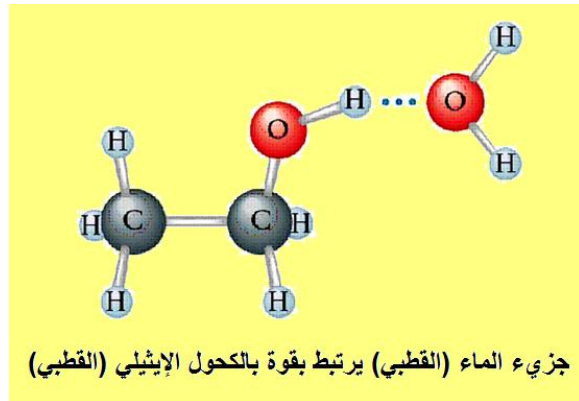
وتتكون المحاليل عندما تكون الأنواع الثلاثة من التأثيرات متشابهة في النوع والقيمة.



لذا فالجوامد الأيونية مثل NaCl تذوب في المذيبات القطبية (مثل الماء)، لأن التجاذبات (أيون-ثنائي القطب) القوية بين أيونات Na^+ ، Cl^- وجزيئات H_2O القطبية مشابهة في القيمة للتجاذبات (ثنائي القطب-ثنائي القطب) القوية بين جزيئات الماء، وللتجاذبات (أيون-أيون) القوية بين أيونات Na^+ ، Cl^- .

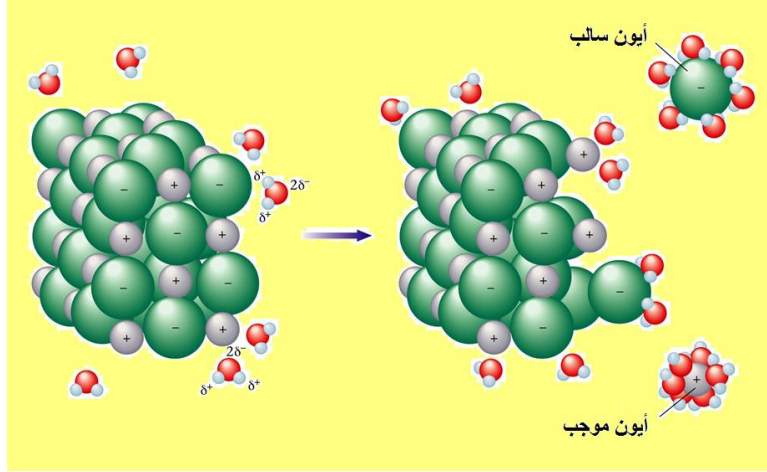


وبالطريقة نفسها؛ فالمواد العضوية غير القطبية مثل الكوليسترول $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية مثل البنزين C_6H_6 بسبب قوى لندن المتشابهة الموجودة في كلا النوعين من الجزيئات. ولكن الزيت لا يذوب في الماء لأن السائلين لهما أنواع مختلفة من القوى البينية.



كيف يذوب الصلب في السائل؟

عندما يوضع NaCl صلب في الماء، تتعرض الأيونات المرتبطة بإحكام أقل بالبلورة (بسبب موقعها بالركن أو بالحافة) إلى جزيئات الماء التي تتصادم معها حتى ينفك الأيون من البلورة. حينئذ، تتحلّق جزيئات الماء حول الأيون وترتبط به بقوة تجاذب (أيون- ثنائي القطب). وتتعرض حافة أو ركن جديد لجزيئات الماء، وتستمر العملية حتى تذوب البلورة. ويقال للأيونات بالمحلول أنها "تذابت solvated" أو "تميّأت"، إن كان المذيب هو الماء.



إلى أي مدى تتم الإذابة؟

تذوب المادة بمعدل أسرع في حالة:

- التقليب أو الرج: فلكي تتم عملية الذوبان، يجب أن تتلامس جزيئات المذيب مع جزيئات المذاب. ويساعد التقليب في جلب جزيئات المذيب لتتلامس مع المذاب.
- لو كانت الجسيمات أصغر: كلما كانت الجسيمات أصغر، كلما زادت مساحة سطح المذاب.
- زيادة درجة الحرارة.

التغير في الطاقة:

مثل كل العمليات الكيميائية والفيزيائية، يصاحب ذوبان مادة في مذيب بتغير في الطاقة الحرة، ΔG . وتكون العملية تلقائية إن كانت ΔG سالبة؛ وتذوب المادة. أما إن كانت ΔG موجبة، فإن العملية تكون لا تلقائية؛ ولا تذوب المادة. وتحتوي معادلة الطاقة الحرة ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) على حدين: ΔH و $T\Delta S$ الذي يقيس كمية العشوائية و تقيس الحرارة التي تسري من النظام أو إليه أثناء الذوبان؛ والحد الثاني $T\Delta S$ الذي يقيس كمية العشوائية الجزيئية بالنظام. وتسمى ΔH حرارة المحلول (أو السُّخَّانة، الإنشالبي)، وتسمى ΔS إنتروبي المحلول (أو القُصور الحراري)، ΔS_{soln} .

ما هي القيم المتوقعة لـ ΔH_{soln} ، ΔS_{soln} ؟

إن قيم الإنتروبي للمحاليل تكون عادة موجبة لأن العشوائية الجزيئية تزيد أثناء الذوبان؛ فعند ذوبان صلب في سائل تزيد العشوائية عند الانتقال من بلورة مرتبة جيدا إلى حالة أقل ترتيبا (أكثر عشوائية)، حيث تكون الأيونات أو الجزيئات الذائبة قادرة على الحركة في المحلول بحرية. وعند إذابة سائل في آخر، تزيد العشوائية لأن الجزيئات المختلفة تمتزج.

أما قيم ΔH_{soln} فمن الصعب التنبؤ بها، لأن بعض الجوامد تذوب طاردة للحرارة، ولها قيم ΔH_{soln} سالبة، وبعضها يذوب ماصا للحرارة، وله قيم ΔH_{soln} موجبة. ويستفيد الرياضيون من هذه الخواص عند استخدام الكمادات الجاهزة (الساخنة أو الباردة) لعلاج الجروح. وتتكون الكمادة من كيس من الماء ومادة كيميائية جافة (CaCl_2 أو MgSO_4 للكمادات الساخنة)، (NH_4NO_3 للكمادات الباردة)، وعندما تضغط الكمادة، يقطع الكيس وتذوب المادة الصلبة لترفع أو تخفض درجة الحرارة:

➤ الكمادات الساخنة: $\text{CaCl}_2 (\text{s}) \quad \Delta H_{\text{soln}} = -81.3 \text{ kJ/mol}$

$\text{MgSO}_4 (\text{s}) \quad \Delta H_{\text{soln}} = -91.2 \text{ kJ/mol}$

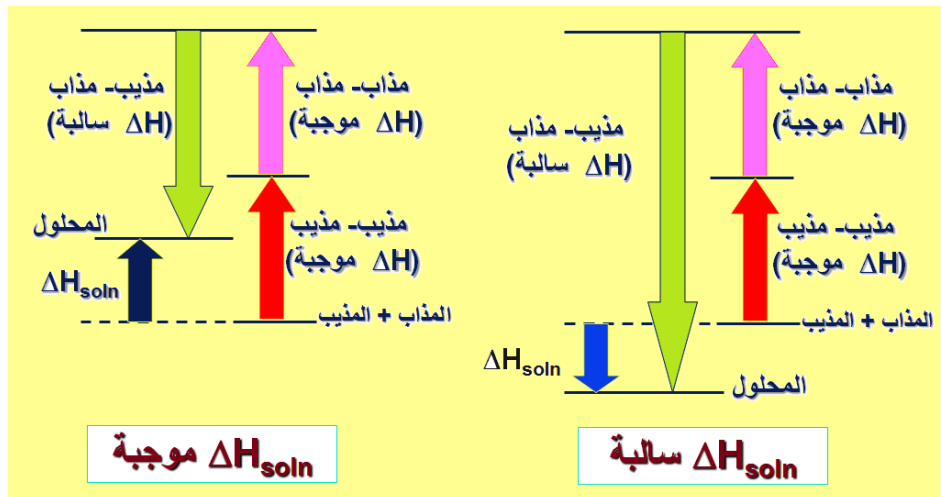
➤ الكمادات الباردة: $\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s}) \quad \Delta H_{\text{soln}} = +25.7 \text{ kJ/mol}$

وتنتج القيم الدقيقة لحرارة المحلول للمواد المختلفة من خلاصة الأنواع المختلفة من التفاعل:

تفاعلات مذيب- مذيب: مطلوب طاقة (ΔH موجبة) للتغلب على القوى البينية بين جزيئات المذيب، لأنها يجب أن تباعد عن بعضها لإفساح مكان لجسيمات المذاب.

تفاعلات مذاب- مذاب: مطلوب طاقة (ΔH موجبة) للتغلب على القوى البينية التي تمسك الجسيمات معا في البلورة.

تفاعلات مذيب- مذاب: تنطلق طاقة (ΔH سالبة) عندما تتحلل جزيئات المذيب حول جزيئات المذاب وتذيبها.



النوعين الأولين من التفاعلات؛ كلاهما ماص للحرارة، حيث يتطلب الأمر الإمداد بالطاقة؛ والنوع الثالث فقط هو الطارد للحرارة، حيث تنشأ قوى جذب بينية بين المذيب والمذاب. ويحدد مجموع التفاعلات الثلاثة ما إذا كانت ΔH_{soln} ماصة أم طاردة للحرارة؛ فهناك بعض المواد يكون التفاعل الطارد للحرارة كبير بدرجة كافية ليفوق التفاعلين الماصين للحرارة، ولكن لمواد أخرى؛ العكس صحيح.

مثال (١):

البنتان (C_5H_{12})، والبيوتانول (C_4H_9OH) سائلين عضويين لهما وزن جزيئي متماثل (تقريباً)، ولكنهما يختلفان في خواصهما كمذيبين. أيهما نتوقع أن يكون أكثر ذوباناً في الماء؟

الحل:

البنتان جزيء (غير قطبي)، وليس محتملاً أن يكون له تفاعل بيني مع جزيئات الماء (القطبية). ولكن البيوتانول به مجموعات ($-OH$) مثل تلك الموجودة بالماء، لذا فهو قطبي ويمكن أن يكون روابط هيدروجينية مع الماء... لذا فهو الأكثر ذوباناً في الماء.

ما هي العوامل التي تؤثر على الذوبانية؟

من الطبيعي أن تتأثر الذوبانية بدرجة الحرارة والضغط، ويعتمد ذلك على الحالة الفيزيائية للمادة المذابة. فللمواد الصلبة في السوائل: تزايد الذوبانية بزيادة درجة الحرارة، وللغازات في سائل: تتناقص الذوبانية بزيادة درجة الحرارة.. ولكنها تزايد بزيادة الضغط.

تأثير درجة الحرارة على الذوبانية:

مثل نقطتي الانصهار والغليان؛ ذوبانية المادة في مذيب معين هي خاصية فيزيائية لهذه المادة. والمواد المختلفة لها (ذوبانيات) مختلفة؛ فمثلاً ذوبانية كلوريد الصوديوم ($NaCl$) في الماء = $36,0$ جم/١٠٠ مل، وذوبانية نترات الصوديوم ($NaNO_3$) في الماء = $87,6$ جم/١٠٠ مل (عند $20^\circ C$). الذوبانية إذاً تعتمد على درجة الحرارة. فدرجة الحرارة الأعلى تجعل جزيئات المذيب تتحرك أسرع وتصدّم المذاب أكثر وأقوى.. وتسرع عملية الذوبان. وقد وجد أن ذوبانية معظم الجوامد (الأيونية والجزيئية) تزيد بزيادة درجة الحرارة. أما ذوبانية الغازات فتقل بزيادة درجة الحرارة.

تأثير الضغط على الذوبانية:

ليس للضغط تأثير على ذوبانية السوائل والجوامد، أما على الغازات فله تأثير كبير. وطبقاً لقانون هنري: ذوبانية الغاز في سائل عند درجة حرارة معينة تتناسب طردياً مع الضغط الجزئي (P) للغاز فوق المحلول:

(الذوبانية $\propto P$)، وتساوي $k.P$ (عند $P =$ الضغط الجوي)، ثابت قانون هنري k يساوي عددياً ذوبانية الغاز بالمول/لتر. والمثال العملي لسلوك قانون هنري نلاحظه عند فتح علبة مياه غازية، حيث تفور فقاعات الغاز بسبب انخفاض ضغط غاز CO_2 ، وبالتالي الانخفاض الفجائي للذوبانية.

مثال (٢):

ما هي قيمة ذوبانية بروميد الميثيل (CH_3Br) في الماء عند 25°C وضغط جزئي 125 مم زئبق؛ إذا علمت أن $k = 0.159 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$ عند هذه الدرجة؟

الحل:

$$S = k \cdot P$$

الذوبانية

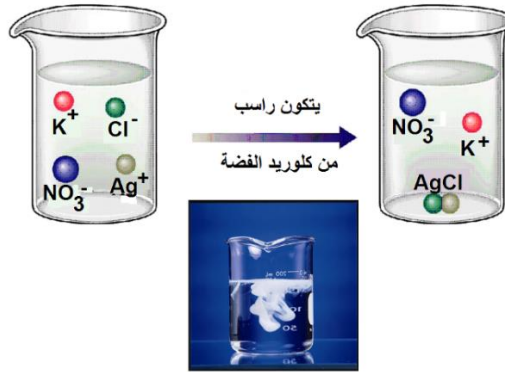
$$k = 0.159 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$$

$$P = 125 \text{ mm Hg} \times (1 \text{ atm}/760 \text{ mm Hg}) = 0.164 \text{ atm}$$

$$S = k \cdot P = 0.159 (\text{mol}/\text{L} \cdot \text{atm}) \times 0.164 \text{ atm} \\ = 0.0261 \text{ M}$$

التفاعلات الكيميائية في المحلول المائي:

لكي يحدث تفاعل كيميائي بين مادتين فإن الأيونات والجزيئات المكونة للمواد المتفاعلة يجب أن تلامس بعضها بعضا. وتعتمد السرعة التي يحدث بها التفاعل على مدى حرية الأنواع المتفاعلة في الاندماج ببعضها. فمثلا إذا خلطت بلورات من كل من NaCl ، AgNO_3 فإنه لا يلاحظ حدوث تغيرات كيميائية.. ولكن إذا أذيب الملحان في الماء ثم خلط المحلولان فإنه ينتج راسب أبيض من AgCl . إذاً يتطلب تكوين كلوريد الفضة أن تتقابل أيونات الفضة وأيونات الكلوريد، وهذا يحدث عندما تمتزج المواد المذابة تماما على المستوى الجزيئي أو الأيوني باستعمال المحاليل التي تجعل التغيرات الكيميائية تحدث بسرعة.



الماء كمذيب:

الماء هو أحد أكثر المواد الكيميائية توافرا في الطبيعة، ويستخدم كمذيب جيد للعديد من المواد، أيونية كانت أو جزيئية. والماء وسيط هام تحدث فيه التفاعلات الحيوية أيضا. ومعلوم بالطبع الخاصية القطبية للماء، وأهميتها التي تجعل الماء مذيب جيد للمركبات الأيونية. وقد سبق شرح قطبية الماء وأهميته كمذيب جيد للمركبات الأيونية.

المحاليل المائية:

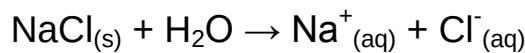
المذيب والمذاب: عادة ما يشار إلى المادة الموجودة في المحلول بنسبة أكبر بأنها المذيب، وإلى جميع المواد الأخرى الموجودة في المحلول بالمواد الذائبة. وفي المحاليل التي تحتوي على الماء، يعتبر المذيب دائما هو الماء، حتى وإن كان موجودا بكميات صغيرة نسبيا. وغالبا ما نحتاج إلى أن نعبر عن نسب المذاب والمذيب في محلول ما، ويتم ذلك بتحديد تركيز المذاب في الخليط. ويمكن أن يُذكر التركيز كمياً بعدة طرق، كما سوف نوضح لاحقا.

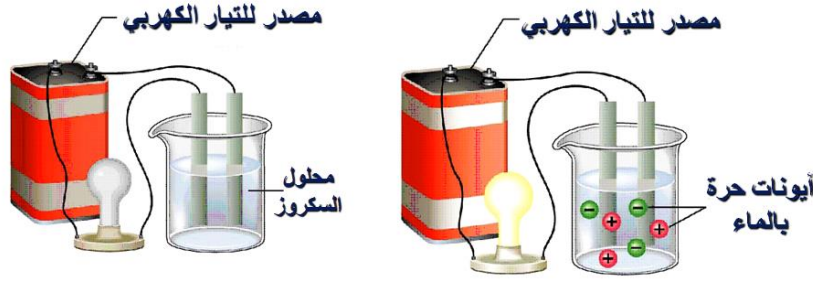
تستعمل اصطلاحات (مركز) و (مخفف) عند الحديث كيفيا عن النسب أو المقادير النسبية للمذيب والمذاب. ويوجد حد لكمية المذاب التي يمكن أن تذوب في كمية ثابتة من المذيب (عند درجة حرارة معينة).. فمثلا كمية NaCl التي تذوب في ١٠٠ مل من الماء عند درجة الصفر المئوي هي ٣٧,٥ جم فقط بصرف النظر عن كمية الملح الموجودة بالماء. يسمى المحلول الذي تذوب فيه أقصى كمية من المذاب، ويحتوي على كمية زائدة منه بـ (المحلول المشبع). وتسمى كمية المذاب اللازمة لتكوين محلول مشبع في كمية معينة من المذيب؛ الذائبية (الذوبانية). الذائبية - هي أقصى كمية من المادة يمكن أن تذوب عند درجة حرارة معينة، ويعبر عنها عادة بـ (جم/ لتر). وإذا احتوى المحلول على كمية من المذاب أقل من اللازمة للتشبع، فهو محلول (غير مشبع).

تعرف ذائبية المذاب إدّا؛ بأنها الكمية اللازمة للحصول على محلول مشبع في كمية معينة من المذيب. وتتغير ذائبية المذاب بتغير درجة الحرارة: فمثلا ذائبية NaCl عند ١٠٠ °م هي ٣٩,١ جم/١٠٠ مل. والمواد التي تتزايد ذائبيتها بتزايد درجة الحرارة تكوّن أحيانا محاليل (فوق مشبعة) مثل خلّات الصوديوم التي تذوب إلى حد ١١٩ جم/١٠٠ مل عند درجة ١٠٠ °م، وتصبح أكثر ذوبانا عند درجات الحرارة الأعلى.. فإذا برّد ببطء (إلى درجة الصفر °م) محلول منه ساخن يحتوي على أكثر من ١١٩ جم/١٠٠ مل فإن الزيادة من المذاب تبقى غير مذابة، ويصبح المحلول فوق مشبع. وتجدر الإشارة إلى أن المحاليل فوق المشبعة تتميز بعدم ثباتها، فإذا أضيفت إليها بلّورة صغيرة من المذاب تتبلور حولها الكمية الزائدة من المذاب.

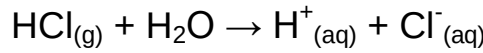
التفكك الأيوني.. والإلكتروليات:

عند إذابة ملح الطعام (NaCl) والسكر (سكروز) في الماء؛ نحصل على محلولين مختلفين تماما.. فالأول مركب أيوني تنفصل أيوناته في الماء ويحاط كل أيون بجزيئات الماء. أما في حالة السكروز فالمحلول الناتج يحتوي على جزيئات متعادلة يحيط بها الماء. وبسبب وجود الأيونات، فالمحلول الأيوني (NaCl) يوصل التيار الكهربائي، ولكن محلول السكروز لا يوصل.





عندما تذوب المركبات الأيونية الصلبة في الماء، تتكسر هذه المواد أو تتفكك dissociate لتنتج أيونات حرة الحركة في المحلول، وتصبح الأيونات محاطة بجزيئات الماء، ويقال أنها تميأت. وتسمى المواد التي يؤدي ذوبانها إلى محاليل موصلة للكهرباء نتيجة احتوائها على أيونات؛ بالمواد الكهربية (الإلكتروليتيّة) أو (الإلكتروليات electrolytes). وهناك العديد من المركبات التساهمية التي تتفاعل مع الماء لتنتج أيونات، وتؤدي إلى محاليل موصلة؛ مثل (HCl):



المواد التي تتفكك كاملاً مثل NaCl، HCl (بمعنى أن مُولاً واحداً من NaCl مثلاً يعطي مُولاً واحداً من Na^+ ، ومُولاً واحداً من Cl^-) تسمى بالإلكتروليات القوية. وهناك مركبات مثل حمض الخليك تتفكك إلى حد معين، وتسمى بالإلكتروليات الضعيفة، لأن محاليلها تحتوي على أيونات قليلة وضعيفة التوصيل للكهرباء.

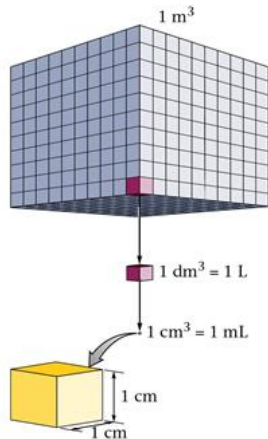
□ من الإلكترونيات القوية: HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, KBr, NaCl, NaOH, KOH ، والمركبات الأيونية الأخرى الذائبة.

□ ومن اللا إلكتروليات: الماء، الكحول (الميثيلي والإيثيلي)، والسكر، ومعظم المواد العضوية.

قياس التركيز:

في الحياة اليومية يكفي وصف المحلول بأنه مخفف أو مركز، ولكن في المعامل والمصانع تجب معرفة التركيز بدقة. وتوجد عدة طرق للتعبير عن التركيز:

الكتلة-الحجم:



عبارة عن كتلة المذاب الموجودة في محلول حجمه ١ ديسيمتر^٣ (د م^٣)، والتي تساوي ١ لتر. وعادة ما يعبر عن كتلة المذاب بالجرام. المحلول الناتج عن إذابة ٥ جم في ١ د م^٣ (١ لتر) له تركيز قدره ٥ جم/لتر. وهناك وحدات أخرى للحجم مثل سم^٣، م^٣:

$$١٠ \text{ سم}^٣ = ١ \text{ د م}^٣ = ١ \text{ لتر} = ١٠ \text{ م}^٣$$

الجزئية الحجمية (المولارية Molarity) M:

تلك هي طريقة القياس الأكثر شيوعاً في الكيمياء للتعبير عن التركيز. وهي الكمية (بالمولات) من المادة الموجودة في لتر واحد (١ د م^٣) من المحلول.

مثال (٣):

ما هو التركيز الجزيئي لمحلول يحتوي على ٢ مول من NaCl في ٤ لترات من المحلول؟

الحل:

$$M = \text{moles/Litre} = 2 \text{ mol}/4 \text{ L} = 0.5 \text{ M}$$

مثال (٤):

ما هو التركيز الحجمي (المولاري) لمحلول من ٨٠ جم NaOH في ١ لتر؟

الحل:

$$\text{الكتلة المولارية} = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ جم/مول}$$

$$\text{كمية NaOH} = \text{الكتلة/الكتلة المولارية}$$

$$= 80 \text{ جم} / (40 \text{ جم/مول}) = 2 \text{ مول}$$

$$\therefore \text{التركيز} = \text{كمية المذاب (مول) / حجم المحلول (د م}^3\text{)}$$

$$= 2 \text{ مول} / 1 \text{ د م}^3 = 2 \text{ مول/د م}^3$$

- يستخدم الرمز M للتعبير عن (مول/د م^٣)، ويسمى مولار molar.

∴ التركيز = ٢ M ويعبر عنه بالجزئية الحجمية (المولارية Molarity).

الجزئية الوزنية (المولالية molality) m:

هي عدد المولات من المذاب الموجودة في ١ كيلوجرام من المذيب (مول/كجم). وتتميز هذه الطريقة بعدم اعتمادها على درجة الحرارة لأن الكتلة لا تتغير بتغير درجة الحرارة. ويعبر عن الجزئية الوزنية بالرمز m، وتساوي = كمية المذاب (مول) / كتلة المذيب (كجم).

مثال (٥):

ما هو التركيز المولالي لمحلول به ٩,٣ مول من NaCl في ٤٥٠ جم من الماء؟

الحل:

$$m = \text{عدد مولات المذاب/ كيلوجرام من المذيب}$$

$$= 9,3 \text{ مول} / 0,450 \text{ كجم} = 20,7 \text{ m}$$

العيارية (Normality) :N

هي عدد المكافئات الجرامية الموجودة في ١ لتر من المحلول. والمكافئ الجرامي = الوزن الجزيئي/القيمة التكافؤية. ويقصد بالقيمة التكافؤية عدد الهيدروجينات التي تنطلق أو تدخل بالتفاعل بالنسبة للمركبات التي يحل محلها فلز، أو المقدار الذي تغير إليه عدد الأكسدة. فمثلا HCl , HNO_3 , KOH , NaOH الجزيئي على ١، أما Ba(OH)_2 , H_2SO_4 فيقسم وزنها الجزيئي على ٢.

الكسر الجزيئي الجرامي (Mole fraction) :X

هو عدد المولات لمكون ما، مقسومًا على مجموع أعداد المولات لكافة مكونات المحلول. فمثلا المحلول المحضر بإذابة ١ مول من CH_3OH في ٥ مولات من الماء يكون تركيزه:

$$X = \frac{1}{1 + 5} = \frac{1}{6} = 0,167$$

هذا النوع من القياس مفيد في الحسابات التي تشمل مخاليط غازية.

النسبة المئوية (ك/ح)

النسبة المئوية = كتلة المذاب (جم) / حجم المحلول (سم^٣) × ١٠٠ %
وهي الأكثر استخدامًا.. ويرمز لها % (ك/ح)

مثال (٦):

أذيبت ٤,٨ جم من NaCl في محلول حجمه ٨٢ سم^٣، ما هي النسبة المئوية للمحلول؟

الحل:

$$\begin{aligned} \text{النسبة المئوية} &= \text{كتلة المذاب (جم)} / \text{حجم المحلول (سم}^3\text{)} \times 100\% \\ &= 4,8 / 82 \times 100\% = 5,85\% \end{aligned}$$

مثال (٧):

كم جراما من الملح موجودة في ٥٢ سم^٣ من محلول ٦,٣ %؟

الحل:

$$\begin{aligned} \text{النسبة المئوية} &= \text{كتلة المذاب (جم)} / \text{حجم المحلول (سم}^3\text{)} \times 100\% \\ 6,3\% &= [\text{كتلة المذاب (جم)} / 52] \times 100\% \\ \therefore \text{كتلة المذاب} &= 3,28 \text{ جم} \end{aligned}$$

مثال (٨):

ما عدد جرامات CaCl_2 اللازمة لتحضير ٦٢٥ سم^٣ من محلول تركيزه ٢,٠ M ؟

الحل:

$$\text{CaCl}_2: 40 + 2 \times 35.5 = 110$$

$$\begin{array}{lll} \therefore 110 \text{ g} & 1\text{L} & 1\text{M} \\ 2 \times 110 \text{ g} & 1\text{L} & 2\text{M} \\ 220 \times 0.625 \text{ g} & 0.625 \text{ L} & 2\text{M} \\ 137.5 \text{ g} & & \end{array}$$

مثال (٩):

أذيب ١٠,٣ جم من NaCl في كمية صغيرة من الماء، ثم خفف إلى ٢٥٠ سم^٣، ما هو تركيز المحلول الناتج؟

الحل:

1 مول من كلوريد الصوديوم = ٥٨,٥ جم

ما عدد المولات في ١٠,٣ جم؟

$$10.3 \text{ g} \times (1 \text{ mol}/58.5 \text{ g}) = 0.2 \text{ mol}$$

∴ التركيز هو (0.2 M)

مثال (١٠):

ما عدد جرامات السكر اللازمة لتحضير ١٢٥ سم^٣ من محلول C₆H₁₂O₆ تركيزه ٠,٥٠ M ؟

الحل:

$$\begin{array}{lll} 180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 & 1 \text{ L} & 1 \text{ M} \\ 180 \times 0.5 \text{ g} & 1 \text{ L} & 0.5 \text{ M} \\ 180 \times 0.5 \times 0.125 \text{ g} & 0.125 \text{ L} & 0.5 \text{ M} \\ 11.25 \text{ g} & & \end{array}$$

النسبة المئوية بالكتلة:

هي كتلة المادة المذابة/ الكتلة الكلية للمحلول × ١٠٠ %، فمثلا المحلول المحضر بإذابة ١٠ جم جلوكوز في ١٠٠ جم ماء يكون تركيزه = $[(10 \text{ جم} + 100 \text{ جم}) \times 100] \% = 9,09 \%$ وزنا.

مثال (١١):

ما هي كتلة NaCl اللازمة لتحضير ٥٠٠ جم من محلول مائي يحتوي على ٣ % وزنا من ملح الطعام؟

الحل:

$$\text{النسبة المئوية} = (\text{كتلة ملح الطعام} / \text{كتلة المحلول}) \times 100$$

$$3 = (\text{كتلة ملح الطعام} / 500 \text{ جم}) \times 100$$

$$\therefore \text{كتلة ملح الطعام} = (500 \times 3) / 100 = 15 \text{ جم}$$

النسبة المئوية بالحجم

النسبة المئوية بالحجم = حجم المذاب / حجم المحلول $\times 100\%$ ، ويرمز لها % (ح/ح)

مثال (١٢):

ما هي النسبة المئوية للمحلول إذا خففت ٢٥ سم^٣ من CH3OH إلى ١٥٠ سم^٣ بالماء؟

الحل:

$$\text{النسبة المئوية للمحلول} = \frac{100}{25} \times 100\% = 400\%$$

أجزاء من مليون، وأجزاء من بليون:

تحسب هذه الطريقة بنفس طريقة النسبة المئوية، وتفيد في حالة المحاليل المخففة جدا:

- جزء من مليون ppm = (كتلة المادة المذابة/الكتلة الكلية للمحلول) $\times 10^6$

- جزء من بليون ppb = (كتلة المادة المذابة/الكتلة الكلية للمحلول) $\times 10^9$

التخفيف:

التخفيف هو إضافة مذيب إلى المحلول، وهذا يؤدي إلى تقليل التركيز.. ولكن كمية المذاب لا تتغير، أي أن عدد مولات المذاب لا يتغير رغم التخفيف .

عدد المولات قبل التخفيف = عدد المولات بعد التخفيف

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

مثال (١٣):

خفف محلول حجمه ٢ لتر وتركيزه ٠,٨٨ M إلى ٣,٨ لتر، ما هو تركيز المحلول بعد التخفيف؟

الحل:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0.88 \times 2.0 = M_2 \times 3.8$$

$$M_2 = 0.46 \text{ M}$$

مثال (١٤):

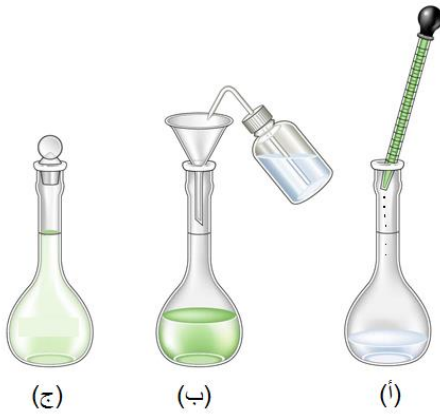
لديك ١٥٠ سم^٣ من HCl تركيزه ٦,٠ M، ما هو الحجم الذي يمكن تحضيره بتركيز ١,٣ M ؟

الحل:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$6.0 \times 0.150 = 1.3 \times V_2$$

$$V_2 = 0.692 \text{ L}$$



مثال (١٥):

لديك محلول $M_{2,0}$ من NaOH، ومطلوب تحضير ٤٥٠ سم^٣ منه بتركيز $M_{0,15}$ ، كيف يتم ذلك؟

الحل:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$2.0 \times V_1 = 0.15 \times 450$$

$$V_1 = 33.75 \text{ mL}$$

السلوك الفيزيائي للمحاليل: الخواص المترابطة

سلوك المحاليل يشبه (كيفية) سلوك المذيبات النقية، ولكنه يختلف (كمياً). فالماء النقي مثلاً يغلي عند ١٠٠°C ويتجمد عند صفر 0°C ، ولكن محلولاً تركيزه 1m من NaCl في الماء يغلي عند $١٠١,٠^\circ\text{C}$ ، ويتجمد عند $-٣,٧^\circ\text{C}$. هذا الارتفاع في نقطة الغليان، والانخفاض في نقطة التجمد مثال للخواص المترابطة؛ وهي الخواص التي تعتمد على (كمية) المذاب وليس على الهوية الكيميائية.

الخواص المترابطة؛ عبارة عن أربعة خواص هي:

- انخفاض الضغط البخاري
- ارتفاع نقطة الغليان
- انخفاض نقطة التجمد
- التناضح osmosis (الانتشار العائلي)

انخفاض الضغط البخاري:

عند مقارنة الضغط البخاري لمذيب (على حدة) بالضغط البخاري للمحلول عند نفس درجة الحرارة، نجد أن القيمتين مختلفتين. إذا كان المذاب (غير طيار، مثل الجوامد)، وليس له ضغط بخاري؛ فالضغط البخاري للمحلول يكون دائماً أقل منه للمذيب. ولو كان المذاب (طياراً) وله ضغط بخاري، كما يحدث عند خلط سائلين؛ فإن الضغط البخاري للخليط يكون وسطاً بين قيمة الضغطين، للمادتين النقيتين.

محاليل المذاب غير الطيار

من السهل (باستخدام مانومتر) ملاحظة أن المحلول الذي به مذاب غير طيار له ضغط بخاري أقل من المذيب. كما يمكن ملاحظة التأثير نفسه بمقارنة معدل تبخير المذيب بمعدل تبخير المحلول. فالمحلول دائماً يتبخّر بمعدل أبطأ من المذيب. وطبقاً لقانون راؤول؛ الضغط البخاري لمحلول يحتوي على مذاب غير طيار يساوي الضغط البخاري للمذيب مضروباً في كسره الجزيئي:

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{solv}} \times X_{\text{solv}}$$

لنأخذ مثلاً محلول من ١,٠٠ مول جلوكوز في ١٥,٠ مول ماء عند ٢٥ °م:

الضغط البخاري للماء النقي عند ٢٥ °م يساوي ٢٣,٧٦ مم زئبق، والكسر الجزيئي للماء بالمحلول هو: ١٥,٠

$$\text{مول}/(١,٠ \text{ مول} + ١٥,٠ \text{ مول}) = ٠,٩٣٨$$

وطبقاً لقانون راؤول فالضغط البخاري للمحلول:

$$\begin{aligned} P_{\text{soln}} &= P_{\text{solv}} \times X_{\text{solv}} \\ &= 23.76 \text{ mm Hg} \times 15.0 \text{ mol}/(1.00 \text{ mol} + 15.0 \text{ mol}) \\ &= 22.3 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

وهذا يدل على انخفاض الضغط البخاري بقيمة:

$$\Delta P_{\text{soln}} = P_{\text{solv}} - P_{\text{soln}} = 23.76 \text{ mm Hg} - 22.3 \text{ mm Hg} = 1.5 \text{ mm Hg}$$

ويمكن أيضاً حساب قيمة الانخفاض في الضغط البخاري بضرب الكسر الجزيئي للمذاب $\times$ الضغط البخاري للمذيب:

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{soln}} &= P_{\text{solv}} \times X_{\text{solute}} \\ &= 23.76 \text{ mm Hg} \times 1.00 \text{ mol}/(1.00 \text{ mol} + 15.0 \text{ mol}) \\ &= 1.5 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

إذا كان المذاب مركباً أيونياً مثل NaCl؛ فينبغي حساب الكسور الجزيئية على أساس العدد الإجمالي لجسيمات (أيونات) المذاب وليس عدد وحدات الصيغة لـ NaCl. فمثلاً المحلول ١,٠٠ مول NaCl في ١٥,٠ مول ماء عند ٢٥ °م، يحتوي على ٢,٠٠ مول من الجسيمات الذائبة، ويكون الكسر الجزيئي للماء:

$$\begin{aligned} X_{\text{water}} &= 15.0 \text{ mol H}_2\text{O}/(1.00 \text{ mol Na}^+ + 1.00 \text{ mol Cl}^- + 15 \text{ mol H}_2\text{O}) \\ &= 0.882 \end{aligned}$$

ونظراً لأن الكسر الجزيئي للماء في محلول ١,٠٠ مول NaCl أصغر منه في محلول ١,٠٠ مول جلوكوز، لذا فالضغط البخاري لمحلول NaCl يكون أقل:

$$٢١,٠ \text{ مم زئبق لـ NaCl ، } ٢٢,٣ \text{ مم زئبق للجلوكوز (عند } ٢٥^\circ \text{ م):}$$

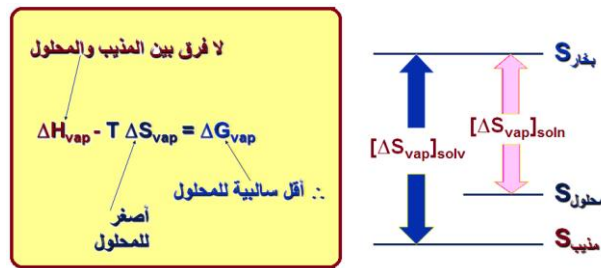
$$\begin{aligned} P_{\text{soln}} &= P_{\text{solv}} \times X_{\text{solv}} \\ &= 23.76 \text{ mm Hg} \times 0.882 = 21.0 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

ما سبب انخفاض الضغط البخاري عند إذابة مذاب غير طيار في مذيب؟

إن عملية تبخير سائل إلى غاز تصاحب بتغير في الطاقة الحرة ($\Delta G_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - T\Delta S_{\text{vap}}$)؛ فكلما كانت قيمة ΔG_{vap} أكثر سالبة كلما كانت عملية التبخير أسهل. لذا فإنه لمقارنة سهولة التبخير للمذيب النقي مع المذيب بالمحلول، تجب مقارنة إشارات وقيم الحدين (ΔS_{vap} ، ΔH_{vap})، في الحالتين. فتبخير السائل إلى غاز غير مفضل بالإنثالبي (ΔH_{vap} موجبة) لأن الطاقة المطلوبة للتغلب على التجاذبات البينية بين جزيئات

السائل. وفي الوقت نفسه، فالتبخير مفضل بالإنتروبي (ΔS_{vap} موجبة) لأن العشوائية الجزيئية تزيد عندما تتحول الجزيئات من حالة سائلة شبه منتظمة إلى حالة غازية عشوائية.

وهناك تشابه بين قيم حرارة التبخير للمذيب والمحلل بسبب تشابه القوى البينية التي يجب التغلب عليها في الحالتين عند خروج جزيئات المذيب من المحلول. لذا فالفرق في سهولة التبخير لا يمكن أن يكون بسبب الفرق في ΔH_{vap} . أما قيم إنتروبي التبخير للمذيب والمحلل فهي غير متشابهة؛ لأن المحلول عادة له عشوائية جزيئية (وإنتروبي) أعلى من المذيب؛ لذا فالتغير الإنتروبي عند التحول من سائل إلى بخار يكون أقل للمحلل منه للمذيب. وبطرح $T\Delta S_{vap}$ (الأصغر) من ΔH_{vap} نحصل على قيمة أعلى لـ ΔG_{vap} للمحلل. نتيجة لذلك، فالتبخير يكون أكثر صعوبة للمحلل، والضغط البخاري للمحلل عند الاتزان يكون أقل.



∴ التبخير يكون أكثر صعوبة للمحلل، وينخفض بالتالي الضغط البخاري

إن قانون راؤول يعمل جيدا عندما يكون تركيز المذاب منخفضا، وعندما تمتلك جسيمات المذاب والمذيب قوى بينية متشابهة. فإذا كانت القوى البينية بين جسيمات المذاب وجزيئات المذيب أضعف من القوى بين جزيئات المذيب وحدها، فإن جزيئات المذيب تكون أقل ارتباطا بالمحلل، ويكون الضغط البخاري أعلى مما يتنبأ به قانون راؤول. وبالعكس لو أن القوى البينية بين المذاب وجزيئات المذيب أقوى من القوى بين جزيئات المذيب وحدها، فإن جزيئات المذيب تكون أكثر ارتباطا بالمحلل، ويكون الضغط البخاري أقل من المتوقع. محاليل المواد الأيونية، خصوصا؛ غالبا ما تمتلك ضغطا بخاريا أقل بكثير من المتوقع لأن قوى الأيون-ثنائي القطب بين الأيونات الذائبة وجزيئات الماء القطبية قوية جدا.

مثال (١٦):

ما قيمة الضغط البخاري لمحلل حُضِر بإذابة ١٨,٣ جم من NaCl في ٥٠٠,٠ جم ماء عند ٧٠ °م؟، علما بأن الضغط البخاري للماء النقي هو ٢٣٣,٧ مم زئبق.

الحل:

نبدأ بحساب قيمة الكسر الجزيئي للمذيب، ونحتاج بالتالي إلى عدد مولات كل من NaCl والماء:

$$\text{Moles of NaCl} = 18.3 \text{ g NaCl} \times (1 \text{ mol NaCl} / 58.44 \text{ g NaCl})$$

$$= 0.313 \text{ mol NaCl}$$

$$\text{Moles of H}_2\text{O} = 500.0 \text{ g H}_2\text{O} \times (1 \text{ mol H}_2\text{O} / 18.02 \text{ g H}_2\text{O})$$

$$= 27.75 \text{ mol H}_2\text{O}$$

لحساب الكسر المولي للماء بالمحلول، نلاحظ أن NaCl مادة أيونية تتفكك إلى جسيمين عند إذابتها في الماء، لذا فالمحلول يحتوي على ٠,٦٢٦ مول من الجسيمات الذائبة: ٠,٣١٣ مول Na^+ ، ٠,٣١٣ مول Cl^- .
 $\therefore$ الكسر المولي للماء = $27,75 \text{ مول} / (27,75 \text{ مول} + 0,626 \text{ مول}) = 0,9779$
 ومن قانون راؤول نحسب الضغط البخاري للمحلول:

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{solv}} \times X_{\text{solv}}$$

$$= 233.7 \text{ mm Hg} \times 0.977 = 225.5 \text{ mm Hg}$$

مثال (١٧):

كم جراما من السكروز تجب إضافتها إلى ٣٢٥ جم من الماء لتخفيض الضغط البخاري بقيمة ١,٥ مم زئبق عند ٢٥ °م؟، علما بأن الضغط البخاري للماء ٢٣,٨ مم زئبق والكتلة الجزيئية للسكروز ٣٤٢,٣ جم/مول.
الحل:

الضغط البخاري للمحلول (P_{soln}) يحسب بطرح قيمة الانخفاض في الضغط البخاري من الضغط البخاري للمذيب (P_{solv}):

$$P_{\text{soln}} = 23.8 \text{ mm Hg} - 1.5 \text{ mm Hg} = 22.3 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{solv}} \times X_{\text{solv}}$$

$$X_{\text{solv}} = P_{\text{soln}} / P_{\text{solv}} = 22.3 \text{ mm Hg} / 23.8 \text{ mm Hg} = 0.937$$

وهذا الرقم (الكسر الجزيئي للماء) هو عدد المولات في الماء مقسوما على العدد الإجمالي لمولات السكروز والماء:

$$X_{\text{solv}} = \text{moles of H}_2\text{O} / \text{Total moles}$$

= عدد مولات الماء

$$\text{moles of H}_2\text{O} = 320 \text{ g} \times 1 \text{ mol} / 18.0 \text{ g} = 17.8 \text{ mol}$$

$\therefore$ العدد الإجمالي لمولات السكروز + الماء =

$$\text{Total moles} = \text{moles of H}_2\text{O} / X_{\text{solv}} = 17.8 \text{ mol} / 0.937 = 19.0 \text{ mol}$$

وبطرح عدد مولات الماء من إجمالي عدد المولات نحصل على عدد مولات السكروز:

$$\text{moles of sucrose} = 19.0 \text{ mol} - 17.8 \text{ mol} = 1.2 \text{ mol}$$

وبتحويل المولات إلى جرامات:

$$\text{Grams of sucrose} = 1.2 \text{ mol} \times 342.3 \text{ g/mol} = 4.1 \times 10^2 \text{ g}$$

محاليل المذاب الطيار:

طبقا لقانون دالتون، فإن الضغط البخاري الإجمالي P_{total} لخليط من سائلين متطائرين A، B هو مجموع الضغط البخاري لكليهما:

$$P_{total} = P_A + P_B$$

وتحسب قيمتي P_A ، P_B باستخدام قانون راؤول:

$$P_{total} = P_A + P_B = (P^0_A X_A) + (P^0_B X_B)$$

ولنأخذ على سبيل المثال خليطا من سائلين عضويين متشابهين؛ البنزين C_6H_6 (نقطة الغليان $80.1^\circ C$) والتولوين C_7H_8 (نقطة الغليان $110.6^\circ C$):

البنزين النقي له ضغط بخاري ($P^0 = 96.0 \text{ mm Hg}$) عند $25^\circ C$ ، والتولوين النقي ($P^0 = 30.3 \text{ mm Hg}$) عند نفس درجة الحرارة:

في خليط (1:1 M) من الاثنين، حيث الكسر الجزيئي لكل $X = 0.500$ ، الضغط البخاري للمحلول =

$$P_{total} = (P^0_{C_6H_6})(X_{C_6H_6}) + (P^0_{C_7H_8})(X_{C_7H_8})$$

$$= (96.0 \text{ mm Hg} \times 0.500) + (30.3 \text{ mm Hg} \times 0.500)$$

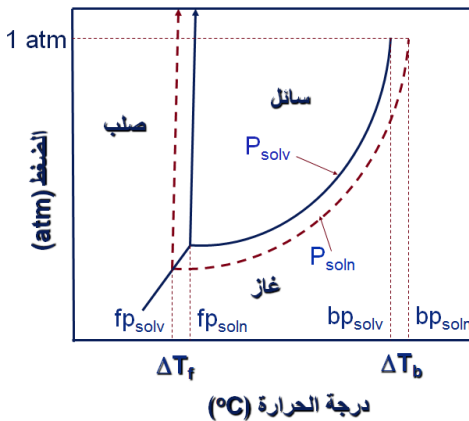
$$= 48.0 \text{ mm Hg} + 15.2 \text{ mm Hg} = 63.2 \text{ mm Hg}$$

يلاحظ أن الضغط البخاري للخليط له قيمة متوسطة بين قيمتي السائلين النقيين. كما يلاحظ أن قيمة الضغط البخاري (أعلى) للسائل ذي نقطة الغليان الأدنى .

ارتفاع نقطة الغليان (bp) وانخفاض نقطة التجمد (fp):

سبق أن عرفنا أن الضغط البخاري للسائل يرتفع بزيادة درجة الحرارة، وأن السائل يغلي عندما يتساوى ضغطه البخاري مع الضغط الجوي. ونظرا لأن المحلول الذي به مذاب غير طيار له ضغط بخاري أقل من المذيب عند درجة حرارة معينة، فإن المحلول يجب أن يسخن لدرجة حرارة أعلى لكي يغلي. علاوة على ذلك،

ولأن المحلول له ضغط بخاري أقل من المذيب عند درجة حرارة معينة، فإن الخط الفاصل بين طورَي البخار والسائل في مخطط الطور يكون دائما أقل من المذيب. نتيجة لذلك، فإن درجة حرارة النقطة الثلاثية (T_f) تكون أقل للمحلول منها للمذيب، ويزاح الخط الفاصل بين الصلب والسائل إلى درجة حرارة أقل. معنى ذلك أن المحلول يجب أن يبرد إلى درجة حرارة أقل لكي يتجمد.



ويعتمد الارتفاع في نقطة الغليان للمحلول (عن المذيب) على عدد الجسيمات الذائبة، تماما مثل حالة الانخفاض في الضغط البخاري. لذلك؛ فإن المحلول 1.00 m من الجلوكوز في الماء يغلي عند 100.51°C (عند 1 atm)، أي 0.51°C أعلى من الاعتيادية.. ولكن محلول 1.00 m من NaCl في الماء يغلي عند 101.02°C ، أي 1.02°C فوق الاعتيادية، لأنه توجد جسيمات ذائبة (أيونات) في حالة NaCl ضعف الموجودة في حالة محلول الجلوكوز.

التغير في نقطة الغليان ΔT_b للمحلول هو:

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

حيث m هي التركيز المولالي لجسيمات المذاب، K_b هي ثابت ارتفاع نقطة الغليان، المميز لكل سائل. ويجب التعبير عن التركيز بالمولالية (وليس المولارية)، لأنها لا تعتمد على درجة الحرارة. أيضا يعتمد الانخفاض في نقطة التجمد على عدد جسيمات المذاب. فمثلا، يتجمد محلول الجلوكوز 1.00 m في الماء عند -1.86°C ، ويتجمد محلول NaCl 1.00 m في الماء عند -3.72°C . والتغير في نقطة التجمد ΔT_f هو:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

والسبب الأساسي للارتفاع في نقطة الغليان والانخفاض في نقطة التجمد بالمحلول هو (مثل سبب الانخفاض في الضغط البخاري): الفرق في الإنتروبي بين المذيب النقي والمذيب بالمحلول.

الارتفاع في نقطة الغليان:

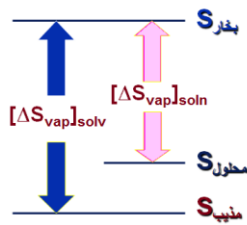
إن طَوْرَي السائل والبخار يَكونان في حالة اتزان عند نقطة الغليان T_b ، لذا فالفرق في الطاقة الحرة ΔG_{vap} بين الطَوْرَيْن يساوي صفرا:

$$\Delta G_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - T_b \Delta S_{\text{vap}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = T_b \Delta S_{\text{vap}}$$

$$\therefore T_b = \Delta H_{\text{vap}} / \Delta S_{\text{vap}}$$

عند مقارنة قيمتي حرارة التبخير (ΔH_{vap}) للمذيب والمحلول نجد أنهما متشابهتان بسبب تشابه القوى



∴ نقطة غليان المحلول (T_b) أعلى منها للمذيب

البينية. ولكن بمقارنة قيمتي إنتروبي التبخير (ΔS_{vap}) نجد أنهما غير متشابهتين. فنظرا لأن المحلول له عشوائية جزيئية أكثر من المذيب، فالتغير في الإنتروبي بين المحلول والبخار أقل منه بين المذيب والبخار. لذلك، ومن المعادلة أعلاه، عندما تكون ΔS_{vap} أقل تكون T_b أكبر؛ لذا فنقطة غليان المحلول (T_b) أعلى منها للمذيب.

الانخفاض في نقطة التجمد

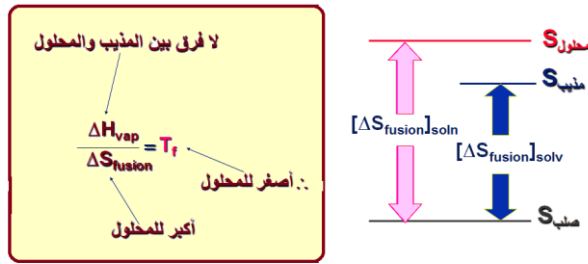
هذا أيضا له تفسير مشابه.. إذ يتواجد طَوَرَي السائل والصلب في حالة اتزان عند نقطة التجمد:

$$\Delta G_{\text{fusion}} = \Delta H_{\text{fusion}} - T_f \Delta S_{\text{fusion}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{fusion}} = T_f \Delta S_{\text{fusion}}$$

$$\therefore T_f = \Delta H_{\text{fusion}} / \Delta S_{\text{fusion}}$$

والتغير في الإنتروبي بين المحلول والصلب يكون أكبر منه بين المذيب والصلب. عندما تكون ΔS_{fusion} أكبر للمحلول، فإن T_f يجب أن تكون بالتالي أصغر.. لذا فنقطة التجمد للمحلول أقل منها للمذيب.



∴ نقطة تجمد المحلول (T_f) أقل منها للمذيب

مثال (١٨):

ما هي قيمة التركيز المولالي لمحلول مائي للجلوكوز إذا كانت نقطة غليان المحلول عند ضغط ١ جوي هي ١٠١,٢٧، علما بأن ثابت الارتفاع في نقطة غليان الماء هو ٠.٥١ (°C.kg)/mol ؟

الحل:

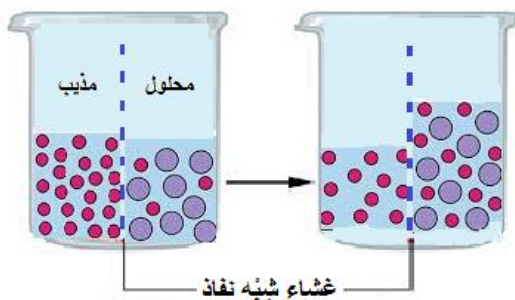
$$\Delta T_b = 101.27^\circ\text{C} - 100.00^\circ\text{C} = 1.27^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

$$\therefore m = \Delta T_b / K_b$$

$$= 1.27^\circ\text{C} / [0.51(^\circ\text{C.kg})/\text{mol}]$$

$$= 2.5 \text{ mol/kg} = 2.5 m$$



التناضح (الانتشار الغشائي) Osmosis:

هناك مواد شبه نفاذة، ومنها المواد التي تُكوّن الغشاء المحيط بالخلايا الحية. هذه المواد تسمح للماء والجزيئات الصغيرة الأخرى بالنفاذ خلالها، ولكنها تمنع مرور جزيئات أو أيونات المذاب الكبيرة. عند فصل محلول ومذيب (أو محلولين بتركيزين مختلفين) بالنوع المناسب من الأغشية شبه النفاذة، فإن جزيئات المذيب تمر خلال الغشاء في عملية تسمى التناضح. وعلى الرغم من أن مرور المذيب خلال الغشاء يحدث في كلا الاتجاهين، إلا أن المرور من

بتركيزين مختلفين) بالنوع المناسب من الأغشية شبه النفاذة، فإن جزيئات المذيب تمر خلال الغشاء في عملية تسمى التناضح. وعلى الرغم من أن مرور المذيب خلال الغشاء يحدث في كلا الاتجاهين، إلا أن المرور من

جانب المذيب إلى جانب المحلول يكون أكثر أفضلية، وأسرع. ونتيجة لذلك فإن كمية السائل في جانب المذيب تقل، وكمية السائل في جانب المحلول تزيد، ويقل بالتالي تركيز المحلول.

ويمكن قياس الضغط التناضحي بوضع محلول في انتفاخ مصنوع من مادة شبه نفاذة موصلا به أنبوب، ويوضع الانتفاخ في كأس به مذيب. ويمر المذيب خلال الغشاء من الكأس إلى الانتفاخ مسببا ارتفاع مستوى السائل في الأنبوب. ينشئ الوزن الزائد للسائل بالأنبوب ضغطا متزايدا يدفع المذيب إلى الاتجاه العكسي خلال الغشاء حتى يتساوى معدل المرور في الاتجاهين، ويتوقف الارتفاع في مستوى السائل. تسمى كمية الضغط اللازمة لتحقيق هذا التوازن "الضغط التناضحي". وهذا الضغط التناضحي يمكن أن يكون عاليا، حتى للمحاليل المخففة نسبيا. فمثلا، الضغط التناضحي لمحلول NaCl (0.15 M) عند ٢٥ °م يصل إلى ٧,٣ ضغط جوي. وتعتمد كمية الضغط التناضحي Π بين المحلول والمذيب على تركيز جسيمات المذاب بالمحلول طبقا للمعادلة:

$$\Pi = MRT$$

حيث M التركيز الجزيئي (المولاري) لجسيمات المذاب، R ثابت الغاز [0.082 06 (L.atm)/ (K.mol)]، T درجة الحرارة بالكلفن. فمثلا، محلول 1.00 M جلوكوز بالماء عند 300 K له ضغط تناضحي يساوي 24.6 atm

$$\Pi = MRT = 1.00 \text{ (mol/L)} \times 0.082 \text{ 06 (L.atm/K.mol)} \times 300\text{K}$$

$$= 24.6 \text{ atm}$$

يلاحظ استخدام M للتركيز وليس m مثل باقي الخواص المترابطة، لأن الحسابات تعتمد على درجة الحرارة. ومثل باقي الخواص المترابطة، فالتناضح ينتج من زيادة الإنتروبي حيث يمر المذيب خلال الغشاء ويختلط مع المحلول. وبسبب التركيز الأقل لجزيئات المذيب في (جانب المحلول)، فإن معدل وصولها إلى مسام الغشاء يكون أقل من جزيئات المذيب في (جانب المذيب)، لذا فمرورها خلال الغشاء يكون أقل.

مثال (١٩):

التركيز الإجمالي للجسيمات الذائبة داخل خلايا الدم الحمراء هو حوالي 0.30 M، والغشاء المحيط بالخلايا شبه نفاذ. كم يصبح الضغط التناضحي داخل الخلايا إذا أزيلت من بلازما الدم ووضعت بالماء النقي عند 298 K؟

الحل:

يمر الماء خلال الخلية مسببا زيادة الضغط داخلها، وقيمته:

$$\Pi = MRT = 0.30 \text{ (mol/L)} \times 0.082 \text{ 06 (L.atm/K.mol)} \times 298\text{K} = 7.3 \text{ atm}$$

وهذا الضغط يسبب انفجار الخلايا.

مثال (٢٠):

محلول لمادة مجهولة بالماء عند 293K يعطي ضغطا تناضحيا قدره 5.66 atm، ما هي قيمة التركيز الجزيئي (المولاري) للمحلول؟

الحل:

$$\Pi = MRT$$

$$M = \Pi / RT$$

$$= 5.66 \text{ atm} / [0.08206 \text{ (L.atm/K.mol)} \times 293\text{K}]$$

$$= 0.00235 \text{ M}$$

كيمياء الحالة الغروية:

سبق تقسيم المخاليط المتجانسة (طبقا لحجم الجسيمات المكونة لها) إلى معلقات، غرويات، ومحاليل. تحتوي المعلقات على جسيمات قطرها أكبر من ١٠٠٠ نانومتر (نم)، ويمكن رؤيتها بمجهر عادي. وتحتوي الغرويات على جسيمات قطرها ٢-١٠٠٠ نم. أما المحاليل، فتحتوي على جسيمات قطرها ٢-٠.٢ نم.

والغرويات (تسمى أيضا المنتثرات dispersions الغروية أو المعلقات الغروية)؛ هي عبارة عن خلائط وسط بين المحاليل والمعلقات. المثال على ذلك؛ اللبن (المتجانس) الذي يتكون من قطرات ضئيلة من زبد الحليب منتثرة (مشتتة) في طور مائي يحتوي أيضا على الكازين (بروتين) وبعض المكونات القليلة الأخرى. في الغرويات مثل اللبن؛ الجسيمات التي تشبه المذاب تكون أكبر من تلك الموجودة بالمحاليل، ولكنها أصغر من الجسيمات الطافية في المعلقات. ولا تستخدم مصطلحات المذاب والمذيب في الغرويات، ولكن نستخدم: (الطور المنتثر)، و (وسط الانتثار).

تتكون الغرويات من تجمعات من جزيئات أو أيونات متعددة، ورغم أن هذه الجسيمات أكبر من تلك الموجودة بالمحاليل فهي مازالت صغيرة بما فيه الكفاية إلى الحد الذي يجعل التصادمات الثابتة مع الوسط المحيط يحفظها معلقة لفترة طويلة. لذا فإحدى الخواص العامة للغرويات هي ثباتها تجاه الانفصال تحت تأثير الجاذبية؛ وفي الحقيقة فإن بعض الغرويات تبدو ثابتة إلى مدى غير محدود. وكما في المعلقات؛ فالعدد النسبي للجسيمات الغروية في خليط ما، يكون صغيرا مقارنة بعدد الجسيمات في وسط الانتثار. لذا؛ فمعظم الخواص الفيزيائية للغرويات تختلف (قليلا جدا) عن خواص وسط الانتثار.

أنواع الأنظمة الغروية:

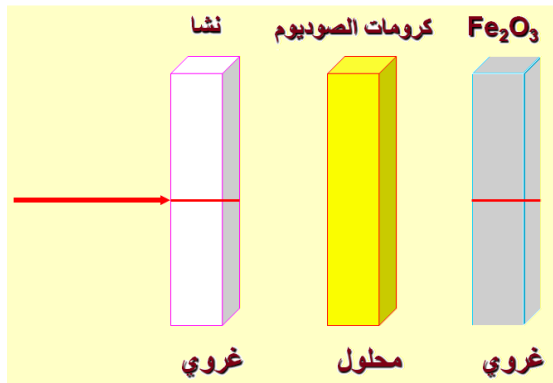
نظرا لأن الطور المنتشر ووسط الانتثار، ربما يكون غازا أو سائلا أو صلبا، فهناك ٨ أنواع من الأنظمة الغروية. والجدول التالي يصف تركيبات متعددة للأطوار التي يمكن أن تخطط لتعطي المنتثرات الغروية:

وسط الانتثار	الطور المنتثر	نوع الغروي	أمثلة
صلب	صلب	حُلاّلة SOL صلبة	اللؤلؤ، الأوبال
صلب	سائل	مستحلب صلب	الجبن، الزبد
صلب	غاز	اللدائن الرُّغاوية الصلبة foam	رغوة متعدد اليوريثان
سائل	صلب	حُلاّلة، هلام	نشأ في الماء، بوية
سائل	سائل	مستحلب	اللبن، المايونيز
سائل	غاز	اللدائن الرُّغاوية	كريم مخفوق، كريم حلاقة
غاز	صلب	رذاذ صلب	الدخان، الغبار
غاز	سائل	رذاذ سائل	السحب، الضباب، الشبورة

يلاحظ أن كل التوليفات ممكنة، عدا الغاز في غاز؛ التي تكوّن محاليل وليس غرويات، لأن حجم جزيئات الغازات يقل عن حجم الجسيمات الغروية.

إن الجسيمات في الحالة الغروية أصغر من أن تُرى بالعين المجردة أو المجهر العادي؛ ورغم ذلك فالغرويات لها تأثير على الضوء المرئي، حيث تشتت الضوء بزاوية كبيرة. عندما يكون تركيز الجسيمات الغروية كبيرا، فهذا التشتيت يمكن أن يجعل الخليط معتماً؛ والمثال على ذلك (اللبن). فالجسيمات تشتت الضوء وتمتصه، فلا يجد الفرصة للمرور. وعندما يكون التركيز أقل، تظهر المنتثرات الغروية في حالة عكرة. وعند زيادة التخفيف تظهر شفافة؛ فمثلا غروي النشا المخفف في الماء يظهر شفافا كالمحلول.

ظاهرة تيندال:



ويمكن مشاهدة الفرق بين الغرويات والمحاليل بملاحظة تأثير شعاع من الضوء يمر خلالها. فعند إمرار شعاع من الليزر خلال سائلين غرويين (النشا، أكسيد الحديد Fe_2O_3)، ومحلول (كرومات الصوديوم)؛ لوحظ ظهور مسار الضوء خلال السائلين الغرويين لأن الضوء يتشتت إلى جوانب الأنبوب، وهي ظاهرة تعرف بـ (تأثير تيندال).

أما المحلول فلا يُظهر تأثير تيندال لأن جسيمات المذاب أصغر من أن تشتت الضوء.

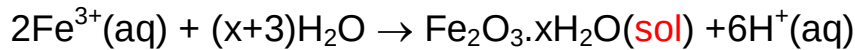
حركة براون:

إذا سلط شعاع ضوئي على سائل غروي ولوحظ هذا السائل بمجهر ضوئي عمودي بالنسبة للشعاع الساقط فإنه يلاحظ وجود نقاط ضوئية متحركة بشكل عشوائي. ويطلق على هذا التحرك العشوائي في المحاليل الغروية اسم حركة براون نسبة إلى العالم الذي درس هذه الحركة عام ١٨٢٧. وقد ظلت حركة براون غامضة حتى مطلع عام ١٩٠٥ حينما نشر أينشتين تحليلا رياضيا أوضح فيه أن الجسيمات غروية الحجم يمكنها أن تتحرك بشكل عشوائي بسبب صدمات جزيئات الوسط المحيط بطريقة ليست متساوية، وفي الاتجاهات المختلفة. وقد أثبت العالم (بيران) بالتجربة ما تنبأ به أينشتين رياضيا، ونال جائزة نوبل على ذلك. إن تنبؤ أينشتين وإثبات بيران العملي أكدا وجود الذرات والجزيئات، وأنها دائمة الحركة في اتجاهات عشوائية.

ثباتية المنتثرات الغروية:

لكي يكون الغروي ثابتا، يجب منع جسيماته من الالتصاق مع بعضها عندما تتصادم. فإذا تلاصقت الجسيمات فإنها سوف تنمو في الحجم، وتنفصل في آخر الأمر من الخليط. فمثلا للمستحلبات (سائل في سائل) يتحقق الثبات بفعل "عامل الاستحلاب". فاللبن والمايونيز، كلاهما يتكون من زيت منتثر في طور مائي. وكما هو معروف؛ فالزيت والماء لا يمتزجان، وعند رج خليط منهما، فهما يميلان بعدئذ إلى الانفصال بسرعة إلى طورين واضحين. في المايونيز؛ يُمنع ذلك بإضافة صفار البيض، الذي يكون طبقة واقية حول القطيرات الصغيرة للزيت النباتي عند ضرب الخليط. أما في اللبن؛ فالكازين يؤدي الغرض نفسه بمنع التحام القطيرات الصغيرة لزبد الحليب.

وتثبت غرويات الصلب في سائل (حُلالة) بامتزاز الأيونات على أسطح جسيمات الغروي. فمثلا الحُلالة الغروية لـ Fe_2O_3 تتكون عندما يضاف محلول $FeCl_3$ ببطء إلى الماء المغلي:



عندما تبدأ جسيمات الحُلالة في النمو تمتاز أيونات Fe^{3+} على سطوحها فتصبح مشحونة بشحنة موجبة. ونظرا لأن كلا من جسيمات الأكسيد اكتسب نفس الشحنة الكهربائية، فإنها تتنافر مع بعضها، ونتيجة لذلك فهي لا تتصادم ويتوقف نموها.

الإخلال بثباتية الغرويات:

يمكن منع استقرار الغرويات بمعاكسة الأشياء التي تجعلها مستقرة. وعندما يحدث ذلك، فالجسيمات يمكن أن تتجمع وتنمو؛ وهذا يجعلها تنفصل وتتجلط. فمثلا، الخطوة الأولى في صنع الجبن هي تخثير اللبن.

الحُلات مثل تلك المتكونة بأكسيد الحديد Fe_2O_3 المتميئة يمكن جعلها متجلطة بإضافة إلكتروليت يعادل الشحنات على أسطح جسيماتها. إضافة محلول يحتوي على أيون الفوسفات مثلا، سوف يجلط هذه الحُلالة؛ فأيونات (PO_4^{3-}) التي تحمل شحنة سالبة تتجمع حول أيونات (Fe^{3+}) على سطح جسيمات الغروي.

هذا يعادل شحنات الجسيمات ويمَكنها من التصادم والنمو، مما يؤدي إلى ترسيبها. ويترسب غروي الطمي المحمول بواسطة مياه الأنهار بهذه الطريقة، عندما يقابل الماء المالح بالبحر. والرذاذات التي تتكون من جوامد منتثرة في الهواء تنفصل أيضا بتعادل شحناتها الكهربية.

من التطبيقات الجيدة؛ إزالة الدخان والغبار من الهواء بإمرار الخليط فوق شبكة سلك مشحونة كهربيًا تحمل شحنة مضادة لتلك الموجودة بجسيمات الغروي. وتتجذب الجسيمات إلى الشبكة، حيث تتعادل الشحنات مما يسمح لها بالترسُّب.

10

الباب العاشر

حراكيات التفاعلات الكيميائية

Chemical kinetics

عند دراسة التفاعلات الكيميائية، فإن الكيميائي- الذي يصمم التفاعلات- يضع أمامه ثلاثة أسئلة: (١) ماذا حدث؟ (٢) وبأي سرعة حدث؟ (٣) وإلى أي مدى؟.

- الإجابة عن السؤال الأول تعطى بالمعادلة الموزونة التي تحدد المتفاعلات والنواتج، والحساب الكيميائي الخاص بالعملية.
- والإجابة عن السؤال الثالث سوف نناقشها في باب (الاتزان الكيميائي).
- أما السؤال الثاني فهو ما سوف نبحت عن إجابته في هذا الباب، والذي يختص بمعدل أو سرعة حدوث التفاعل الكيميائي.

وهذا الموضوع له أهمية كبيرة من الناحية الاقتصادية والبيئية. فمثلا الحفاظ على طبقة الأوزون التي تحمينا من الأشعة فوق البنفسجية الضارة يعتمد على معرفة المعدلات النسبية للتفاعلات التي تنتج أو تكسر جزيئات O_3 . وفي الصناعات الكيميائية، فإن الاستفادة القصوى من عملية تصنيع النشادر مثلا، الذي يستخدم كسماد، تعتمد على معدل تحول غازي H_2 ، N_2 إلى NH_3 .

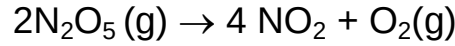
سوف نناقش في هذا الباب معدلات (سرعة) حدوث التفاعلات الكيميائية، ونرى كيف تتأثر ببعض المتغيرات، مثل تركيز المتفاعلات ودرجة الحرارة. وسوف نفهم كيف يستخدم الكيميائيون المعلومات الخاصة بمعدل التفاعل لاقتراح آلية أو مسار التفاعل، وبذلك يستطيعون التحكم في التفاعلات المعروفة ويتنبأون بتفاعلات جديدة.

سرعة التفاعل:

تختلف سرعة حدوث التفاعلات الكيميائية بدرجة كبيرة.. فبعض التفاعلات؛ مثل الاتحاد الانفجاري للصوديوم مع البروم، تحدث في لحظة، وأخرى مثل صدأ الحديد تحدث ببطء يصعب إدراكه. ولوصف معدل حدوث التفاعل كمياً، يجب أن نحدد سرعة تغير تركيز المتفاعل أو الناتج في وحدة الزمن:

السرعة = التغير في التركيز / تغير الزمن

من أمثلة التفاعلات التي درست بالتفصيل؛ التحلل الحراري لخماسي أكسيد ثنائي النتروجين الغازي (N_2O_5) ليعطي غاز ثاني أكسيد النتروجين بني اللون (NO_2)، والأكسجين (O_2):



التركيزات تتغير بدلالة الزمن، لذا فسرعة التفاعل يمكن تحديدها بقياس الزيادة في الضغط (لأن جزيئين غازيين تحولوا إلى ٥ جزيئات غازية)، كما يمكن مراقبة التغير في التركيز بقياس شدة اللون البني الخاص بـ NO_2 . تحدد سرعة التفاعل إذاً، إما بالزيادة في تركيز الناتج في وحدة الزمن، وإما بالتناقص في تركيز المتفاعل في وحدة الزمن.

لنبدأ بدراسة تكوين المنتج:

في عملية تحلل N_2O_5 ، تقاس سرعة تكوين O_2 بالمعادلة:

$$\text{Rate} = \Delta[O_2] / \Delta t$$

وهي تساوي = تركيز O_2 عند زمن t_2 - تركيز O_2 عند زمن t_1 / ($t_2 - t_1$)

فمثلاً أثناء الفترة الزمنية ٣٠٠-٤٠٠ ثانية، يكون متوسط سرعة تكوين O_2 :

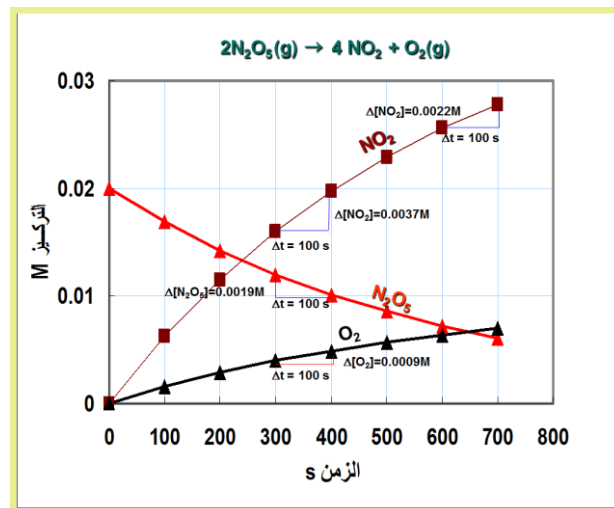
$$\text{Rate} = \Delta[O_2] / \Delta t$$

$$= 0.0049 \text{ M} - 0.0040 \text{ M} / (400 \text{ s} - 300 \text{ s})$$

$$= 9 \times 10^{-6} \text{ M/s}$$

وحدة سرعة التفاعل إذاً هي (M/s) أو مكافئها mol/(L.s).

وهذا التحديد لسرعة التفاعل بدلالة التركيز (مول/ لتر) بدلا من كمية المادة (عدد المولات) مقصود لأنه ينبغي أن تكون السرعة مستقلة عن المقياس النسبي للتفاعل؛ فعند تحلل ضعف كمية N_2O_5 في إناء بحجم مضاعف يتكون ضعف عدد المولات من O_2 في الثانية، ولكن عدد مولات O_2 (في اللتر) الذي يتكون في الثانية لا يتغير. برسم نتائج تعيين تركيزات المتفاعل والناتجين عند فترات زمنية مختلفة نحصل على ٣ منحنيات كما في الشكل:



بالنظر إلى الفترة الزمنية ٣٠٠-٤٠٠ ثانية على منحنى O_2 يمكن الحصول على $\Delta[O_2]$ ، Δt . ميل الضلع الثالث في المثلث (الوتر) هو $\Delta[O_2]/\Delta t$ ، وهو متوسط سرعة تكوين O_2 عند هذه الفترة الزمنية. كلما زاد انحدار ميل الوتر كلما زادت سرعة التفاعل.

وبالنظر إلى المثلث الخاص بـ NO_2 ؛ متوسط سرعة تكوين NO_2 أثناء الفترة الزمنية ٣٠٠-٤٠٠ ثانية هو $3.7 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ حيث يبلغ أربعة أضعاف سرعة تكوين O_2 ، ليتفق مع النسبة ١:٤ لمعاملات O_2 ، NO_2 بمعادلة التفاعل.

سرعة تكوين NO_2 =

$$\Delta[NO_2]/\Delta t = (0.0197\text{M} - 0.0160\text{M})/(400\text{s} - 300\text{s}) = 3.7 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

مع تكون O_2 ، NO_2 يختفي N_2O_5 ؛ ونتيجة لذلك فإن $\Delta[N_2O_5]/\Delta t$ تكون سالبة، وتتفق مع الميل السالب لوتر المثلث الخاص بـ N_2O_5 . ونظرا لأن سرعة التفاعل كمية موجبة، فيجب دائما إدخال إشارة سالبة عند حساب سرعة اختفاء المتفاعل. فمثلا أثناء الفترة الزمنية ٣٠٠-٤٠٠ ثانية، المعدل المتوسط لتحلل N_2O_5 هو:

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -\Delta[N_2O_5]/\Delta t \\ &= -(0.0101\text{M}-0.0120\text{M})/(400\text{s}-300\text{s}) \\ &= 1.9 \times 10^{-5} \text{ M/s} \end{aligned}$$

ومن المهم تحديد المتفاعل أو الناتج عند قياس سرعة التفاعل لأنها تعتمد على المعاملات بالمعادلة الموزونة. فبالنسبة لتحلل N_2O_5 ، تتكون ٤ مولات من NO_2 ، ويختفي ٢ مول من N_2O_5 لكل مول يتكون من O_2 . لذا فسرعة تكوين O_2 هي $1/4$ سرعة تكوين NO_2 ، $1/2$ سرعة تحلل N_2O_5 :

$$\text{معدل تكوين } O_2 = 1/4 \text{ معدل تكوين } NO_2 = 1/2 \text{ معدل تحلل } N_2O_5$$

$$\Delta[O_2]/\Delta t = 1/4 (\Delta[NO_2]/\Delta t) = -1/2 (\Delta[N_2O_5]/\Delta t)$$

والأمر الهام أيضا؛ تحديد الوقت عند قياس سرعة التفاعل، لأن السرعة تتغير مع تقدم سير التفاعل. فمثلا المعدل المتوسط لتكوين NO_2 هو $(3.7 \times 10^{-5} \text{ M/s})$ خلال الفترة الزمنية ٣٠٠-٤٠٠ ث، ولكنه يكون أقل بكثير أثناء الفترة ٦٠٠-٧٠٠ ث؛ فأتساءل الفترة الأخيرة:

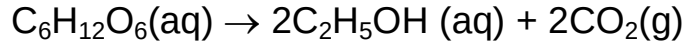
$$\Delta[NO_2]/\Delta t = 0.0022 \text{ M}/100\text{s} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

عادة تتناقص سرعة التفاعل كلما قلت المتفاعلات في مخلوط التفاعل.

وغالبا ما يحتاج الكيميائيون إلى معرفة سرعة التفاعل عند وقت محدد t بدلا من متوسط السرعة خلال فترة زمنية Δt . فمثلا، ما هو معدل تكوين NO_2 عند الزمن $t = 350 \text{ s}$ ؟ إذا قمنا بإجراء القياسات عند فترات زمنية أقصر فأقصر: المثلث الخاص بـ $\Delta[NO_2]$ ، Δt سوف ينكمش إلى نقطة، وسوف يقترب ميل وتر المثلث من ميل مماس المنحنى. ويسمى ميل المماس الخاص بمنحنى (التركيز-الزمن) عند زمن t السرعة اللحظية للتفاعل عند هذا الزمن. وتسمى السرعة اللحظية عند بداية التفاعل ($t=0$) السرعة الابتدائية.

مثال (١):

في التفاعل:



(أ) كيف تتناسب سرعة تكوين الإيثانول مع سرعة استهلاك الجلوكوز؟

(ب) اكتب هذه العلاقة بدلالة $\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/\Delta t$ و $\Delta[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]/\Delta t$

الحل:

(أ) طبقا لمعادلة التفاعل؛ ٢ مول من الإيثانول تنتج من كل مول جلوكوز، لذا فسرعة تكوين الإيثانول تبلغ ضعف سرعة استهلاك الجلوكوز.

$$\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/\Delta t = -2 \Delta[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]/\Delta t \quad (\text{ب})$$

قوانين السرعة، ورتبة التفاعل:

لاحظنا أن سرعة تحلل N_2O_5 تعتمد على تركيزها، فتقل السرعة كلما تناقص التركيز. وعموماً، فإن سرعة التفاعل الكيميائي تعتمد على تركيزات بعض المتفاعلات على الأقل؛ ولنأخذ التفاعل العام:



حيث A، B متفاعلات؛ a، b معاملان حسابيان لمعادلة التفاعل. إن اعتماد معدل التفاعل على تركيز كل متفاعل يعطى بمعادلة تسمى قانون السرعة، ويكتب عادة كالآتي:

$$\text{Rate} = -\Delta[\text{A}]/\Delta t = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

حيث k هي ثابت التناسب، ويسمى ثابت السرعة. وقد تم التعبير عن سرعة اختفاء A، ولكن يمكن بالطريقة نفسها كتابته كمعدل (سرعة) اختفاء أي متفاعل (وليكن $-\Delta[\text{B}]/\Delta t$)، أو معدل تكوين أي ناتج. والأسين m، n يوضحان إلى أي مدى المعدل حساس للتغير في [A]، [B]؛ وليس لهما علاقة بالمعاملين a، b في المعادلة الموزونة. وهذه الأسس يمكن أن تكون أعدادا موجبة، سالبة، صفر، أو حتى كسورا.

الأس ١ يعني أن المعدل يعتمد خطياً على تركيز المتفاعل المقابل؛ فمثلاً لو أن $m = 1$ ، [A] ضوعفت؛ تتضاعف السرعة. و لو أن $m = 2$ ، [A] ضوعفت؛ فإن $[\text{A}]^2$ تتضاعف ٤ مرات. عندما تكون $m = 0$ فإن السرعة لا تعتمد على تركيز [A]. وعندما تكون m سالبة؛ فإن السرعة تتناقص مع زيادة [A]، فإذا كانت m = -1، وضوعفت [A] فإن $[\text{A}]^{-1}$ تتناصف؛ وتتناقص السرعة بمعدل ٢.

إن قيمتي الأسين m، n تحددان رتبة التفاعل بالنسبة لـ A، B بالترتيب؛ وحاصل جمعهما n + m يحدد رتبة التفاعل الكلي:

$$\text{Rate} = k[\text{A}]^2[\text{B}]; m = 2, n = 1, m + n = 3$$

والتفاعل هنا من الرتبة الثانية للمتفاعل A، ومن الرتبة الأولى للمتفاعل B، ومن الرتبة الثالثة للتفاعل الكلي. وتحدد قيمة الأسس في قانون السرعة بالتجربة العملية، ولا يمكن الحصول عليها حسابيا من معادلة التفاعل. وفيما يلي المعادلات الكيميائية وقوانين السرعة (التي تم الحصول عليها تجريبيا) لبعض التفاعلات:

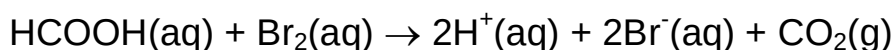
التفاعل	قانون السرعة
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{Rate} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$
$\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{Rate} = k[\text{Br}_2]$
$\text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 5\text{Br}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Rate} = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$	$\text{Rate} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	$\text{Rate} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$

كما يوضح الجدول؛ فيلاحظ أنه لا توجد علاقة بين المعاملات الحسابية بالمعادلة الموزونة والأسس بقانون السرعة. ففي التفاعل الأول مثلا معامل كل من المتفاعلين بالمعادلة هو ١، ولكن الأسس في قانون السرعة هما (١) لـ $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ، (صفر) لـ H_2O :

$$\text{Rate} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]^1[\text{H}_2\text{O}]^0 = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

مثال (٢):

في التفاعل:



$$\text{Rate} = k[\text{Br}_2]$$

ما هي رتبة التفاعل بالنسبة لكل من المتفاعلين؟، وما رتبة التفاعل الكلي؟

الحل:

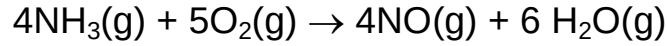
نظرا لأن HCOOH لا يظهر في قانون السرعة، فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز HCOOH ، والتفاعل رتبته صفر بالنسبة لـ HCOOH . ونظرا لأن الأس على $[\text{Br}_2]$ هو ١، فالتفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ Br_2 . إذاً فقانون السرعة هو:

$$\text{Rate} = k[\text{HCOOH}]^m[\text{Br}_2]^n = k[\text{HCOOH}]^0[\text{Br}_2]^1 \text{ or } \text{Rate} = k[\text{Br}_2]$$

∴ التفاعل عموما من الرتبة الأولى لأن مجموع الأسس = ١

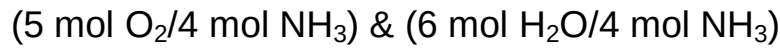
مثال (٣):

في التفاعل التالي، إذا افترضنا أنه عند لحظة معينة أثناء التفاعل؛ وُجد أن النشادر تتفاعل بسرعة 0.24 mol L⁻¹s⁻¹؛ ما هي سرعة تفاعل الأكسجين، وسرعة تكوين الماء؟:



الحل:

سرعة تفاعل النشادر = 0.24 mol NH₃/Ls ومن معاملات المعادلة يمكن الحصول على معاملات تحويل:



= سرعة استهلاك الأكسجين

$$-0.24 \text{ mol NH}_3/\text{Ls} \times (5 \text{ mol O}_2/4 \text{ mol NH}_3)$$

$$= -0.30 \text{ mol O}_2/\text{Ls}$$

= سرعة تكوين الماء

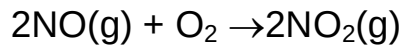
$$0.24 \text{ mol NH}_3/\text{Ls} \times (6 \text{ mol H}_2\text{O}/4 \text{ mol NH}_3)$$

$$= 0.36 \text{ mol H}_2\text{O} / \text{Ls}$$

الإشارة موجبة لأن تركيز الماء يتزايد.

تعيين قانون السرعة عمليا:

إن إحدى طرق تعيين قيم الأسس في قانون السرعة هي إجراء سلسلة من التجارب بحيث يتم قياس السرعة الابتدائية للتفاعل بدلالة المجموعات المختلفة من التركيزات الابتدائية. لנأخذ مثلا التأكسد الهوائي لأكسيد النيتريك:



التجربة	[NO] الابتدائي	[O ₂] الابتدائي	السرعة الابتدائية لتكوين NO ₂ (M/s)
١	0.015	0.015	0.048
٢	0.030	0.015	0.192
٣	0.015	0.030	0.096
٤	0.030	0.030	0.384

يلاحظ أن زوجين من التجارب تم تصميمهما لتعيين تأثير التركيز الابتدائي لكل متفاعل على المعدل الابتدائي للتغير. فمثلا في التجربتين الأولين ضوعف تركيز NO، من 0.015 M إلى 0.030 M مع تثبيت تركيز O₂. وقد تزايدت السرعة الابتدائية بمعامل ٤؛ من 0.048 M/s إلى 0.192 M/s، مما يبين أن السرعة تعتمد على تركيز NO مربعاً، [NO]². وعند تثبيت [NO] ومضاعفة [O₂]، (التجربتين ١، ٣)، ضوعفت السرعة الابتدائية من 0.048 M/s إلى 0.096 M/s، مبينا أن السرعة تعتمد على تركيز O₂ مرفوعاً للأس ١، [O₂]¹، لذا فقانون السرعة هو Rate = k[NO]²[O₂]

وطبقا لهذا القانون الذي يبين أن رتبة التفاعل الكلي ٣، فالمعدل الابتدائي يزيد بمعامل ٨ عند مضاعفة تركيزي NO، O₂ (التجربتين ١، ٤). في هذه الطريقة استخدمت السرعات الابتدائية بدلا من السرعات لمراحل متأخرة من التفاعل لتجنب التعقيدات من التفاعل العكسي: نواتج ← متفاعلات. وتتزايد سرعة التفاعل العكسي مع تزايد تركيز الناتج. إذا أصبحت السرعة العكسية مقارنة بالتفاعل الأمامي، فإن السرعة المقاسة للتفاعل سوف تعتمد على تركيزات كل من المتفاعلات والنواتج. في بداية التفاعل، تركيزات النواتج تكون صفرا، لذا فالنواتج لا يمكن أن تؤثر على السرعة المقاسة. وعندما نقيس السرعة الابتدائية، فنحن نقيس فقط سرعة التفاعل الأمامي.. لذا فالمتفاعلات فقط (والحفازات) هي التي تظهر في قانون السرعة.

وهناك طريقة أخرى لتعيين قانون السرعة؛ بقياس القيمة العددية لثابت السرعة k ، فكل تفاعل القيمة الخاصة به لثابت السرعة، والذي يعتمد على درجة الحرارة، ولا يعتمد على التركيز. فلتعيين k لتكوين NO₂ مثلا، يمكن استخدام البيانات الواردة في الجدول السابق لأي من التجارب الأربعة؛ وبحل قانون السرعة لـ k والتعويض في السرعة الابتدائية والتركيزات من التجربة الأولى، نحصل على:

$$\begin{aligned} K &= \text{Rate}/[\text{NO}_2]^2[\text{NO}] \\ &= 0.048 \text{ (M/s)}/(0.015 \text{ M})^2(0.015 \text{ M}) \\ &= 1.4 \times 10^4/(\text{M}^2.\text{s}) \end{aligned}$$

ولو حاولنا حساب k للتجارب ٢-٤، فسوف نحصل على القيمة نفسها. ويلاحظ أن وحدة k هي 1/(M².s) والتي تكافئ L²/(mol².s). ونظرا لأن السرعات تميز بوحدات M/s، لذا فوحدات k تعتمد على عدد حدود (terms) التركيز بقانون السرعة، وقيمة الأسس، وهذه وحدات بعض الحالات الشائعة:

قانون السرعة	رتبة التفاعل الكلي	وحدات k
Rate = $k[A]$	أولى	1/s or (s ⁻¹)
Rate = $k[A][B]$	ثانية	1/(M.s)
Rate = $k[A][B]^2$	ثالثة	1/(M ² .s)

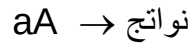
مثال (٤):

ما هي سرعة تحلل N₂O₅ عند ٥٥ °م عندما يكون تركيزه 0.030M، علما بأن ثابت السرعة هو 1.7 x 10⁻³ s⁻¹؟
الحل:

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]/\Delta t \\ &= k[\text{N}_2\text{O}_5] \\ &= (1.7 \times 10^{-3}/\text{s})(0.030 \text{ M}) = 5.1 \times 10^{-5} \text{ M/s} \end{aligned}$$

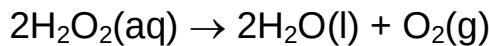
قانون السرعة المُكامل لتفاعل الرتبة الأولى:

كيف تتغير تركيزات المتفاعلات والنواتج مع الزمن؟؛ مثلاً، من الأمور الهامة معرفة معدل استهلاك طبقة الأوزون بالجو، ولكننا أيضاً يجب أن نعرف كم سيكون تركيز الأوزون بعد ٥٠ سنة، وما الزمن اللازم لانخفاض التركيز بنسبة ١٠% مثلاً؟. لنضرب مثلاً بتفاعل عام بسيط من الرتبة الأولى:



$$\text{Rate} = - \Delta[A] / \Delta t = k[A]$$

وكمثال لهذا النوع من التفاعل؛ تحلل فوق أكسيد الهيدروجين في محلول قاعدي:



بتحويل قانون السرعة إلى الشكل المُكامل:

$$\ln ([A]_t/[A]_0) = -kt \quad \text{or} \quad \log ([A]_t/[A]_0) = -kt/2.303$$

$$\ln x = 2.303 (\log x)$$

حيث $[A]_0$ تشير إلى تركيز A عند الزمن الابتدائي (يعتبر $t=0$)، $[A]_t$ تركيز A عند أي زمن t . النسبة $([A]_t/[A]_0)$ هي الكسر من A الذي يتبقى عند زمن t . لذلك فقانون السرعة المُكامل هو عبارة عن معادلة (تركيز- زمن) تمكننا من حساب تركيز A عند أي زمن t ، أو الكسر من A الذي يتبقى عند أي زمن. كذلك يمكننا هذا القانون من حساب الزمن اللازم لانخفاض التركيز الابتدائي لـ A لأي قيمة معينة أو أي كسر محدد. ونظراً لأن $\log ([A]_t/[A]_0) = \log [A]_t - \log [A]_0$:

$$\log [A]_t = -kt/2.303 + \log [A]_0$$

هذه المعادلة هي معادلة خط مستقيم (مثل $y = mx + b$):

$$\log [A]_t = (-k/2.303) t + \log [A]_0$$

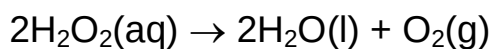
فإذا رسمنا $\log [A]$ مقابل الزمن، نحصل على خط مستقيم ميله $(-k/2.303)$ ، ونقطة تقاطعه $\log [A]_0$. أما قيمة ثابت السرعة فيمكن حسابها بسهولة من ميل الخط المستقيم:

$$k = -2.303 \times (\text{slope})$$

ويلاحظ أن الحصول على خط مستقيم هنا يتحقق فقط إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى.

مثال (٥):

تحلل H_2O_2 في محلول NaOH مخفف، يوصف بالمعادلة:



التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ H_2O_2 ، وثابت السرعة عند 20°C هو $1.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ؛ فإذا كان التركيز الابتدائي لـ H_2O_2 هو 0.30 M : (أ) فما هو تركيز H_2O_2 بعد ٤ ساعات؟. (ب) وما الزمن اللازم لانخفاض تركيز H_2O_2 إلى 0.12 M ؟. (ج) وما الزمن اللازم لتحلل ٩٠% من H_2O_2 ؟

الحل:

(أ) نظرا لأن التفاعل له قانون سرعة من الرتبة الأولى،

$$\Delta [H_2O_2] / \Delta t = k[H_2O_2]$$

يمكن استخدام معادلة (التركيز - الزمن) المقابلة، الخاصة بتفاعل الرتبة الأولى:

$$\log [H_2O_2]_t / [H_2O_2]_o = -kt / 2.303$$

ونظرا لأن k تحسب بوحدة s^{-1} ، لذا يجب أولا تحويل الزمن من ساعات إلى ثوان:

$$t = (4.00h)(60min/h)(60s/min) = 14400 \text{ s}$$

$$\log [H_2O_2]_t / [H_2O_2]_o = [-(1.8 \times 10^{-5} s^{-1})(1.44 \times 10^4 \text{ s})] / 2.303 = -0.112$$

بحساب اللوغاريتم المضاد لطرفي المعادلة:

$$[H_2O_2]_t / 0.30 \text{ M} = 10^{-0.112} = 0.773$$

$$[H_2O_2]_t = (0.773)(0.30 \text{ M}) = 0.23 \text{ M}$$

(ب) أولا نحل معادلة (التركيز - الزمن) بالنسبة للزمن:

$$t = (-0.303/k) \log ([H_2O_2]_t / [H_2O_2]_o)$$

$$= (-0.303 / 1.8 \times 10^{-5} s^{-1}) \log (0.12 \text{ M} / 0.30 \text{ M})$$

$$= (-0.303 / 1.8 \times 10^{-5} s^{-1}) (-0.398) = 5.1 \times 10^4 \text{ s}$$

∴ تركيز H_2O_2 يصل إلى 0.12M عند زمن $5.1 \times 10^4 \text{ s}$ (١٤ ساعة).

(ج) عند تحلل ٩٠% من H_2O_2 ، يتبقى ١٠%

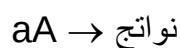
$$(-2.303 / 1.8 \times 10^{-5} s^{-1}) \log 0.10 = (-2.303 / 1.8 \times 10^{-5} s^{-1}) (-0.10)$$

$$= 1.3 \times 10^5 \text{ s} = 36 \text{ h}$$

عمر النصف لتفاعل الرتبة الأولى:

عمر النصف للتفاعل ($t_{1/2}$)؛ هو الزمن اللازم لانخفاض تركيز المتفاعل إلى نصف قيمته الابتدائية. لنأخذ

تفاعل الرتبة الأولى:



$$\log ([A]_t / [A]_o) = -kt / 2.303 \text{ or } \ln ([A]_t / [A]_o) = -kt$$

عندما تكون $t = 1/2$ ؛ فالجزء من A الذي يتبقى $[A]_t / [A]_o$ سوف يكون $1/2$

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

$$t_{1/2} = (-\ln 1/2) / k = (\ln 2) / k = 0.693 / k$$

من الواضح أن عمر النصف لتفاعل الدرجة الأولى ثابت لأنه يعتمد فقط على ثابت السرعة وليس على تركيز المتفاعل. وهذه ملاحظة ذات قيمة لأن التفاعلات دون الرتبة الأولى لها فترات (عمر نصف) تعتمد على التركيز. تستخدم فترات "عمر النصف" على نطاق واسع في دراسة معدلات انحلال النظائر المشعة.

تفاعلات الرتبة الثانية:

لو أن التفاعل (نواتج $aA \rightarrow$) من الرتبة الثانية، فإن قانون السرعة يكون:

$$\text{Rate} = - \Delta[A] / \Delta t = k[A]^2$$

ومن أمثلة هذا التفاعل التحلل الحراري لثاني أكسيد النيتروجين لتكوين O_2 ، NO :



باستخدام التفاضل يمكن تحويل قانون السرعة إلى قانون السرعة المكامل:

$$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$$

وهو يمكننا من حساب تركيز A عند أي زمن t إذا كان التركيز الابتدائي $[A]_0$ معلوماً. وهذا القانون هو أيضاً معادلة خط مستقيم، وبرسم $1/[A]$ مقابل الزمن نحصل على خط مستقيم إذا كان التفاعل من الرتبة الثانية. وميل الخط المستقيم هو k ، ونقطة تقاطعه هي $1/[A]_0$. لذا يمكننا (بإجراء هذا الرسم) اختبار ما إذا كان التفاعل من الرتبة الثانية، ويمكن تعيين قيمة ثابت السرعة.

ويمكن الحصول على معادلة لحساب $t_{1/2}$ لتفاعل من الرتبة الثانية باعتبار أن $[A]_t = [A]_0/2$ ، $t = t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = 1/k[A]_0$$

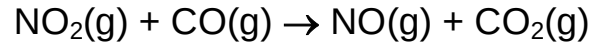
على عكس تفاعل الرتبة الأولى، فالزمن اللازم لانخفاض التركيز إلى نصف قيمته الأولى يعتمد على كل من ثابت السرعة والتركيز الابتدائي. لذا فقيمة $t_{1/2}$ تزيد مع تقدم التفاعل لأن قيمة $[A]_0$ في بداية كل "عمر نصف" هي أصغر بمعامل ٢. نتيجة لذلك فكل فترة "عمر نصف" لتفاعلات الرتبة الثانية تبلغ ضعف سابقتها. وفيما يلي بعض الفروق الهامة بين تفاعلات الرتبة الأولى والرتبة الثانية من النوع (نواتج $aA \rightarrow$):

البيان	رتبة أولى	رتبة ثانية
قانون السرعة	$-\Delta[A] / \Delta t = k[A]$	$-\Delta[A] / \Delta t = k[A]^2$
معادلة التركيز- الزمن	$\log [A]_t = -kt/2.303 + \log [A]_0$	$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$
رسم الخط المستقيم	t مقابل $\log [A]$	t مقابل $1/[A]$
تعيين قيمة k	$k = -2.303$ (الميل)	$k =$ الميل
عمر النصف	$t_{1/2} = 0.693/k$	$t_{1/2} = 1/k[A]_0$

آليات التفاعل:

رأينا أن سرعة التفاعل تعتمد على كل من تركيزات المتفاعلات وقيمة ثابت السرعة. وهناك مسألة أخرى لا تقل أهمية وهي آلية التفاعل: ويقصد بها تتابع خطوات التفاعل التي توضح المسار من المتفاعلات إلى النواتج. وتشمل خطوات التفاعل تفسير و/أو إنشاء الروابط الكيميائية. ويحتاج الكيميائيون إلى معرفة تتابع حدوث خطوات التفاعل المختلفة: ليستطيعوا التحكم في التفاعلات المعروفة.. وتوقع حدوث تفاعلات جديدة. تسمى الخطوة المنفردة في آلية التفاعل (التفاعل الأولي أو الخطوة الأولية).

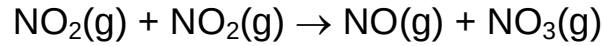
ما هو الفرق بين التفاعل الأولي والتفاعل الكلي؟. لنأخذ التفاعل التالي كمثال:



تفاعل كلي

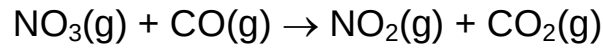
الدلائل التجريبية تقترح أن هذا التفاعل يحدث بآلية من خطوتين:

الخطوة الأولى:



تفاعل أولي

الخطوة الثانية:



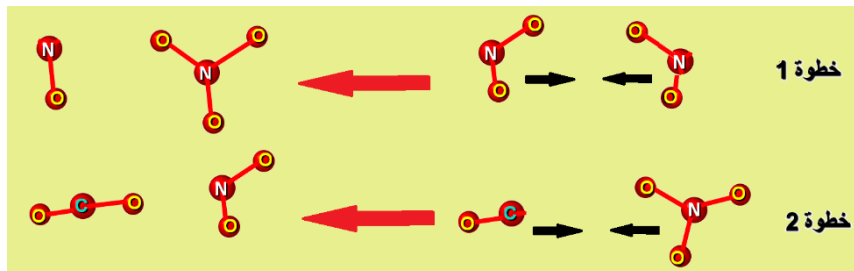
تفاعل أولي

في الخطوة الأولية الأولى:

يتصادم جزيئين من NO_2 بطاقة كافية لكسر رابطة N-O واحدة وتكوين أخرى. والنتيجة هي نقل ذرة O من جزيء NO_2 إلى الآخر.

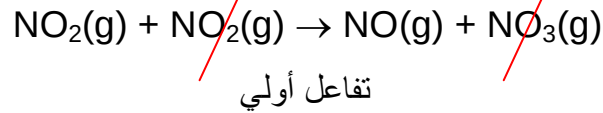
وفي الخطوة الثانية:

يتصادم جزيء NO_3 المتكون في الخطوة الأولى مع جزيء CO. وينتج عن انتقال ذرة O من NO_3 إلى CO تكوين جزيء NO_2 وجزيء CO_2 .

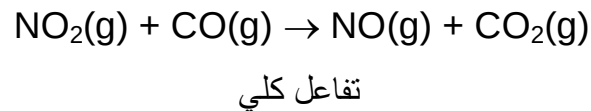
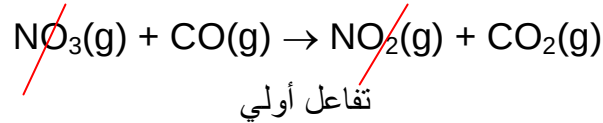


إن المعادلة الكيميائية الخاصة بالتفاعل الأولي هي وصف لحدث جزيئي فردي، حيث تصف سلوك الجزيئات على المستوى الفردي. أما المعادلة الكيميائية الموزونة (الخاصة بالتفاعل الكلي) فلا تعطي معلومات عن كيفية حدوث التفاعل، وتقتصر على الحساب الكيميائي للتفاعل. وبالطبع فإن الخطوات الأولية يتم جمعها للوصول إلى التفاعل الكلي:

➤ الخطوة الأولى:

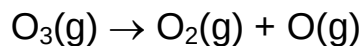


➤ الخطوة الثانية:

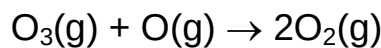


إن الشق الذي يتكون في إحدى خطوات التفاعل الأولي ويستهلك في الخطوات اللاحقة، مثل (NO₃) في المثال السابق؛ يسمى وسيط التفاعل، ولا يظهر في التفاعل الكلي. وتقسم التفاعلات الأولية على أساس عدد الجزيئات (أو الذرات) في جانب المتفاعلات بالمعادلة الأولية:

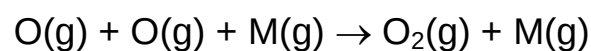
- التفاعل أحادي الجزيء؛ وهو تفاعل أولي يتضمن متفاعلا من جزيء مفرد، مثل التحلل أحادي الجزيء للأوزون في طبقات الجو العليا:



- التفاعل ثنائي الجزيء؛ وهو تفاعل أولي ينتج من التصادم النشط بين جزيئين متفاعلين، مثل تفاعل جزيء الأوزون مع ذرة أكسجين لتكوين جزيئين من الأكسجين:

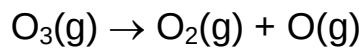


إن كلا من التفاعلات أحادية الجزيء والتفاعلات ثنائية الجزيء شائعة، أما التفاعلات ثلاثية الجزيء (التي تشمل ٣ جزيئات أو ذرات)، فهي نادرة؛ إذ أن تصادم ٣ أجسام هو أقل احتمالية من تصادم جسمين. والحقيقة أن هناك بعض التفاعلات التي تتطلب تصادم ٣ أجسام؛ اتحاد ذرتين لتكوين جزيء ثنائي الذرة. فمثلا تتحد ذرات الأكسجين في طبقات الجو العليا نتيجة لتصادم يشمل جزيئا ثالثا M:



في الغلاف الجوي؛ M هي غالبا N_2 ، ولكنها مبدئياً يمكن أن تكون أي ذرة أو جزيء. ودور M هو حمل الطاقة التي تنطلق نتيجة تكوّن رابطة O-O. وإذا لم تكن M منهمكة في التصادم، فإن ذرتي الأكسجين سوف ترتدان مرفوضتين من بعضهما، ولا يحدث تفاعل.

لقد سبق توضيح أن قانون السرعة للتفاعل الكيميائي الكلي يحدد تجريبياً، وأنه لا يمكن اشتقاقه من معاملات المعادلة الكيميائية الموزونة. وعلى النقيض، فإن قانون السرعة للتفاعل الأولي يأتي مباشرة من الجزيئية الخاصة به. وتركيز كل متفاعل بالتفاعل الأولي يظهر في قانون السرعة بأسٍ يساوي المعامل الموجود بالمعادلة. لنأخذ مثلاً التحلل أحادي الجزيء للأوزون:



عدد مولات O_3 في اللتر التي تتحلل في وحدة الزمن تتناسب مباشرة مع التركيز الجزيئي (المولاري) لـ O_3 :

$$\text{Rate} = - \Delta[O_3] / \Delta t = k[O_3]$$

وعموماً، فسرعة التفاعل أحادي الجزيء هي من الرتبة الأولى بالنسبة لتركيز الجزيء المتفاعل. أما بالنسبة للتفاعل ثنائي الجزيء من النوع (نواتج $A + B \rightarrow$)؛ فإن سرعة التفاعل تعتمد على مدى تكرار التصادمات بين جزيئات A، B. ويتناسب تكرار التصادمات AB التي تشمل أي جزيء A، مع التركيز الجزيئي لـ B. ويتناسب تكرار التصادمات AB الإجمالي؛ الذي يشمل كل جزيئات A، مع التركيز الجزيئي لـ A مضروباً في التركيز الجزيئي لـ B. لذلك فالتفاعل يتفق مع قانون السرعة لتفاعلات الرتبة الثانية:

$$\text{Rate} = - \Delta[A] / \Delta t = - \Delta[B] / \Delta t = k[A][B]$$

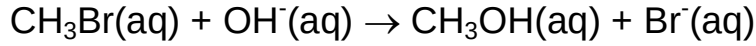
وبالمثل، فإن التفاعل ثنائي الجزيء من النوع (نواتج $A + A \rightarrow$) أو (نواتج $2A \rightarrow$) له قانون سرعة من الرتبة الثانية:

$$\text{Rate} = - \Delta[A] / \Delta t = k[A][A] = k[A]^2$$

قوانين السرعة لتفاعلات أولية:

التفاعل الأولي	الجزيئية	قانون السرعة
نواتج $A \rightarrow$	أحادي الجزيء	$\text{Rate} = k[A]$
نواتج $A + A \rightarrow$ (نواتج $2A \rightarrow$)	ثنائي الجزيء	$\text{Rate} = k[A]^2$
نواتج $A + B \rightarrow$	ثنائي الجزيء	$\text{Rate} = k[A][B]$
نواتج $A + A + B \rightarrow$ (نواتج $2A + B \rightarrow$)	ثلاثي الجزيء	$\text{Rate} = k[A]^2[B]$
نواتج $A + B + C \rightarrow$	ثلاثي الجزيء	$\text{Rate} = k[A][B][C]$

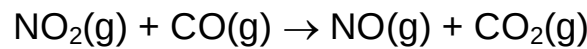
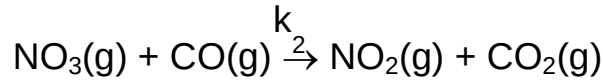
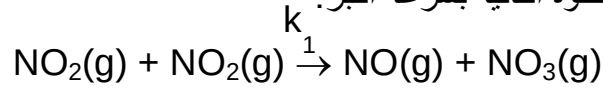
يعتمد قانون السرعة المعين تجريبياً لتفاعل كلي على آلية التفاعل، أي على تتابع الخطوات الأولية ومعدلاتها النسبية. وبالطبع فلو أن التفاعل الكلي يحدث في خطوة أولية واحدة، فإن قانون السرعة التجريبي سوف يكون مثل قانون السرعة للتفاعل الأولي. كمثال على ذلك؛ تحويل البروموميثان إلى ميثانول في محلول قلوي:



هذا التفاعل ثنائي الجزيء يحدث في خطوة واحدة، وقانون السرعة التجريبي هو:

$$\text{Rate} = - \Delta[\text{CH}_3\text{Br}]/\Delta t = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

عندما يحدث التفاعل الكلي في خطوتين أوليتين أو أكثر، فإن إحدى الخطوات تكون غالباً أبطأ بكثير من الخطوات الأخرى. وتسمى الخطوة الأبطأ في آلية التفاعل (الخطوة المحددة للسرعة) لأنها تكون مثل عنق الزجاجة؛ تحدّد من السرعة التي تتحول بها المتفاعلات إلى نواتج. والتفاعل الكلي لا يحدث بسرعة أكبر من الخطوة المحددة للسرعة. في تفاعل NO_2 مع CO مثلاً؛ الخطوة الأولى في آلية التفاعل هي الأبطأ، وهي المحددة للسرعة؛ و تحدث الخطوة الثانية بسرعة أكبر:



k_1 ، k_2 هما ثابتي السرعة للتفاعلين الأوليين. تحدد سرعة التفاعل الكلي بسرعة التفاعل الأول؛ الخطوة الأبطأ.

في الخطوة الثانية، يتفاعل الوسيط غير المستقر (NO_3) بمجرد تكوينه في الخطوة الأولى. ونظراً لأن قانون السرعة للتفاعل الكلي يعتمد على آلية التفاعل، لذا فإن قانون السرعة يمكن أن يزودنا بمفتاح هام للآلية، والآلية المقبولة لها معيارين:

(١) الخطوات الأولية يجب أن تجمع لإعطاء التفاعل الكلي.

(٢) الآلية يجب أن تكون متوافقة مع قانون السرعة المعين للتفاعل الكلي.

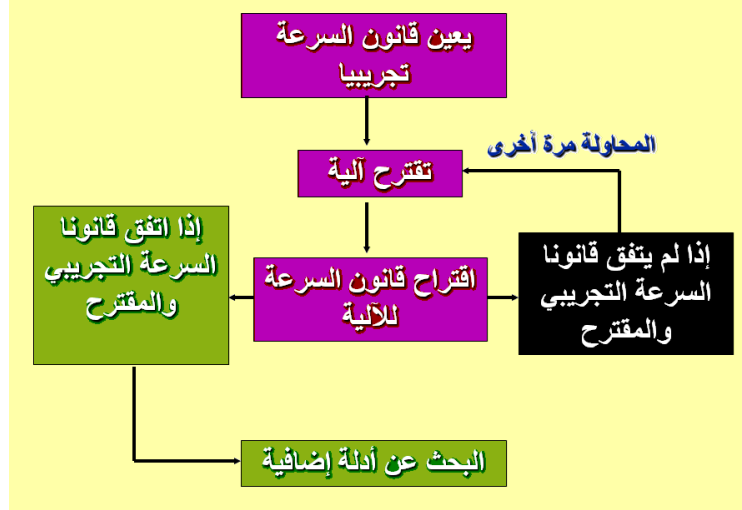
فمثلاً في تفاعل NO_2 ، CO ؛ قانون السرعة المعين هو:

$$\text{Rate} = - \Delta[\text{NO}_2]/\Delta t = k[\text{NO}_2]^2$$

إن قانون السرعة المتوقع بالآلية المقترحة هو قانون السرعة للخطوة المحددة للسرعة، حيث k_1 هي ثابت السرعة لهذه الخطوة. ونلاحظ أن قانون السرعة المتوقع يأتي مباشرة من الجزيئية الخاصة بالخطوة المحددة للسرعة. ونظراً لأن قانوني السرعة المتوقع والمعين لهما نفس الصيغة (رتبة ثانية بالنسبة لـ $[\text{NO}_2]$)، لذا فالآلية المقترحة تتفق مع قانون السرعة التجريبي. وثابت السرعة المعين k هو نفسه مثل k_1 ؛ ثابت السرعة للخطوة الأولية الأولى.

الطريقة التي يستخدمها الكيميائيون لبناء آلية التفاعل تسير بهذه الخطوات:

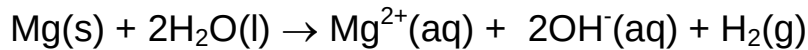
- يعين قانون السرعة تجريبيا
- تقترح سلسلة من الخطوات التجريبية
- يخضع قانون السرعة المتوقع، طبقا للآلية المقترحة، للاختبار
- وإذا لم يتفق قانونا السرعة (المعين، والمتوقع)، تستبعد هذه الآلية وتقترح أخرى بدلا منها. وإذا اتفقا فإن الآلية المقترحة تكون مسارا مقبولا للتفاعل (رغم أنه ليس من الضروري أن تكون صحيحة).



تتدعم آلية تفاعل كثيرا إذا ما كان ممكنا فصل وسيط التفاعل، أو تعيينه إذا كان غير مستقر (مثل NO_3). ومن السهل إثبات بطلان آلية.. ولكن ليس ممكنا إثبات صحة آلية بصفة نهائية لأنه يمكن أن توجد مسارات تفاعلات بديلة عديدة يمكن أن تتفق مع الحقائق التجريبية.

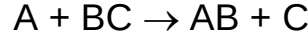
سرعات التفاعل والحرارة:

الخبرة العملية تدل على أن سرعات التفاعلات الكيميائية تزداد بزيادة درجة الحرارة. فأنواع الوقود المختلفة مثل الغاز والزيت والفحم تكون خاملة نسبيا عند درجة حرارة الغرفة، ولكنها تحترق بسرعة عند درجات الحرارة المرتفعة. والأطعمة تبقى على حالها إذا ما خزنت في مجمد، ولكنها تفسد بسرعة في درجة حرارة الغرفة. وفلز المغنسيوم خامل في الماء البارد، ولكنه يتفاعل مع الماء الساخن:

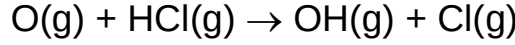


سرعة التفاعل تتضاعف تقريبا عند ارتفاع درجة الحرارة ١٠ درجات مئوية. لكي نفهم لماذا تعتمد سرعات التفاعل على درجة الحرارة، لابد أن نفهم كيف تحدث التفاعلات. طبقا لنموذج نظرية التصادم، فالتفاعل ثنائي الجزيء يحدث عندما يلتقي جزيئين متفاعلين يملكان الاتجاه المناسب والطاقة الكافية للتصادم.

لنأخذ أحد أبسط التفاعلات الممكنة:



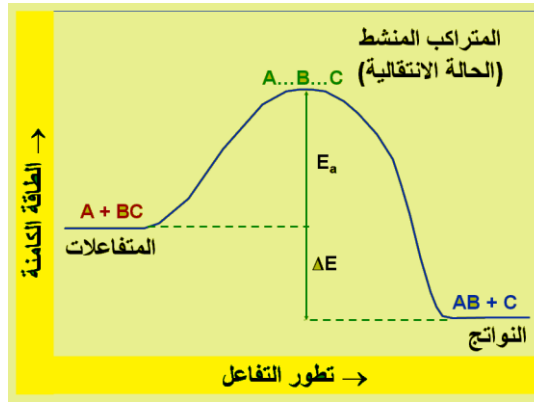
مثل تفاعل ذرة الأكسجين مع غاز HCl :



لو أن التفاعل يحدث في خطوة واحدة: فإن التوزيع الإلكتروني للأنوية الثلاثة يجب أن يتغير أثناء التصادم، بحيث تنشأ رابطة جديدة A-B في نفس الوقت الذي تنكسر فيه الرابطة القديمة B-C. وفيما بين مرحلتين التفاعل والناتج تمر الأنوية بترتيب تكون فيه الذرات الثلاثة في حالة ارتباط ضعيف:



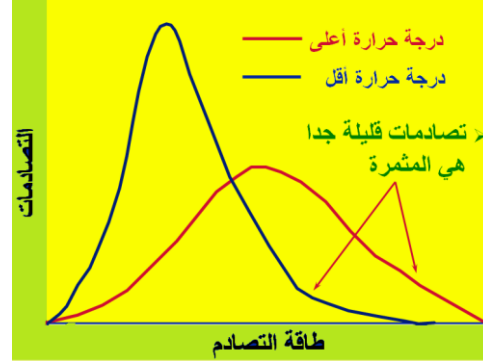
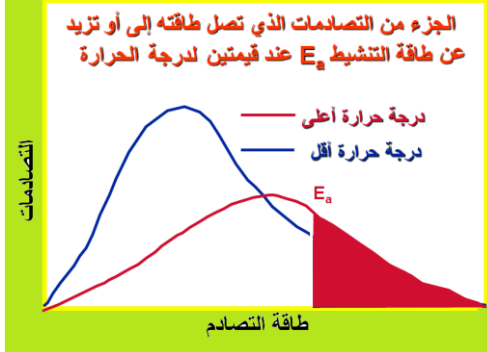
إذا كانت A، BC لهما أفلاك ممتلئة بالإلكترونات، فإنهما سوف يتنافران. ولتحقيق الترتيب A...B...C فإن الذرات تحتاج إلى طاقة للتغلب على هذا التنافر. وتأتي هذه الطاقة من الطاقة الحركية للجسيمات المتصادمة، وتتحول إلى طاقة كامنة في A...B...C. وفي الحقيقة فإن A...B...C تمتلك طاقة كامنة أعلى من كل من المتفاعلين أو الناتجين. لذا فإن هناك عائق (حاجز) من الطاقة الكامنة يجب التغلب عليه (تسلقه) قبل أن يتمكن المتفاعلات من التحول إلى الناتجين، كما يتضح من الرسم.



ويسمى ارتفاع هذا العائق طاقة التنشيط E_a . وتسمى حالة المادة الوسطية عند قمة الطاقة الكامنة الحالة الانتقالية أو المتراكب المنشط. وتأتي الطاقة اللازمة لتسلك هضبة الطاقة الكامنة من الطاقة الحركية للجزيئات المتصادمة. فإذا كانت طاقة التصادم أقل من E_a فإن جزيئات المتفاعلين لن تستطيع التغلب على الحاجز، وترتد مرفوضة. وإذا كانت طاقة التصادم أكبر من E_a فإن المتفاعلين يمكنهما تسلك الحاجز والتحول إلى الناتجين.

الدليل التجريبي على فكرة حاجز طاقة التنشيط يأتي من مقارنة سرعات التصادم وسرعات التفاعل. بالنسبة لغاز عند درجة حرارة الغرفة (٢٩٨ ك)، ١ ضغط جوي: يؤدي كل جزيء 10^{-9} تصادم في الثانية (أو تصادم واحد كل 10^{-9} ثانية). لذلك؛ فلو أن كل تصادم ينتج عنه تفاعل، فإن كل تفاعل لطور غازي سوف يكتمل في حوالي 10^{-9} ثانية. ولكن التفاعلات التي نعرفها غالباً ما تصل أعمار النصف الخاصة بها إلى

دقائق أو ساعات. لذا فمن الواضح أن جزءا بالغ الضلالة من التصادمات هو فقط الذي يؤدي إلى تفاعل. والخلاصة هي أن تصادمات قليلة جدا هي المثمرة لأن القليل جدا يحدث بطاقة تصادم كبيرة تصل إلى طاقة التنشيط.



عندما تكون E_a كبيرة مقارنة بـ RT ، هذا الجزء f (fraction) يمكن تقديره بالمعادلة:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

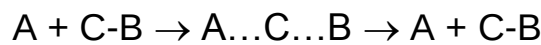
حيث e هي أساس اللوغاريتم الطبيعي، T درجة الحرارة المطلقة بالكلفن. ويلاحظ أن f عدد صغير جدا، فمثلا التفاعل الذي له طاقة تنشيط 70 ك ج/مول، قيمة f له عند 298 ك تبلغ 10^{-14} . لذا فإن 7 تصادمات فقط في كل 100 ترليون هي التي تمتلك طاقة كافية لتحويل المتفاعلات إلى نواتج.

مع زيادة درجة الحرارة، يزيد عرض منحنى توزيع طاقات التصادم، ويزاح إلى طاقات أعلى (الشكل) مما يزيد الجزء من التصادمات الذي يؤدي إلى نواتج. فمثلا عند 308 ك؛ القيمة المحسوبة لـ f لتفاعل طاقة تنشيطه ($E_a = 75\text{kJ/mol}$) تبلغ (2×10^{-13}) . لذا فإن زيادة درجة الحرارة بـ 10 ك فقط تؤدي إلى زيادة قيمة f بمعامل 3 .

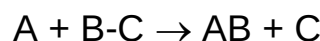
نظرية التصادم إذا تفسر اعتماد سرعات التفاعل على درجة الحرارة، وتشرح أيضا لماذا تقل سرعات التفاعل بكثير عن سرعات التصادم. والجزء من التصادمات الذي يؤدي إلى نواتج يمكن أن يختزل بسبب متطلبات توجيه الجسيمات. فحتى لو تصادمت المتفاعلات بطاقة كافية، فهي لن تتفاعل إلا إذا كان اتجاه الشركاء صحيحا لتكوين الحالة الانتقالية. فمثلا تصادم A مع النهاية C من جزيء BC لا يمكن أن ينتج عنه تكوين AB :



فجزيئات المتفاعلات سوف تتصادم ثم تنفصل دون تفاعل:



يسمى الجزء من التصادمات الذي يمتلك التوجيه المناسب لتحويل المتفاعلات إلى نواتج "عامل التجسيم" p (steric factor). فالتفاعل:



قيمة p يتوقع أن تكون (0.5) لأن A لها تقريبا ٥٠:٥٠ احتمالية تصادم مع النهايتين B ، C في الجزيء BC (بافتراض أن B ، C لهما أحجام وخواص إلكترونية متشابهة). وبالنسبة للتفاعلات التي بها جزيئات معقدة، p تكون أقل من (0.5) .

ما علاقة الوسيطين p ، f بقانون السرعة؟

نظرا لأن التصادمات ثنائية الجزيء بين أي جزيئين (A ، B) تحدث بسرعة تتناسب مع تركيزهما، فيمكن أن نكتب سرعة التصادم:

$$\text{Collision rate} = Z[A][B]$$

حيث Z ثابت يرتبط بمعدل التواتر frequency (تكرار التصادم)، ويعبر عنه بوحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثانية ($M^{-1}s^{-1}$).

إن سرعة التفاعل تكون أقل من سرعة التصادم بمعامل $(f \times p)$ ؛ لأن جزءا فقط من الجزيئات المتصادمة يمتلك التوجيه الصحيح والحد الأدنى من الطاقة اللازمة للتفاعل:

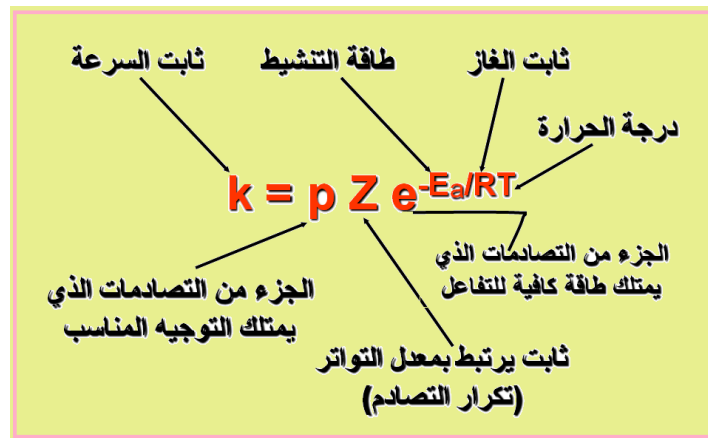
$$\text{Reaction rate (سرعة التفاعل)} = p \times f \times \text{collision rate (سرعة التصادم)}$$

$$= pfZ[A][B]$$

$$\therefore \text{Reaction rate (سرعة التفاعل)} = k[A][B]$$

لذا فتأثير السرعة المتوقع بنظرية التصادم هو:

$$k = pfZ \quad \text{or} \quad k = pZe^{-E_a/RT}$$



هذه الصيغة تسمى معادلة أرهينيوس:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

حيث $(A = pZ)$ ، وتسمى عامل التواتر (تكرار التصادم).

استخدام معادلة أرهينيوس:

هذه المعادلة مفيدة جدا لأنها تمكننا من تعيين طاقة التنشيط E_a لتفاعل ما، إذا ما عرفت قيم ثابت السرعة عند درجات حرارة مختلفة:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

$$\log k = \log A - E_a/2.303RT$$

وهذه المعادلة يمكن إعادة ترتيبها لتصبح معادلة خط مستقيم ($y = mx + b$).

$$\log k = (- E_a/2.303R)(1/T) + \log A$$

فبرسم ($\log k$) مقابل ($1/T$) نحصل على خط مستقيم؛ ميله ($- E_a/2.303R$)، ونقطة تقاطعه $\log A$ ؛ ويمكن بالتالي الحصول على E_a :

$$E_a = -2.303R \times (\text{الميل})$$

وهناك صيغة أخرى يمكن اشتقاقها من معادلة أرهينيوس، وتمكننا من حساب طاقة التنشيط من ثابتي السرعة عند درجتى حرارة فقط. فعند درجة حرارة T_1 :

$$\log k_1 = (- E_a/2.303R)(1/T_1) + \log A$$

وعند درجة حرارة T_2 :

$$\log k_2 = (- E_a/2.303R)(1/T_2) + \log A$$

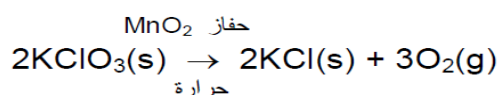
وبطرح المعادلة الأولى من الثانية:

$$\log (k_2/k_1) = (- E_a/2.303R)(1/T_2 - 1/T_1)$$

هذه المعادلة يمكن استخدامها لحساب E_a من ثابتي السرعة k_1 ، k_2 عند درجتى حرارة T_1 ، T_2 .

الحفز:

سرعة التفاعل لا تتأثر فقط بتركيزات المتفاعلات ودرجة الحرارة، ولكن أيضا بوجود عوامل حفّازة. العامل الحفّاز هو مادة تساعد على زيادة سرعة التفاعل دون أن تُستهلك هي في التفاعل. ومن العوامل الحفّازة؛ ثاني أكسيد المنجنيز الذي يسرع التحلل الحراري لكبريتات البوتاسيوم:

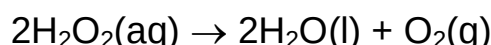


في غياب الحفاز، تتحلل KClO_3 ببطء شديد، حتى لو سخنت بشدة، ولكن عند خلطها بكمية ضئيلة من MnO_2 قبل التسخين، فإن الأكسجين يتصاعد بسرعة. ويمكن استرداد MnO_2 دون أن يتغير بعد اكتمال التفاعل. وللحفّازات أهمية كبيرة في كل من الصناعات الكيميائية، والكائنات الحية. فتقريبا؛ كل العمليات الصناعية لتصنيع الكيماويات الأساسية تستخدم الحفّازات لدعم تكوين النواتج وتقليل درجات الحرارة، وبالتالي خفض نفقات الطاقة.

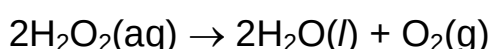
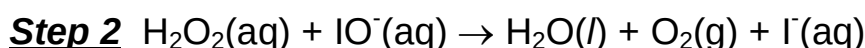
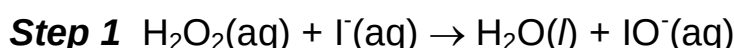
في الكيمياء البيئية؛ الحفازات- مثل أكسيد النيتريك (NO)- تلعب دورا في تكوين ملوثات الهواء. بينما حفازات أخرى مثل البلاتين (بالمحولات الحفزية بالسيارات) تعتبر من الأسلحة القوية في معركة التحكم في تلوث الهواء. وفي الكائنات الحية، تحفّز التفاعلات الكيميائية بجزئيات كبيرة هي الإنزيمات، التي تسهّل تفاعلات معينة ذات أهمية بيولوجية كبيرة.

كيف يعمل الحفاز؟

الحفاز يسرّع معدل التفاعل، بتهيئة آلية جديدة وأكثر كفاءة لتحويل المتفاعلات إلى نواتج. لنأخذ تحلل فوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي قاعدي:



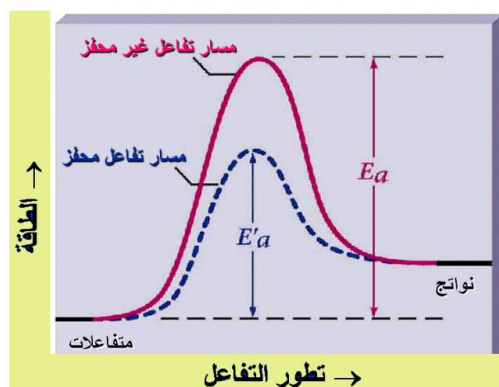
على الرغم من أن H_2O_2 غير مستقر بالنسبة للماء والأكسجين، فهو يتحلل ببطء شديد عند درجة حرارة الغرفة لأن التفاعل له طاقة تنشيط عالية (76 kJ/mol). وفي وجود أيون اليوديد؛ التفاعل يكون أسرع بقدر كبير، لأنه يسير بمسار مختلف، أقل طاقة:



H_2O_2 يؤكسد الحفاز I^- إلى أيون الهيبوأويديت (IO^-)، ثم يختزل الوسيط (IO^-) ويعيده إلى I^- . ويلاحظ أن الحفاز لا يظهر في معادلة التفاعل الكلي لأنه استهلك في الخطوة الأولى ثم أعيد توليده في الخطوة الثانية، ولكنه منهمك في التفاعل بعمق، كما يتضح من وجود I^- في قانون السرعة المعين:

$$\text{Rate} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

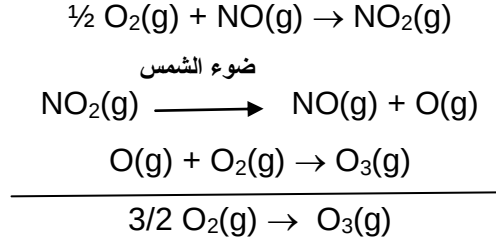
وينسق قانون السرعة مع تفاعل H_2O_2 ، I^- كخطوة محددة للسرعة. وعموما فالمسار المحفّز لتفاعل ما،



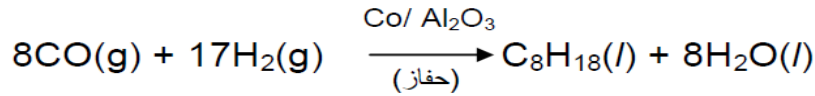
يعطي معدلا أسرع من المسار غير المحفز لأنه يمتلك إما عامل تواتر (A) أكبر، وإما طاقة تنشيط (E_a) أصغر في معادلة أرهينيوس. ونظرا لأن ثابت السرعة أكثر حساسية لقيمة E_a ، فالحفاز عادة يعمل بتهيئة مسار تفاعل بطاقة تنشيط أقل. فمثلا في عملية تحلل فوق أكسيد الهيدروجين؛ الحفز بـ I^- يقلل E_a للتفاعل الكلي بقيمة (19 kJ/mol).

الحفازات المتجانسة وغير المتجانسة:

تقسم الحفازات إلى متجانسة وغير متجانسة. الحفاز المتجانس هو ذلك الذي يتواجد في الطور نفسه الذي تتواجد فيه المتفاعلات. فمثلا (I^-) حفاز متجانس لتحلل فوق أكسيد الهيدروجين المائي لأن كلاهما يتواجدان في نفس الطور المائي. وفي الغلاف الجوي، أكسيد النيتريك حفاز متجانس في الطور الغازي لعملية تحويل الأوكسجين إلى أوزون:



الحفاز غير المتجانس هو ذلك الذي يتواجد في طور مختلف عن طور المتفاعلات. وعادة ما يكون هذا الحفاز صلبا، والمتفاعلات إما غازات وإما سوائل. فمثلا في عملية تحضير الجازولين الصنعي، تستخدم جسيمات قليلة من فلز (مثل الحديد أو الكوبلت) مطلي بالألمينا Al_2O_3 لحفز تحويل CO الغازي، والهيدروجين إلى هيدروكربونات مثل الأوكتان (C_8H_{18}):



آلية الحفز غير المتجانس تكون غالبا معقدة، وغير مفهومة جيدا. إلا أن الخطوات الهامة تشمل:

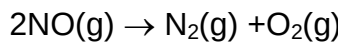
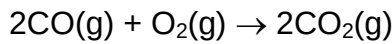
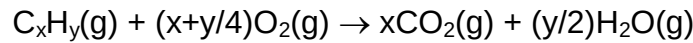
(١) ادمصاص (امتزاز) المتفاعلات على سطح الحفاز

(٢) تحويل المتفاعلات إلى نواتج على السطح

(٣) لفظ (desorption) النواتج من على السطح

ويعتقد أن خطوة الادمصاص تشمل ترابطا كيميائيا بين المتفاعلات وذرات الفلز النشطة على السطح، مع تكسير مصاحب (أو على الأقل إضعاف) للروابط بالمتفاعلات.

إن معظم الحفازات المستخدمة في العمليات الصناعية الكيميائية هي من النوع غير المتجانس، بسبب سهولة فصلها من النواتج. وهناك تطبيق آخر هام للحفازات غير المتجانسة في المحولات الحفزية بالسيارات. هذه المحولات تساعد على تحويل الملوثات إلى ثاني أكسيد كربون، وماء، وبنترجين، وأكسجين:



من الحفازات المستخدمة في هذه التفاعلات ما يعرف بالفلزات النبيلة (Pd، Pt)، وأكاسيد العناصر الانتقالية (CuO ، Cr_2O_3 ، V_2O_5). ونظرا لأن سطح الحفاز يصير غير فعال بادمصاص الرصاص؛ لذا فالسيارات المزودة بالمحولات الحفزية يجب أن تستخدم وقودا خاليا من الرصاص.

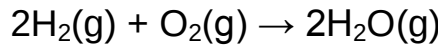
11

الباب الحادي عشر

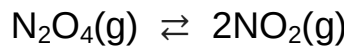
الاتزان الكيميائي

Chemical equilibrium

في الأبواب السابقة؛ اعتبرنا عموماً أن التفاعلات الكيميائية تنتج عن تحول كامل للمتفاعلات إلى نواتج.. فمثلاً، الكميات الناتجة عن الحساب الكيميائي لغازي الهيدروجين H_2 ، والأكسجين O_2 تتفاعل لتعطي بخار الماء بكميات متبقية من O_2 ، H_2 يمكن إهمالها. أما التفاعل العكسي (تحلل بخار الماء إلى غازي O_2 ، H_2) فلا يحدث بقدر ذا قيمة؛ عند درجات الحرارة العادية، لذا فنحن نقول أن التفاعل الأمامي ليس عكوسياً:



وعلى النقيض من تفاعل O_2 ، H_2 ؛ هناك تفاعلات كيميائية أخرى عديدة لا تحول المتفاعلات بالكامل إلى نواتج، فمثلاً عندما يتحلل غاز رابع أكسيد ثنائي النتروجين (N_2O_4) إلى غاز NO_2 ، يتناقص تركيز الأول ويزيد تركيز الثاني بمضي الوقت حتى الوصول إلى الاتزان عند قيم ثابتة تدوم إلى وقت غير محدود. هذه الحالة تسمى حالة (اتزان كيميائي)، ويسمى خليط المتفاعلات والنواتج في حالة الاتزان (خليط الاتزان):



وفي هذا الباب.. سوف نناقش عدداً من الأسئلة الهامة عن تركيب خليط الاتزان:

➤ ما هي العلاقة بين تركيزات المتفاعلات والنواتج في خليط الاتزان؟

➤ كيف نعين تركيزات الاتزان من التركيزات الأولية؟

➤ ما هي العوامل التي يمكن استثمارها لتغيير تركيب خليط الاتزان؟

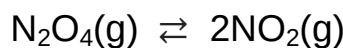
والسؤال الأخير بصفة خاصة هام عند اختيار الظروف اللازمة لتخليق الكيماويات الصناعية.

حالة الاتزان:

هناك نوعان من الاتزان؛ الاتزان المتجانس، حيث كل المتفاعلات والنواتج تنتمي إلى الطور نفسه (عادة غازي أو محلول)، والاتزان غير المتجانس حيث تكون المتفاعلات والنواتج موجودة في أكثر من طور.

الاتزان المتجانس:

لننظر بدقة إلى تفاعل تحلل N_2O_4 إلى NO_2 . هذا التفاعل يقال له تفاعل عكسي لأن جزيئات الناتج يمكن أن تتحد لتكوين جزيئات المتفاعل، لذا نكتب المعادلة بسهمين متعاكسين:

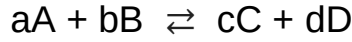


بني بلا لون

وسواء بدأنا بـ N_2O_4 أو بـ NO_2 ، ومع مرور الوقت؛ فإن تركيز المتفاعل يتناقص، ويزداد تركيز الناتج؛ حتى يحدث الاتزان عند قيم اتزان ثابتة. والمقدار $([NO_2]/[N_2O_4])$ له قيمة ثابتة (حوالي $4.64 \times 10^{-3} M$).

ثابت الاتزان k_c :

لنأخذ التفاعل العكسي العام التالي:



بناء على دراسات تجريبية؛ اقترحها كيميائيان نرويجيان عام ١٨٦٤، تبين أن هناك علاقة بين التركيزات في خليط الاتزان تحكمها المعادلة:

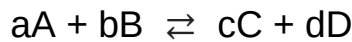
$$k_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

وهي معادلة الاتزان، حيث k_c ثابت الاتزان، وتشير c إلى التركيز (concentration). ويسمى الطرف الأيمن للمعادلة (صياغة ثابت الاتزان). وتعرف معادلة الاتزان أيضا بـ (قانون فعل الكتلة)، ذلك لأن التركيز كان يعرف سابقا بالكتلة الفعالة. وتجدر الإشارة إلى أن ثابت الاتزان - عند درجة حرارة معينة - له دائما نفس القيمة؛ لذا فمعادلة الاتزان لعملية تحلل N_2O_4 هي:

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

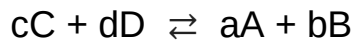
تعتمد وحدات k_c على معادلة الاتزان الخاصة بالتفاعل، وهي للتفاعل السابق $(M = M^2/M)$. إلا أنه من المؤلف حذف الوحدات عند حساب قيم ثوابت الاتزان. وتعتمد ثوابت الاتزان على درجة الحرارة، لذا ينبغي ذكر درجة الحرارة عند ذكر قيمة k_c . فمثلا قيمة k_c لتحلل N_2O_4 تزيد من (4.64×10^{-3}) عند $25^\circ C$ إلى (1.53) عند $127^\circ C$.

ويعتمد شكل (صياغة ثابت الاتزان) والقيمة العددية لثابت الاتزان على شكل المعادلة الكيميائية الموزونة. لنعود إلى المعادلة العامة:



$$k_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

إذا كتبنا المعادلة الكيميائية في الاتجاه العكسي فإن صياغة ثابت الاتزان الجديدة سوف تكون مقلوب الصياغة الأصلية، وثابت الاتزان الجديد (k_c') سوف يكون مقلوب ثابت الاتزان الأصلي (k_c):

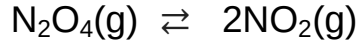


$$k_c' = [A]^a [B]^b / [C]^c [D]^d = 1 / k_c$$

نظرا لأن k_c ، k_c' لهما قيمتين عدديتين مختلفتين، فيتبغى تحديد شكل المعادلة الكيميائية الموزونة عند ذكر قيمة ثابت الاتزان.

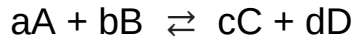
ثابت الاتزان k_p :

نظرا لسهولة قياس ضغط الغاز، فغالبا ما تكتب معادلات الاتزان، لتفاعلات الطور الغازي، باستخدام الضغوط الجزئية بدلا من التركيزات الجزئية. فعلى سبيل المثال؛ يمكن كتابة معادلة تحلل N_2O_4 كالآتي:



$$k_p = (P_{NO_2})^2 / P_{N_2O_4}$$

حيث $P_{N_2O_4}$ ، P_{NO_2} هما الضغط الجزئي لكل من الناتج والمتفاعل (بالضغط الجوي)، عند الاتزان. والوحدة في هذا التفاعل هي $atm^2/atm = atm$ ، ولكن مثل k_c ، فمن المألوف حذف الوحدة. ويلاحظ أن k_p ، k_c لهما نفس الصيغة عدا أن الأولى تحتوي على تركيزات والثانية على ضغوط جزئية. الثابتان k_p ، k_c للتفاعل العام للطور الغازي:



يرتبطان ببساطة؛ لأن ضغط كل مكّون في خليط لغازات مثالية يتناسب طرديا مع تركيزه الجزئي. فمثلا للمكّون A:

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = (n_A/V) RT = [A] RT$$

وبالمثل:

$$P_B = [B] RT$$

$$P_C = [C] RT$$

$$P_D = [D] RT$$

لذا فمعادلة الاتزان لـ k_p تعطى بالعلاقة:

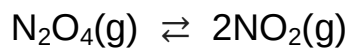
$$\begin{aligned} k_p &= (P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b \\ &= ([C] RT)^c ([D] RT)^d / ([A] RT)^a ([B] RT)^b \\ &= ([C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b) \times (RT)^{(c+d)-(a+b)} \end{aligned}$$

وبالتعويض عن قيمة k_c ؛ يمكن ربط k_p ، k_c بعلاقة واحدة:

$$k_p = k_c (RT)^{\Delta n}$$

حيث R هي ثابت الغاز، T هي درجة الحرارة المطلقة بالكلفن.

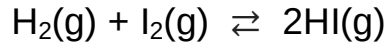
لنأخذ تفاعل تحلل ١ مول من N_2O_4 ؛ لينتج ٢ مول من NO_2 :



$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$k_p = k_c RT$$

ولتفاعل ١ مول من الهيدروجين مع ١ مول من اليود لتكوين ٢ مول من HI:



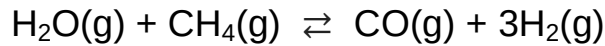
$$\Delta n = 2 - (1+1) = 0$$

$$k_p = k_c$$

وعموما فإن k_p تساوي k_c فقط إذا كان نفس عدد مولات الغاز يظهر في طرفي المعادلة.

مثال (١):

للتفاعل:



(أ) إذا كانت ($k_c = 3.8 \times 10^{-3}$) عند (1000K)؛ ما قيمة k_p عند نفس درجة الحرارة؟

(ب) إذا كانت ($k_p = 6.1 \times 10^4$) عند (1125°C)، فما قيمة k_c عند نفس درجة الحرارة؟

الحل:

(أ)

$$\Delta n = (1+3) - (1+1) = 2$$

$$\therefore k_p = k_c (RT)^{\Delta n} = k_c (RT)^2$$

$$= (3.8 \times 10^{-3}) [(0.08206)(1000)]^2 = 26$$

(ب)

$$k_p = k_c (RT)^2$$

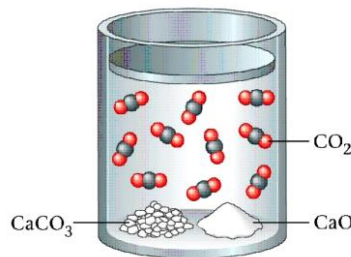
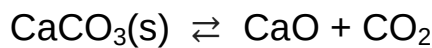
$$k_c = k_p / (RT)^2$$

$$= 6.1 \times 10^4 / [(0.08206)(1125 + 273)]^2 = 4.6$$

اللاتزان غير المتجانس:

كما أسلفنا؛ اللاتزان غير المتجانس هو ذلك الذي تكون فيه التفاعلات والنواتج موجودة في أكثر من طور.

لنأخذ مثلا التحلل الحراري لكاربونات الكالسيوم، وهو تفاعل يستخدم في صناعة الأسمنت:



عند إجراء التفاعل في حاوية مغلقة، فإن ثلاثة أطوار تكون موجودة في حالة اتزان: كربونات كالسيوم (صلب)، أكسيد كالسيوم (صلب)، ثاني أكسيد كربون (غازي). فإذا كتبنا معادلة الاتزان المعتادة لهذا التفاعل لتشمل كل المتفاعلات والنواتج، تكون كالآتي:

$$k_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

ولكن نظرا لأن CaO ، $CaCO_3$ جامدين، "فتركيزهما" الجزيئي (المولاري) ثابت، ويمكن حسابه من الكثافة والكتلة الجزيئية:

$$[CaO] = (3.25g/cm^3)(1mol/56.1g)(1000cm^3/L) = 57.9 mol/L$$

$$[CaCO_3] = (2.71g/cm^3)(1mol/100.1g)(1000cm^3/L) = 27.1 mol/L$$

وعلى وجه العموم؛ فتركيز أي مادة صلبة نقية لا يعتمد على كمية المادة، لأن تركيزها هو نسبة كميتها (بالمول) إلى حجمها (باللتر). فمثلا إذا ضاعفنا كمية $CaCO_3$ ، فإن حجمها أيضا سيتضاعف بالطبع؛ ولكن النسبة بين الاثنين (أي التركيز) تبقى ثابتة.

بإعادة ترتيب معادلة الاتزان لتحلل $CaCO_3$ لربط الثوابت $[CaO]$ ، $[CaCO_3]$ ، " k_c " نحصل على:

$$k_c \times ([CaCO_3]/[CaO]) = k_c = [CO_2]$$

حيث يكون ثابت الاتزان الجديد هو:

$$k_c = [CO_2]$$

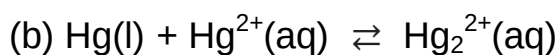
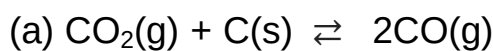
أما معادلة الاتزان بدلالة الضغط فهي ($k_p = P_{CO_2}$)

$$k_c = [CO_2], \quad k_p = P_{CO_2}$$

وكقاعدة عامة فإن معادلة الاتزان لا تشتمل على تركيزات الجوامد النقية والسوائل النقية، بل تتضمن فقط تركيزات الغازات، وتركيزات المواد المذابة في السوائل، لأنها هي التي يمكن أن تتغير. ولبناء اتزان بين $CaCO_3$ الصلب، CaO الصلب، CO_2 الغازي؛ فإن المكونات الثلاثة يجب أن تكون موجودة. ويلاحظ من ($k_c = [CO_2]$, $k_p = P_{CO_2}$) أن تركيز CO_2 وضغطه عند الاتزان ثابتين، أي كانت كمية CaO الصلب، $CaCO_3$ الصلب. وبالطبع فإن تغير درجة الحرارة سوف يؤدي إلى تغير تركيز وضغط CO_2 لأن قيمتي k_p ، k_c تعتمدان على درجة الحرارة.

مثال (٢):

ما هي معادلة الاتزان لكل من التفاعلين التاليين؟:



الحل:

(أ) نظرا لأن الكربون C مادة صلبة نقية، فتركيزها الجزيئي ثابت، ولا يُضمن في ثابت الاتزان:

$$\therefore k_c = [\text{CO}]/[\text{CO}_2]$$

ونظرا لأن CO، CO₂ غازين، لذا يمكن كتابة معادلة الاتزان باستخدام قيمتي الضغط الجزئي لهما:

$$k_p = (P_{\text{CO}})^2/P_{\text{CO}_2}$$

والعلاقة بين k_c ، k_p هي

$$k_p = k_c(RT)^{\Delta n}, \Delta n = 2-1 = 1$$

(ب) تركيزا أيونا الزئبق (I)، والزئبق (II) يظهران في معادلة الاتزان، ولكن تركيز فلز الزئبق يحذف لأنه سائل نقي وتركيزه ثابت.

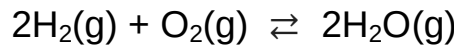
$$\therefore k_c = [\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]$$

استخدام ثابت الاتزان:

إن معرفة قيم ثابت الاتزان لتفاعل كيميائي لها أهمية كبيرة من عدة وجوه. فهي مثلا تفيد في تقدير مدى التفاعل، والتنبؤ باتجاه التفاعل، وحساب التركيزات عند الاتزان من أية تركيزات أولية؛ لننظر في كل حالة:

تقدير مدى التفاعل:

القيمة العددية لثابت الاتزان لتفاعل ما توضح إلى أي مدى تتحول المتفاعلات إلى نواتج، أي أنه يقيس إلى أي مدى يتقدم التفاعل قبل الوصول إلى حالة الاتزان. لنأخذ مثلا تفاعل الهيدروجين H₂ مع الأكسجين O₂ الذي له ثابت اتزان كبير جدا ($k_c = 2.4 \times 10^{47}$, at 500K):



$$k_c = [\text{H}_2\text{O}]^2/[\text{H}_2]^2[\text{O}_2] = 2.4 \times 10^{47}, \text{ at } 500\text{K}$$

ونظرا لأن النواتج تظهر بالبسط، والمتفاعلات بالمقام؛ فالقيمة العالية جدا لـ k_c تعني أن نسبة اتزان النواتج إلى المتفاعلات كبيرة جدا، أي أن التفاعل يتقدم غالبا إلى الاكتمال. فمثلا إذا سمح للكميات المحسوبة كيميائيا من H₂، O₂ بالتفاعل وكان ([H₂O] = 1.0M) عند الاتزان، فإن تركيزي H₂، O₂ المتبقيان عند الاتزان يكونا صغيرين، لدرجة إمكانية إهمالهما:

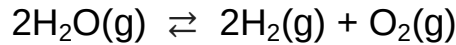
$$[\text{O}_2] = 1 \times 10^{-16}\text{M}, [\text{H}_2] = 2 \times 10^{-16}\text{M}$$

وعلى النقيض، لو أن التفاعل له k_c صغيرة جدا؛ فإن نسبة اتزان النواتج إلى المتفاعلات تكون صغيرة جدا، ويتقدم التفاعل بصعوبة بالغة قبل الوصول إلى حالة الاتزان. فمثلا، التفاعل العكسي لـ H₂، O₂ يعطي خليط الاتزان نفسه مثل التفاعل الأمامي:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1.0\text{M}, [\text{O}_2] = 1 \times 10^{-16}\text{M}, [\text{H}_2] = 2 \times 10^{-16}\text{M}$$

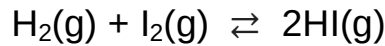
إلا أن التفاعل العكسي لا يحدث إلى أي مدى معقول لأن ثابت الاتزان له صغير جدا:

$$k_c' = 1/k_c = 1/(2.4 \times 10^{47}) = 4.1 \times 10^{-48}$$



$$k_c' = [\text{H}_2]^2[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}]^2 = 4.1 \times 10^{-48} \text{ at } 500\text{K}$$

إذا كان التفاعل له قيمة متوسطة لـ k_c (10^{-3} - 10^3)، فإن هناك تركيزات معقولة لكل من المتفاعلات والنواتج تكون موجودة في خليط الاتزان. لنأخذ تفاعل الهيدروجين مع اليود ($k_c = 57.0$ at 700K):



$$k_c = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2] = 57.0 \text{ at } 700\text{K}$$

فلو أن تركيز الاتزان لكل من H_2 ، I_2 هو (0.010M)، فإن تركيز HI عند الاتزان هو:

$$[\text{HI}]^2 = k_c [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$[\text{HI}] = \sqrt{k_c [\text{H}_2][\text{I}_2]} = \sqrt{(57.0)(0.010)(0.010)} = 0.057 \text{ M}$$

لذا فإن تركيزات المتفاعلات والنواتج لها قيمة مُدْرَكَة (يمكن إدراكها).

لنأخذ تحلل (N_2O_4) إلى (NO_2) كمثال آخر لتفاعل بقيمة متوسطة لـ k_c ($k_c = 4.64 \times 10^{-3}$ at 25°C)؛ وبناء على ذلك فمخاليط الاتزان تحتوي على تركيزات معقولة لكل من NO_2 ، N_2O_4 . ونستطيع أن نضع التعميم التالي فيما يخص تركيب مخاليط الاتزان:

(١) إذا كانت ($k_c > 10^3$)، فإن النواتج تفوق المتفاعلات، إذا كانت k_c كبيرة جدا فإن التفاعل يتقدم غالبا إلى الاكتمال.

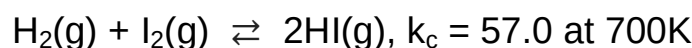
(٢) إذا كانت ($k_c < 10^{-3}$)، فإن المتفاعلات تفوق النواتج، إذا كانت k_c صغيرة جدا فإن التفاعل يتقدم بصعوبة مطلقة.

(٣) إذا كانت k_c في المدى ($10^{-3} - 10^3$)، فإن تركيزات معقولة من كل من المتفاعلات والنواتج تكون موجودة.



التنبؤ باتجاه التفاعل:

هل يمكن التنبؤ باتجاه التفاعل؟، لنأخذ مرة أخرى التفاعل الغازي للهيدروجين واليود:



ولنفترض أن لدينا خليطاً من H_2 ، I_2 ، HI عند 700K بتركيزات:

$$[H_2]_t = 0.10M, [I_2]_t = 0.20M \text{ \& } [HI]_t = 0.40M$$

t تعني أن التركيزات قيست عند زمن t ، وليس بالضرورة عند الاتزان.

إذا عوّضنا بهذه التركيزات في معادلة الاتزان نحصل على قيمة تسمى حاصل (quotient) التفاعل Q_c :

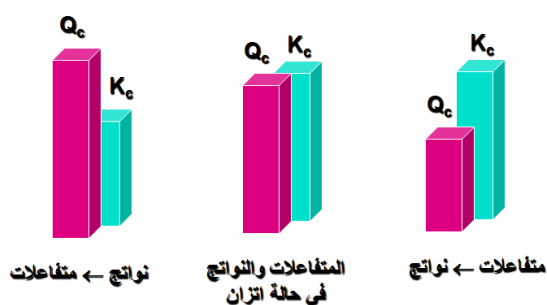
$$Q_c = \frac{[HI]_t^2}{[H_2]_t[I_2]_t} = \frac{(0.40)^2}{(0.10)(0.20)} = 8.0$$

ويعرف حاصل التفاعل Q_c بالطريقة نفسها مثل ثابت الاتزان عدا أن قيم التركيزات في Q_c ليس من الضروري أن تكون عند الاتزان. في تفاعل H_2 ، I_2 المذكور، القيمة العددية لـ Q_c (8.0) لا تساوي K_c (57.0)، مما يعني أن خليط التفاعل ليس عند حالة الاتزان، لأن التركيزات اختيرت عشوائياً. وبمرور الوقت وتقدم التفاعل، تتغير التركيزات وبالتالي قيمة Q_c في اتجاه K_c ؛ وبعد وقت كاف، نصل إلى حالة الاتزان وتتساوى القيمتين ($Q_c = K_c$).

إن فائدة حاصل التفاعل هي إمكانية التنبؤ باتجاه التفاعل بمقارنة قيمتي Q_c ، K_c . عندما تكون Q_c أقل من K_c ؛ فالحركة باتجاه الاتزان ترفع قيمة Q_c بتحويل متفاعلات إلى نواتج، مما يعني أن التفاعل يتقدم من اليسار إلى اليمين. وعندما تكون Q_c أكبر من K_c ؛ فالحركة باتجاه الاتزان تقلل قيمة Q_c بتحويل نواتج إلى متفاعلات، مما يعني أن التفاعل يتقدم من اليمين إلى اليسار.

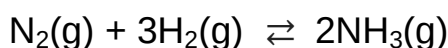
والخلاصة أنه للتنبؤ باتجاه أي تفاعل كيميائي، فإننا ببساطة نحسب قيمة Q_c من تركيزات المتفاعلات والنواتج، ثم نقارن قيمتي Q_c ، K_c لمعرفة اتجاه التفاعل، كالاتي:

- (١) إذا كانت ($Q_c < K_c$): التفاعل يسير من اليسار إلى اليمين.
- (٢) إذا كانت ($Q_c > K_c$): التفاعل يسير من اليمين إلى اليسار.
- (٣) إذا كانت ($Q_c = K_c$): مخلوط التفاعل في حالة اتزان، ولا يحدث تفاعل ذو عائد.



مثال (٣):

خليط يتكون من ٤,٢ مول N_2 ، ٢,٠ مول H_2 ، ١٠,٠ مول NH_3 وُضع في إناء تفاعل حجمه ٢٠,٠ لتراً عند ٥٠٠ ك. عند هذه القيمة لدرجة الحرارة، ثابت الاتزان للتفاعل:



هو 1.7×10^2 ؛ هل مخلوط التفاعل في حالة اتزان؟، وإذا لم يكن، فما هو اتجاه التفاعل؟

الحل:

نحسب أولا التركيزات الأولية بقسمة عدد مولات كل مادة على حجمها:

$$[N_2] = (4.2 \text{ mol})/(20.0\text{L}) = 0.21\text{M}$$

$$[H_2] = 0.10\text{M}, [NH_3] = 0.500\text{M} \quad \text{وبالمثل}$$

$$\begin{aligned} \therefore Q_c &= [NH_3]_t^2/[N_2]_t[H_2]_t^3 \\ &= (0.500)^2/(0.21)(0.10)^3 = 1.2 \times 10^3 \end{aligned}$$

نظرا لأن $Q_c \neq k_c$ ، فمخلوط التفاعل ليس في حالة اتزان. ونظرا لأن $Q_c > k_c$ فإن التفاعل سوف يتقدم من اليمين إلى اليسار مقللا تركيز NH_3 ، ويزيد تركيز H_2 ، N_2 حتى

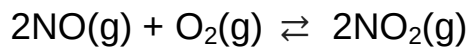
$$Q_c = k_c = 1.7 \times 10^2$$

حساب تركيزات الاتزان:

(أ) إذا كان معلوما (ثابت الاتزان، وكل تركيزات الاتزان عدا واحد)؛ فالتركيز المجهول يحسب مباشرة من معادلة الاتزان:

مثال (٤):

خليط اتزان غازي من NO ، NO_2 عند 500°C يحتوي على $(1.0 \times 10^{-3}\text{M } O_2)$ ، $(5.0 \times 10^{-2}\text{M } NO_2)$. عند هذه الدرجة (500°C)، ثابت الاتزان k_c للتفاعل التالي هو (6.9×10^5) ، ما تركيز NO ؟:

**الحل:**

$$k_c = [NO_2]^2/[NO]^2[O_2]$$

$$[NO] = \sqrt{\frac{[NO_2]^2}{[O_2]k_c}} = \sqrt{\frac{(5.0 \times 10^{-2})^2}{(1.0 \times 10^{-3})(6.9 \times 10^5)}} = \sqrt{3.6 \times 10^{-6}} = \pm 1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

∴ التركيز $(1.9 \times 10^{-3} \text{ M})$ لأنه يجب أن يكون قيمة موجبة.

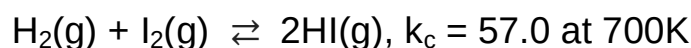
للتأكد من صحة الحل، نعوض في معادلة الاتزان:

$$\begin{aligned} k_c &= 6.9 \times 10^5 = [NO_2]^2/[NO]^2[O_2] \\ &= (5.0 \times 10^{-2})^2/(1.9 \times 10^{-3})^2(1.0 \times 10^{-3}) \\ &= 6.9 \times 10^5 \end{aligned}$$

(ب) في أغلب الأحوال تكون التركيزات الأولية معلومة، ولكن أي من تركيزات الاتزان لا يكون معروفا؛ وتحسب من التركيزات الأولية كما يتبين من خطوات المثال التالي:

مثال (٥):

في التفاعل الآتي؛ إذا تفاعل ١,٠ مول من H_2 مع ١,٠ مول من I_2 في إناء حجمه ١٠,٠ لترات عند ٧٠٠ ك؛ ما هو تركيز كل من H_2 ، I_2 ، HI عند الاتزان؟، وما هو تركيب خليط الاتزان بالمولات؟:

**الحل:**

التركيزات الأولية:

$$[H_2] = [I_2] = (1.00 \text{ mol})/(10.0L) = 0.100 \text{ M}$$

لنفترض أن تركيز H_2 الذي تفاعل (x mol/L). وطبقا لمعادلة التفاعل، فإن (x mol/L) من H_2 تفاعلت مع (x mol/L) من I_2 لتعطي (2x mol/L) من HI . هذا يختزل التركيزات الابتدائية لـ H_2 ، I_2 من (0.100 mol/L) إلى $\{(0.100 - x) \text{ mol/L}\}$ ، عند الاتزان.

$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
0.100		0.100		0
-x		-x		+2x
(0.100 - x)		(0.100 - x)		2x
التركيز الابتدائي (M)				
التغير في التركيز (M)				
التركيز عند الاتزان (M)				

$$k_c = 57.0 = [HI]^2/[H_2][I_2]$$

$$\therefore 57.0 = (2x)^2/(0.100-x)(0.100-x) = [2x/(100-x)]^2$$

بالحصول على (الجذر التربيعي) للطرفين:

$$\therefore \pm 7.55 = 2x/(0.100-x)$$

∴ لدينا قيمتين (±) نحسب منهما قيمة x:

$$+ 7.55 (0.100 - x) = 2x$$

$$0.755 = 2x + 7.55x$$

$$\therefore x = 0.755/9.55 = \mathbf{0.0791 \text{ M}}$$

$$- 7.55 (0.100-x) = 2x$$

$$- 0.755 = 2x - 7.55x$$

$$\therefore x = -0.755/-5.55 = \mathbf{0.136 \text{ M}}$$

ونظرا لأن التركيز الابتدائي لـ H_2 ، I_2 هو (0.100 M)، فإن x لا يمكن أن تزيد عن (0.100 M).

∴ الحل هو (x = 0.0791 M)

$$\therefore [H_2] = [I_2] = 0.100 - x \\ = 0.100 - 0.0791 = 0.021$$

$$[HI] = 2x = (2)(0.0791) = 0.158 \text{ M}$$

والخطوة الأخيرة؛ مراجعة النتيجة بالتعويض في معادلة الاتزان:

$$k_c = 57.0 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \\ = \frac{(0.158)^2}{(0.021)(0.021)} = 57$$

عدد المولات:

$$\text{Moles of } H_2 = \text{moles of } I_2 = (0.021 \text{ mol/L})(10.0\text{L}) = 0.21 \text{ mol}$$

$$\text{Moles of HI} = (0.158 \text{ mol/L})(10.0\text{L}) = 1.58 \text{ mol}$$

العوامل التي تغير تركيب مخلوط الاتزان:

أصبحت الصناعات الكيميائية في العصر الحديث عصب الحياة حيث تعتمد عليها أغلب المنتجات الاستهلاكية. ويهدف الكيميائيون في هذه الصناعات إلى الوصول إلى الحالة القصوى في تحويل المتفاعلات إلى نواتج، بأقل استهلاك للطاقة. وهذا الهدف يمكن أن يتحقق لو أن التفاعل يتقدم نحو الاكتمال عند درجة حرارة وضغط معقولين. لكن، لو أن التفاعل يعطي مخلوط اتزان غني بالمتفاعلات وفقير في النواتج، فيجب إذاً ضبط ظروف العملية.

هناك عدة عوامل يمكن استثمارها لتغيير تركيب مخلوط التفاعل:

(أ) تغيير تركيزات المتفاعلات والنواتج

(ب) تغيير الضغط والحجم

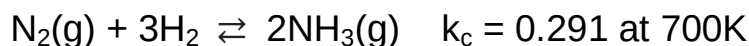
(ج) تغيير درجة الحرارة

وهناك عامل رابع يمكن الاستفادة منه؛ وهو إضافة حفّاز. وهذا العامل يزيد فقط سرعة الوصول إلى الاتزان، ولكنه لا يؤثر على تركيزات الاتزان. ويمكن التنبؤ بالتأثير الكيفي لهذه التغيرات على تركيب مخلوط التفاعل باستخدام مبدأ لوشاتيليه:

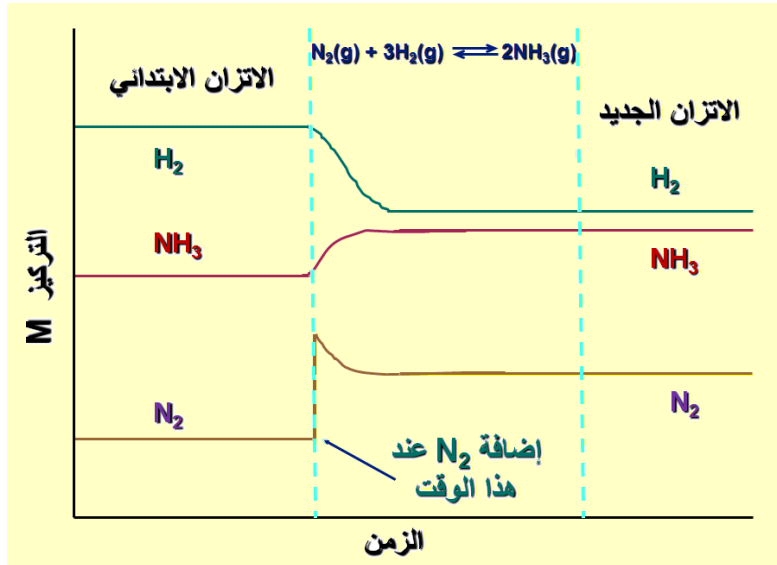
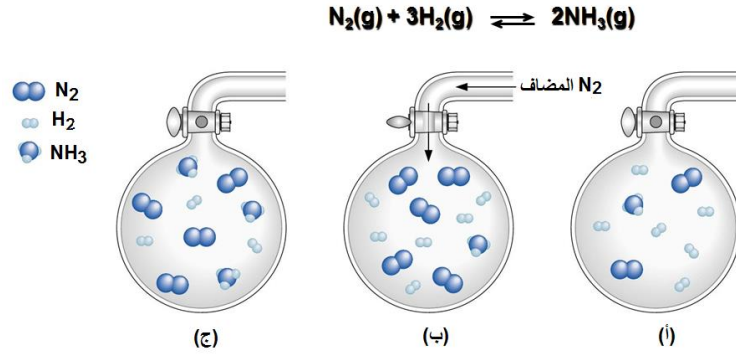
"إذا أثر مؤثر خارجي على تفاعل متزن فإن التفاعل يوجه نفسه في الاتجاه الذي يقلل من هذا التأثير".

(أ) التغيير في التركيز:

في عملية تصنيع النشادر؛ من النتروجين N_2 والهيدروجين H_2 :



نفترض أن لدينا مخلوط اتزان مكون من $(0.50M \text{ } N_2)$ ، $(3.00M \text{ } H_2)$ ، $(1.98M \text{ } NH_3)$ عند 700 K . إذا أحدثنا خللاً في هذا الاتزان بزيادة تركيز N_2 إلى $(1.50M)$ ؛ فإن التفاعل سوف يخفف من هذا التأثير الخارجي: بتحويل بعض N_2 إلى NH_3 . وبالمطبع فإن تناقص تركيز N_2 سوف يؤدي إلى تناقص تركيز H_2 وزيادة تركيز NH_3 ، طبقاً للحساب الكيميائي لمعادلة التفاعل.



وعموماً فإن الخلل بالاتزان الناتج عن إضافة أو إزالة أي من المتفاعلات أو النواتج (وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه) سوف يؤدي إلى الآتي:

(١) إضافة متفاعل أو ناتج يُخفّفُ بالتفاعل في الاتجاه الذي يستهلك المادة المضافة.

(٢) إزالة متفاعل أو ناتج يُخفّفُ بالتفاعل في الاتجاه الذي يزود مجدداً بالمادة المزالة.

بتطبيق هاتين القاعدتين على تفاعل تكوين النشادر؛ نجد أن الناتج يزيد بزيادة تركيز N_2 أو H_2 أو بتقليل تركيز NH_3 (بتسويله مثلاً).

لماذا تحدث هذه التغيرات؟

إذا عدنا إلى تفاعل تكوين النشادر نجد أن ($Q_c = k_c$) لأن التفاعل في حالة اتزان:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3} = \frac{(1.98)^2}{(0.50)(3.00)^3} = 0.29 = k_c$$

عند إحداث خلل في الاتزان، بزيادة تركيز N_2 إلى (1.50M)؛ المقام يزيد، Q_c تقل إلى قيمة أقل من k_c :

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3} = \frac{(1.98)^2}{(1.50)(3.00)^3} = 0.0968 < k_c$$

ولكي يتحرك النظام إلى حالة اتزان جديدة فإن Q_c يجب أن تزيد (بزيادة البسط وتقليل المقام)، أي تحوّل N_2 ، H_2 إلى NH_3 كما يتوقع لوشاتيليه. وعندما ينشأ الاتزان الجديد فالتركيزات تكون $(1.31M N_2)$ ، $(2.43M H_2)$ ، $(2.36M NH_3)$ ؛ وتزيد Q_c لتساوي k_c مرة أخرى:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3}$$

$$= \frac{(2.36)^2}{(1.31)(2.43)^3} = 0.296 = k_c$$

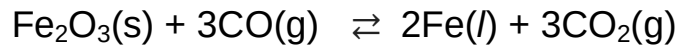
مثال (٦):

في التفاعل التالي، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه؛ ما هو اتجاه التفاعل إذا تم إحداث خلل في مخلوط التفاعل:

(١) بإضافة (Fe_2O_3)

(٢) بإزالة (CO_2)

(٣) بإزالة (CO) :



الحل:

(١) نظراً لأن Fe_2O_3 صلب، فإن تركيزه لن يتغير بإضافة المزيد؛ لذا فليس هناك خلل بالتركيز، وبالتالي فلن يخلت الاتزان.

(٢) إزالة CO_2 سوف تعوّض بالتفاعل من اليسار إلى اليمين للتزويد بـ CO_2 مجدداً.

(٣) إزالة CO سوف تعوّض بالتفاعل من اليمين إلى اليسار للتزويد بـ CO مجدداً.

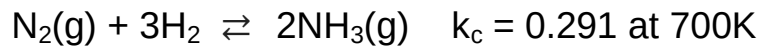
$$Q_c = \frac{[CO_2]_t^3}{[CO]_t^3} \quad \text{حاصل التفاعل}$$

عند إحداث خلل في الاتزان باختزال $[CO]$ ؛ تزيد قيمة Q_c وتصبح $Q_c > k_c$.

∴ Q_c يجب أن تقل، أي أن $[CO_2]$ يجب أن يقل، وأن يزيد $[CO]$. لذا فالتفاعل يسير من اليمين إلى اليسار.

(ب) تغيير الضغط والحجم:

بالعودة إلى تفاعل تكوين النشادر:



ماذا يحدث لتركيب مخلوط الاتزان إذا قمنا بزيادة الضغط؛ بتقليل الحجم؟ طبقاً لمبدأ لوشاتيليه، فالتفاعل سوف يسير في الاتجاه الذي يعوض هذا الخلل. وعند ثبات درجة الحرارة والحجم؛ يمكن اختزال الضغط، فقط باختزال عدد مولات الغاز. لذا يمكن التنبؤ بأن التفاعل سوف يتقدم من اليسار إلى اليمين لأن الاتجاه الأمامي يحول ٤ مولات متفاعلة إلى مولين ناتجين.

وعموماً فإن مبدأ لوشاتيليه يتنبأ بالآتي:

(١) زيادة الضغط باختزال الحجم يوجه التفاعل في اتجاه إنقاص عدد مولات الغاز.

(٢) تقليل الضغط بزيادة الحجم يوجه التفاعل في اتجاه زيادة عدد مولات الغاز.

وبالنظر إلى Q_c لمخلوط التفاعل $(0.50M N_2)$ ، $(3.00M H_2)$ ، $(1.98M NH_3)$ عند ٧٠٠ ك:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3}$$

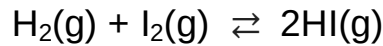
$$= \frac{(1.98)^2}{(0.50)(3.00)^3} = 0.29 = k_c$$

عند اختزال الحجم بمعامل ٢، فهذا يعني ليس فقط مضاعفة الضغط، ولكن أيضا مضاعفة التركيز الجزيئي (المولاري) لكل متفاعل وناتج (لأن المولارية $= n/V$). ونظرا لأن المعادلة الموزونة بها عدد مولات للمتفاعلات أكثر من النواتج، لذا فالزيادة في المقام تكون أكبر من الزيادة في البسط؛ وتكون القيمة الجديدة لـ Q_c أقل من k_c :

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3}$$

$$= \frac{(3.96)^2}{(1.00)(6.00)^3} = 0.0726 < k_c$$

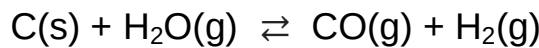
وبناء عليه، فإن Q_c يجب أن تزيد، أي أن التفاعل يجب أن يسير من اليسار إلى اليمين. وعمليا؛ فمن المعروف أن ناتج النشادر (في عملية هابر) يزيد بإجراء التفاعل عند ضغط مرتفع (300-130 atm). وبالطبع فإن تركيب مخلوط الاتزان لا يتأثر بالتغير في الضغط إذا كان التفاعل لا يشمل تغيرا في عدد المولات. فمثلا؛ تفاعل H_2 مع I_2 به مولين من الغاز في كل من طرفي المعادلة:



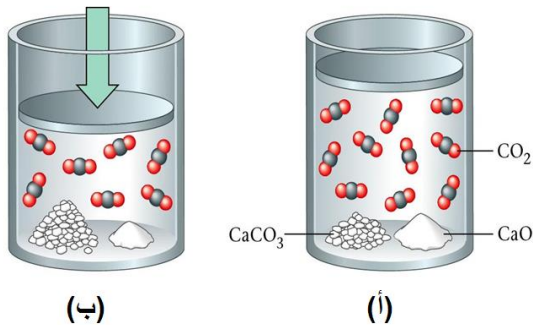
فإذا ضاعفنا الضغط- باختزال الحجم إلى النصف- فإن البسط والمقام في معادلة حاصل التفاعل سوف يتغيران بنفس المعامل، وتظل Q_c دون تغيير:

$$Q_c = \frac{[HI]_t^2}{[H_2]_t [I_2]_t}$$

عند تطبيق مبدأ لوشاتيليه على عمليات الاتزان غير المتجانس فإن تأثير تغيير الضغط على الجوامد والسوائل يمكن تجاهله لأن حجم (وتركيز) الصلب والسائل لا يعتمد تقريبا على الضغط. لنأخذ مثلا التفاعل:



بتجاهل الكربون لأنه صلب، نتوقع أن اختزال الحجم (زيادة الضغط) سوف يزيح الاتزان من اليمين إلى اليسار لأن التفاعل العكسي يقلل كمية الغاز من ٢ مول إلى ١ مول.



ولتقريب الفكرة إلى الأذهان.. هذا مثال آخر موضح بالصور، حيث يتبين زيادة كمية كربونات الكالسيوم وانخفاض مكوني الطرف الأيمن في المعادلة؛ بعد زيادة الضغط:

ماذا يحدث لو احتفظنا بالحجم ثابتا وقمنا بزيادة الضغط بإضافة غاز خامل لا يشارك في التفاعل؟

في هذه الحالة؛ فإن الاتزان لن يختل، لأن إضافة غاز خامل عند حجم ثابت لا يغير الضغوط الجزئية أو التركيزات الجزئية للمواد المشتركة في التفاعل. ويتغير حاصل التفاعل فقط إذا كان الغاز المضاف متفاعلا أو ناتجا.

مثال (٧):

في التفاعلات التالية؛ هل عدد مولات نواتج التفاعل تزيد، أم تنقص، أم تبقى كما هي.. إذا ما تم إنقاص الضغط بزيادة الحجم؟:

- 1) $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- 2) $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$
- 3) $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

الحل:

(١) طبقا لمبدأ لوشاتيليه، فإن الخلل الناتج عن إنقاص الضغط يعالج بتوجيه التفاعل إلى اتجاه زيادة عدد مولات الغاز. ولأن الاتجاه الأمامي يحوّل مولا واحدا إلى مولين، لذا فالتفاعل سوف يتوجه من اليسار إلى اليمين فيزيد عدد مولات PCl_3 ، Cl_2 .

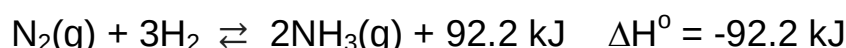
(٢) يوجد مول واحد من الغاز بالطرف الأيسر للمعادلة، ولا توجد غازات بطرفها الأيمن؛ لذا فالخلل الناتج عن تناقص الضغط سوف يعوّض بالتفاعل من اليمين إلى اليسار، وبالتالي يقل عدد مولات CaCO_3 .

(٣) نظرا لأنه توجد ٤ مولات من الغاز في كل من طرفي المعادلة، لذا فتركيب مخلوط الاتزان لا يتأثر بتغيير الضغط، ويبقى عدد مولات H_2 ، Fe_3O_4 كما هو.

(ج) التغير في درجة الحرارة:

عند إحداث خلل في الاتزان بتغيير التركيز أو الضغط أو الحجم؛ فإن تركيب خليط الاتزان يتغير، لأن حاصل التفاعل Q_c يصبح غير مساوٍ لثابت الاتزان K_c . إلا أن التغيير في التركيز أو الضغط أو الحجم لا يغير قيمة ثابت الاتزان طالما بقيت درجة الحرارة ثابتة. أما التغير في درجة الحرارة فهو الذي يغير قيمة ثابت الاتزان.

ففي عملية تصنيع النشادر (وهو تفاعل طارد للحرارة)، يتناقص ثابت الاتزان K_c بمعامل يبلغ ١٠^{١١} بالتغير في درجة الحرارة في المدى من ٣٠٠ إلى ١٠٠٠ ك.

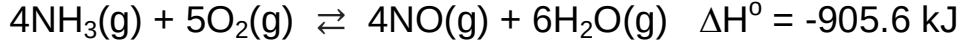


عند درجات الحرارة المنخفضة؛ خليط الاتزان يكون غنيا بـ NH_3 لأن K_c كبيرة. وعند درجات الحرارة العالية؛ يزاح الاتزان إلى اتجاه N_2 ، H_2 . وعموما فإن اعتماد ثابت الاتزان على درجة الحرارة يعتمد على إشارة ΔH° الخاصة بالتفاعل:

- (١) ثابت الاتزان للتفاعل الطارد للحرارة (ΔH^0 سالبة) يقل بزيادة درجة الحرارة.
- (٢) ثابت الاتزان للتفاعل الماص للحرارة (ΔH^0 موجبة) يزيد بزيادة درجة الحرارة.

مثال (٨):

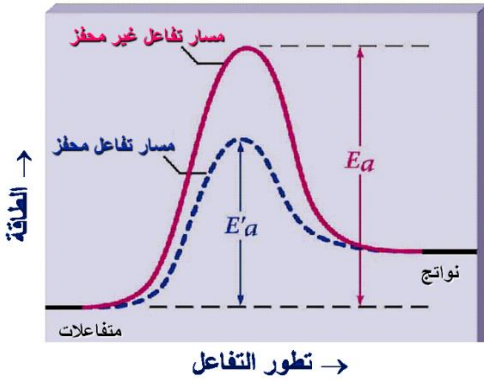
في التفاعل التالي؛ كيف تتأثر كمية NO بزيادة درجة الحرارة؟:



الحل:

طبقا لمبدأ لوشاتيليه؛ فإن الحرارة المضافة سوف تؤدي إلى توجيه التفاعل إلى الاتجاه الذي يمتص الحرارة. ونظرا لأن التفاعل طارد للحرارة، فإن الحرارة تمتص عندما يتقدم التفاعل من اليمين إلى اليسار. لذا فالالاتزان يزاح إلى اليسار (K_c تقل) بزيادة درجة الحرارة. والنتيجة هي أن خليط الاتزان سوف يحتوي على كمية أقل من NO عند زيادة درجة الحرارة.

تأثير الحفاز على الاتزان:



علمنا أن الحفاز يسهم في زيادة سرعة التفاعل الكيميائي؛ بإتاحة مسار جديد أقل طاقة لتحوّل المتفاعلات إلى نواتج. ونظرا لأن التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي يمران خلال نفس الحالة الانتقالية، لذا فإن الحفاز يخفض طاقة التنشيط لكليهما بنفس القيمة بالضبط. ونتيجة لذلك فإن سرعة التفاعل الأمامي وسرعة التفاعل العكسي تزيدان بنفس المعامل.

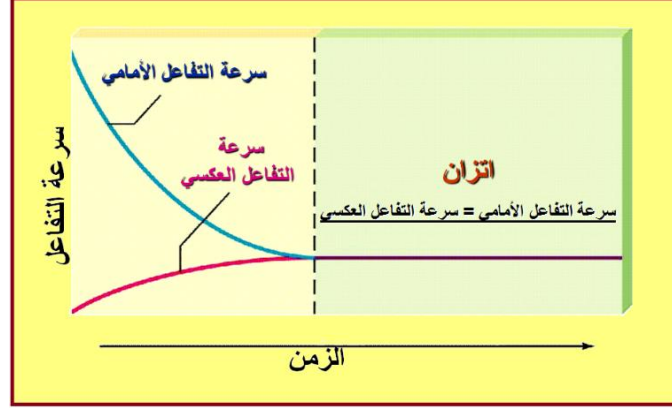
إذا كان خليط التفاعل في حالة اتزان في غياب الحفاز (أي أن سرعتي التفاعل الأمامي والعكسي متساويتان)؛ فسوف يظل في حالة اتزان بعد إضافة الحفاز لأن السرعتين متساويتين. أما إذا كان خليط التفاعل ليس في حالة اتزان، فإن الحفاز يسرّع الوصول إلى حالة الاتزان ولكنه لا يؤثر على تركيب خليط الاتزان. ونظرا لأن الحفاز ليس له تأثير على تركيزات الاتزان، فهو لا يظهر في المعادلة الكيميائية الموزونة ولا في صيغة ثابت الاتزان.

في تفاعل تصنيع النشادر؛ نظرا لأن التفاعل طارد للحرارة، فإن ثابت الاتزان يقل بزيادة درجة الحرارة، وأفضل ناتج من NH_3 يتم الحصول عليه عند درجات حرارة منخفضة.. ولكن عند هذه الدرجة المنخفضة، فإن سرعة الوصول إلى حالة الاتزان تكون بطيئة جدا.

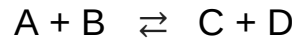
درجة الحرارة المنخفضة إذاً تعطي ناتجا جيدا، ولكن بمعدل بطيء.. بينما درجة الحرارة المرتفعة تعطي سرعة معقولة وناتج ضئيل؛ والحل هو إيجاد عامل حفاز مناسب. وقد اكتشف الكيميائي الألماني فرتز هابر أن الحفاز المكوّن من حديد مخلوط ببعض أكاسيد الفلزات يجعل التفاعل يحدث بسرعة مرضية بحيث يرتفع تركيز الاتزان لـ NH_3 . ويمكن تحسين الناتج أكثر بإجراء التفاعل عند ضغط مرتفع.

الربط بين الاتزان الكيميائي وحراريات التفاعل:

وضع الاتزان هو حالة ديناميكية؛ إذ تبقى تركيزات المتفاعلات والنواتج ثابتة، ليس لأن التفاعل توقف، ولكن لأن سرعتي التفاعلين الأمامي والعكسي قد تساوتا.



لنأخذ التفاعل العام:



سرعة التفاعل الأمامي $k_f[A][B]$

سرعة التفاعل العكسي $k_r[C][D]$

وعند الاتزان:

$$k_f[A][B] = k_r[C][D]$$

أي أن:

$$k_f/k_r = [C][D]/[A][B]$$

الطرف الأيمن لهذه المعادلة هو صيغة ثابت الاتزان للتفاعل الأمامي، والذي يساوي k_c لأن خليط التفاعل في حالة اتزان. لذا فثابت الاتزان يساوي ببساطة النسبة ما بين ثابتي السرعة للتفاعلين الأمامي والعكسي:

$$k_c = k_f/k_r = [C][D]/[A][B]$$

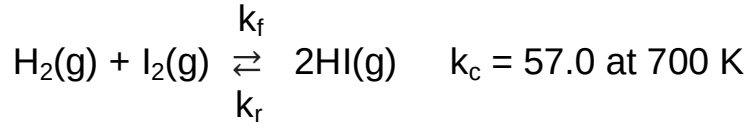
هذه المعادلة تمدنا برابطة أساسية بين الاتزان الكيميائي وحراريات التفاعل؛ فالقيم النسبية لثابتي السرعة للتفاعل الأمامي والتفاعل العكسي تحدد تركيب خليط الاتزان.

عندما تكون k_f أكبر بكثير من k_r ؛ فإن k_c تكون كبيرة جداً، والتفاعل يسير غالباً نحو الاكتمال.. وهذا التفاعل يقال له (غير عكسي) لأن التفاعل العكسي يكون أبطأ من أن يعين. وعندما تكون قيم k_f ، k_r متقاربة؛ فإن k_c تكون قريبة من ١، وتكون المتفاعلات والنواتج في حالة اتزان.

إن إضافة حفاز إلى خليط التفاعل يزيد كلا من ثابتي السرعة k_f ، k_r ؛ لأن التفاعل يحدث بآلية مختلفة، أقل طاقة. ولكن لأن k_f ، k_r يزيدان بنفس المعامل؛ لذا فالنسبة k_f/k_r لا تتأثر، وقيمة ثابت الاتزان $k_c = k_f/k_r$ لا تتغير. لذلك، وكما أسلفنا؛ فإن إضافة الحفاز لا تغير تركيب خليط الاتزان.

مثال (٩):

في التفاعل:



- (١) هل ثابت السرعة لتكوين HI أكبر أو أصغر من ثابت السرعة k_r لتحلل HI؟
- (٢) إذا كانت قيمة k_r عند ٧٠٠ ك هي $(1.16 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$ ؛ فما قيمة k_f عند نفس درجة الحرارة؟
- (٣) كيف تتأثر قيم k_c ، k_r ، k_f بإضافة حفاز؟

الحل:

- (١) نظرا لأن $(k_c = k_f/k_r = 57.0)$ ، فإن ثابت السرعة لتكوين HI (التفاعل الأمامي) أكبر من ثابت السرعة لتحلل HI (التفاعل العكسي) بعامل قدره 57.0

$$k_c = k_f/k_r \quad (٢)$$

$$\therefore k_f = (k_c)(k_r) = (57.0)(1.16 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}) \\ = 6.61 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

- (٣) الحفاز يقلل حاجز طاقة التنشيط للتفاعلين الأمامي والعكسي بنفس الكمية، لذا فإنه يُزيد ثابتي السرعة k_f ، k_r بنفس المعامل. بناء عليه فإن قيمة k_c لا تتأثر بإضافة الحفاز.

الأحماض والقواعد:

خواص الأحماض:

تتميز الأحماض بمذاق حامض بغيض، وتوصل التيار الكهربائي. وهي مواد كهربية (إلكتروليتات electrolytes)؛ بعضها قوي، وبعضها ضعيف. وتتفاعل الأحماض مع الفلزات لتكوين غاز الهيدروجين، وتغير لون الأدلة (صبغة دوار الشمس: تظهر اللون الأحمر). كما تتفاعل مع الهيدروكسيدات لتكوين ملح وماء.

خواص القواعد:

تختلف خواص القواعد عن الأحماض بالطبع، وهي تتفاعل مع الأحماض لتكوين ملح وماء. ومن الخواص المميزة للقواعد أنها زلقة، وهي أيضا كهربية (إلكتروليتات electrolytes)؛ منها القوي، ومنها الضعيف. كما تغير لون الأدلة (صبغة دوار الشمس: تظهر اللون الأزرق).

ومن المناسب هنا أن نذكر خواص الماء:

فالماء يتأين؛ أي يتفكك إلى أيونات:



وهذا يسمى التأين الذاتي للماء. وهو محلول متعادل:

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$$

وعند الحديث عن تأين الماء، فلا بد من التعرف على K_w :

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

K_w يسمى ثابت حاصل التأين، وهو ثابت في كل محلول مائي:

$$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14} M^2$$

وعندما تكون $([H^+] > 10^{-7})$ ، فإن $([OH^-] < 10^{-7})$ ، وعندما تكون $([H^+] < 10^{-7})$ ، فإن $([OH^-] > 10^{-7})$. وبمعلومية أحدهما، يمكن معرفة الآخر، وفي الحالة الأولى يكون المحلول حمضياً، وفي الحالة الثانية يكون قاعدياً.

ونحتاج هنا إلى التذكير باللوغاريتم (log)، لحساب الرقم الهيدروجيني (pH) الذي يستخدم للتعبير عن درجات الحموضة والقلوية. واللوغاريتم هو الأس لرقم ١٠، ويفيد في اختزال الأرقام الكبيرة والصغيرة. وللتمييز بين الأحماض والقواعد نستخدم الرقم الهيدروجيني pH:

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

في المحاليل المتعادلة: $pH = -\log(1 \times 10^{-7}) = 7$

وفي المحاليل الحمضية: $[H^+] > 10^{-7}$

$$\therefore pH < -\log(10^{-7})$$

أي أن $pH < 7$

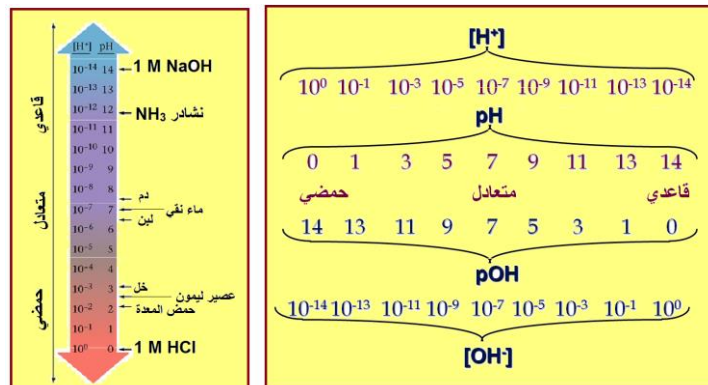
وفي المحاليل القاعدية: $pH > 7$

وكما نستخدم الرقم الهيدروجيني (pH) لحساب تركيز أيون الهيدروجين $([H^+])$ ، يمكن أيضاً حساب تركيز أيون الهيدروكسيل $([OH^-])$ باستخدام pOH بالطريقة نفسها:

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

$$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14} M^2$$

$$pH + pOH = 14$$



أنواع الأحماض والقواعد:تعريف أرهينيوس

عرّف أرهينيوس الأحماض على أنها المواد التي تنتج أيونات الهيدروجين بالمحلول المائي.. أما القواعد فهي التي تنتج أيونات الهيدروكسيد عند إذابتها في الماء، وهي تقتصر على المحاليل المائية. وطبقا لهذا التعريف؛ فإن النشادر (NH_3) ليست قاعدة، عند أرهينيوس.

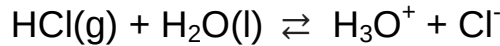
الأحماض متعددة البروتون:

هناك من الأحماض ما يمتلك أكثر من ذرة هيدروجين قابلة للتأين، فعلى سبيل المثال:

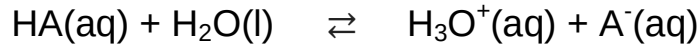
- HNO_3 (حمض النيتريك)؛ أحادي البروتون، 1 H^+
- H_2SO_4 (حمض الكبريتيك)؛ ثنائي البروتون، 2 H^+
- H_3PO_4 (حمض الكبريتيك)؛ ثلاثي البروتون، 3 H^+

تعريف Bronsted-Lowry:

الحمض هو المركب الذي يمنح البروتون (H^+)، والقاعدة هي المركب الذي يتقبل البروتون، وبالتالي فإن الأحماض والقواعد تتواجد دائما في أزواج. فعلى سبيل المثال (HCl) حمض.. عند إذابته بالماء؛ فهو يمنح بروتونه للماء:



والماء هنا؛ قاعدة تكوّن أيون الهيدرونيوم (H_3O^+). والمعادلة العامة يمكن التعبير عنها كالآتي:



القاعدة القرينة + الحمض القرين

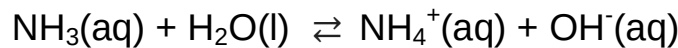
قاعدة + حمض



القاعدة القرينة + الحمض القرين

حمض + قاعدة

ونلاحظ في هذا التعريف أن النشادر قاعدة:

قوة الحمض والقاعدة:

ترتبط قوة الحمض أو القاعدة بعملية التأين، فالأحماض والقواعد القوية؛ إلكتروليات قوية، تتأين بالكامل.. والأحماض والقواعد الضعيفة لا تتأين بالكامل، انظر الشكل. فمثلا هيدروكسيد المغنيسيوم $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ قاعدة قوية؛ تتأين بالكامل عند الإذابة، وحمض الهيدروكلوريك (HCl)؛ حمض قوي لأنه يتأين بالكامل عند الإذابة. وتحدد القوة النسبية للحمض أو القاعدة بناء على عملية الاتزان؛ فالحمض القوي جدا يعطي قاعدة قرينة ضعيفة جدا، والحمض الضعيف يعطي قاعدة قرينة قوية، وهكذا. انظر التوضيح بالشكل.

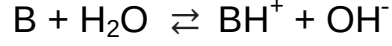
والتأين تفاعل عكوسي:



وهناك حالة اتزان، وثابت الاتزان للحمض (ثابت تفكك الحمض) يحسب كالآتي:

$$K_a = [H^+][A^-] / [HA]$$

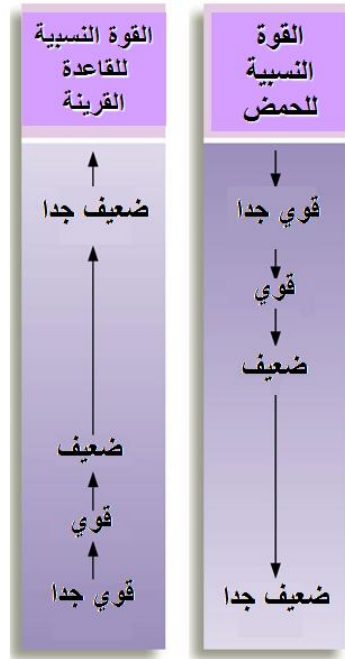
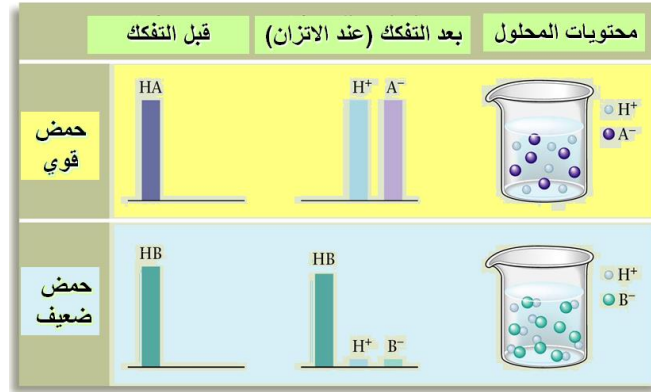
الحمض القوي ينتج أيونات أكثر، أي أن K_a أعلى. ومثل الأحماض القوية؛ فالقواعد القوية تتأين بالكامل:



ويحسب ثابت تأين القاعدة كالآتي:

$$K_b = [BH^+][OH^-] / [B]$$

ومثل الحمض، فالقاعدة الأقوى تكون أكثر تأينا، K_b أكبر.



12

الباب الثاني عشر

الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الرئيسية

المجموعة الرئيسية هي الـ ٤٤ عنصرا التي تشغل المجموعات ١١-٨ بالجدول الدوري. هذه العناصر هامة بسبب وفرتها الطبيعية العالية، ووجودها في الكيماويات ذات القيمة التجارية. وهناك منها ثمانية عناصر؛ من بين العشرة عناصر الأكثر وفرة بالقشرة الأرضية. وتوجد من بين هذه العناصر أيضا؛ كل العشرة عناصر الأكثر وفرة بجسم الإنسان.

عام:

نقطة الانصهار Melting point:

هي درجة الحرارة اللازمة لتحويل مادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة. المادة النقية- عند الضغط القياسي- تمتلك نقطة انصهار وحيدة قابلة للتكرار. ولتحويل مادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة؛ فهي تحتاج إلى امتصاص الحرارة اللازمة لتفكيك الروابط بين الجزيئات أو الذرات. وخلال تلك العملية، لا تكتسب الجزيئات طاقة حركة، ولا ترتفع درجة حرارتها، ولكنها تحتاج إلى تلك الحرارة الخارجية (حرارة الانصهار) لمجرد تفكيك الروابط بين الجزيئات. وتختلف العناصر الكيميائية- تبعا لحالتها الفيزيائية- عن بعضها البعض في قيمة نقطة الانصهار، فالفلزات تتميز بنقطة انصهار عالية، وتتميز الالفلزات بنقطة انصهار منخفضة.

نقطة الغليان Boiling point:

هي درجة الحرارة التي تبدأ عندها المادة في التحول من الحالة السائلة الى الحالة الغازية. وتعرف بأنها درجة الحرارة التي يتساوى عندها الضغط البخاري المشبع لسائل مع الضغط الجوي الخارجي. نتيجة لذلك، تتكون الفقاعات في السائل وتبقى درجة الحرارة ثابتة حتى يتبخر كل السائل. وتتميز الفلزات بدرجات غليان مرتفعة مقارنة بالالفلزات، كما تتميز العناصر الانتقالية بارتفاع نقطة الغليان (وكذلك نقطة الانصهار) وذلك لوجود إلكترونات مفردة في (3d, 4s)؛ إذ تكوّن روابط فلزية تزيد من قوة التجاذب في الشبكة البلورية للفلز؛ فتحتاج إلى طاقة كبيرة لإبعادها أثناء الانصهار أو الغليان.

الخاصية الفلزية Metal character:

تقع الفلزات في يسار ومنتصف الجدول الدوري، وتقع اللا فلزات على يمينه. وهناك أشباه الفلزات التي تقع على الحد الفاصل بين الفلزات واللا فلزات وهي : B, Si, Ge, As, Sb, Te, At. وتمتلك هذه العناصر خواص مشتركة بين الفلزات واللا فلزات. تتدرج الصفة الفلزية والالفلزية في الجدول الدوري؛ ففي الدورات: تقل الصفة الفلزية تدريجيا بزيادة العدد الذري من اليسار إلى اليمين حتى أشباه الفلزات، ثم تبدأ الخاصية

اللا فلزية التي تزداد تدريجيا إلى أقوى اللا فلزات في المجموعة السابعة. وفي المجموعات: تزداد الصفة الفلزية من أعلى إلى أسفل نتيجة لانخفاض طاقة التأين، وتقل الصفة اللا فلزية. إن أقوى الفلزات في الجدول الدوري يقع أسفل يسار الجدول وهو السيزيوم، و أقوى اللا فلزات يقع أعلى يمين الجدول وهو الفلور.

الخواص المغناطيسية Magnetic properties:

تجاذب العناصر الانتقالية وكثير من مركباتها مع المجال المغناطيسي الخارجي بسبب وجود إلكترونات مفردة في الفلك (3d)، وينتج عن حركتها مجالات مغناطيسية تتجاذب مع المجال الخارجي. تنقسم العناصر الانتقالية من حيث الخواص المغناطيسية إلى: مواد متوازية المغناطيسية (paramagnetic)، ومواد مغايرة للمغناطيسية (diamagnetic)، ومواد عالية الإنفاذية المغناطيسية (ferromagnetic).

المواد متوازية المغناطيسية هي المواد التي تحتوي على إلكترونات مفردة في أفلاك [d]، والتي ينشأ من حركتها المغزلية حول محورها مجالات مغناطيسية تتجاذب مع المجال المغناطيسي الخارجي. عند تطبيق مجال مغناطيسي على مادة متوازية المغناطيسية، تتوجه الأقطاب المغناطيسية في المادة في اتجاه المجال المغناطيسي. المواد المغايرة للمغناطيسية هي المواد التي تتنافر مع المجال المغناطيسي الخارجي، نظرا لأن جميع إلكتروناتها تكون مزدوجة.. ففي المستويات المشبعة تتلاشى العزوم المغناطيسية والعزوم المدارية بحيث لا يكون هناك عزم مغناطيسي ناتج، وحين يطبق المجال المغناطيسي ينتج عزم مغناطيسي صغير متناسب مع قوة المجال .

المواد عالية الإنفاذية المغناطيسية هي المواد التي لها القدرة على التماغنط مثل الكوبلت والحديد والنيكل. إن سلوك المواد عالية الإنفاذية المغناطيسية يشبه سلوك المواد متوازية المغناطيسية في الانجذاب للمغناطيس، إلا أن انجذاب الأولى يزيد مليون مرة عن الثانية، ودائما ما تحتفظ بخواصها المغناطيسية عند إزالة المجال الخارجي.

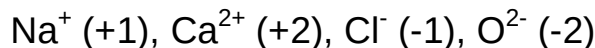
أرقام التأكسد Oxidation numbers:

رقم التأكسد هو العدد الذي يمثل الشحنة الكهربائية، وهو يساوي تكافؤ العنصر مسبقا بإشارة شحنته. ويعد هذا الرقم مقياسا لمعرفة ما إذا كانت الذرة متعادلة، غنية بالإلكترونات، أم فقيرة بالإلكترونات. بمقارنة رقم التأكسد للذرة قبل وبعد التفاعل يمكن أن نقرر هل الذرة اكتسبت إلكترونات أم فقدت إلكترونات؟.

تعيين رقم التأكسد:

(١) للذرة في حالتها العنصرية، مثل Na، (H في غاز H₂).. الخ: رقم التأكسد = (صفر).

(٢) الذرات في الأيونات أحادية الذرة لها رقم تأكسد يطابق شحنتها:



(٣) الذرة في الأيون متعدد الذرات (أو مركب جزيئي) عادة يكون لها رقم تأكسد كما لو كانت في أيون أحادي الذرة: مثلا OH⁻: الأكسجين (-٢)، والهيدروجين (+١).

(٤) مجموع أرقام التأكسد يجب أن يكون صفرا للمركب المتعادل، وفي حالة الأيونات متعددة الذرات فإن رقم التأكسد يساوي شحنة الأيون.

(٥) بصفة عامة؛ الفلزات لها أرقام تأكسد موجبة، واللا فلزات لها أرقام تأكسد سالبة، ولكن يلاحظ الآتي:

(أ) الهيدروجين يمكن أن يكون رقم تأكسده (+١) أو (-١)، طبقاً لنوع الذرة المرتبطة به:

- عندما يرتبط بفلز مثل Na أو Ca: يكون رقم التأكسد -١

- عندما يرتبط بلا فلز مثل C، N، O، Cl: يكون رقم التأكسد +١

(ب) الأكسجين عادة له رقم تأكسد (-٢)، عدا في مركبات فوق الأكسيد التي تحتوي على الأيون O_2^{2-} ، فكل ذرة في هذا الأيون لها رقم تأكسد = (-١).

(ج) الهالوجينات عادة لها رقم تأكسد (-١)، عدا عند ارتباط ذرات (Br، Cl أو I) بالأكسجين فيكون رقم تأكسدها موجبا: مثلاً في Cl_2O ، كل ذرة كلور لها رقم تأكسد (+١)، وذرة الأكسجين (-٢).

أرقام التأكسد لبعض العناصر الفلزية واللافلزية

النوع	العنصر	التكافؤ	رقم التأكسد
فلزات	Na	١	+١
	Ca	٢	+٢
	Al	٣	+٣
	Mg	٢	+٢
	Ag	١	+١
لا فلزات	O	٢	-٢
	Cl	١	-١
	Br	١	-١
	I	١	-١

طريقة حساب رقم التأكسد لعنصر أو مجموعة أيونية:

- عدد ذرات العنصر A × رقم تأكسده + عدد ذرات العنصر B × رقم تأكسده + ... = صفر

- عدد ذرات العنصر A × رقم تأكسده + عدد ذرات العنصر B × رقم تأكسده + ... = شحنة المجموعة الأيونية.

ونلاحظ أننا نستخدم رقم تأكسد المجموعة الأيونية دون تجزئتها للعناصر المكونة لها.

للمزيد، والأمثلة: انظر الباب السادس.

مقارنة بين التكافؤ ورقم التأكسد

وجه المقارنة	التكافؤ	رقم التأكسد
تعريفه	هو عدد الإلكترونات التي تفقدها الذرة أو تكتسبها أو تشارك بها عند تفاعلها مع ذرة عنصر آخر.	هو مقدار الشحنة الكهربائية التي تحملها ذرة العنصر في المركبات الأيونية أو التساهمية.
قيمه	عدد صحيح ليست له إشارة موجبة أو سالبة.	قد يكون عددا صحيحا أو كسرا، ولكن لا بد أن يكون موجبا أو سالبا (لأنه يمثل شحنة).

دورية الخواص العامة:

يمكن تقسيم عناصر المجموعة الرئيسية إلى فلزات، لا فلزات، وأشباه فلزات. تتضمن أشباه الفلزات البورون (مج ١٣)، السليكون والجرمانيوم (مج ١٤)، الزرنيخ والأنتيمون (مج ١٥)، التلوريوم (مج ١٦)، والأستات astatine (مج ١٧). ومن الطبيعي أن تؤثر الخاصية الفلزية أو الخاصية اللا فلزية على كيمياء هذه العناصر. فالفلزات تكوّن مركبات أيونية مع اللا فلزات، بينما تكوّن اللا فلزات مركبات تساهمية مع بعضها البعض.. لذلك فالهيدريدات الفلزية مثل (NaH , CaH_2) عبارة عن جوامد أيونية نقطة انصهارها عالية. أما هيدريدات اللا فلزات مثل (CH_4 , NH_3 , H_2O , HF) فهي مركبات جزيئية تساهمية؛ توجد عند درجة حرارة الغرفة على هيئة غازات أو سوائل متطايرة.

وتظهر الأكاسيد سلوكا مشابها، ففي الدورة الثالثة مثلا (Na_2O , MgO) عبارة عن جوامد أيونية درجة انصهارها عالية.. أما (P_4O_{10} , SO_3 , Cl_2O_7) فهي مركبات جزيئية تساهمية، متطايرة. وبالطبع فالخاصية الفلزية أو اللا فلزية للأكسيد تؤثر أيضا على الخواص الحمضية- القاعدية:

- (Na_2O , MgO) قاعديان.

- (P_4O_{10} , SO_3 , Cl_2O_7) حمضية.

وفيما يلي مقارنة بين الفلزات واللا فلزات:

اللا فلزات	الفلزات
تشمل ١١ غازا (عند ٢٥°م)، ١ سائل (Br_2)، ٥ جوامد (C , P , S , Se , I_2)	كلها جوامد عند ٢٥°م، عدا الزئبق سائل
ليس لها بريق معدني	معظمها لها بريق فضي
غير قابلة للطرق والسحب	قابلة للطرق والسحب
ضعيفة التوصيل للحرارة والكهرباء	موصلة جيدا للحرارة والكهرباء
طاقة التأين عالية نسبيا	طاقة التأين منخفضة نسبيا
السالبية الكهربائية عالية نسبيا	السالبية الكهربائية منخفضة نسبيا
تكتسب إلكترونات لتكوين أنيونات، وتساهم بالإلكترونات لتكوين أنيونات أكسجينية oxoanions.	تفقد إلكترونات لتكوين كاتيونات
الهيدريدات جزيئية، تساهمية	الهيدريدات أيونية
الأكاسيد جزيئية، تساهمية، وحمضية	الأكاسيد أيونية وقاعدية

الخواص المميزة لعناصر الدورة الثانية:

تختلف خواص عناصر الدورة الثانية عن خواص العناصر الأثقل بالمجموعة نفسها. فالذرات لها أحجام أصغر، وسالبية كهربية أعلى مما يليها بكل مجموعة. فمثلا المجموعة ٥أ: السالبية الكهربائية لـ (N) = ٣,٠، بينما تتراوح بين ٢,١ و ١,٩ للعناصر (P , As , Sb & Bi). إن الأحجام الصغيرة والسالبية الكهربائية العالية تبرز السلوك اللا فلزي.. لذا فأكسيد البريليوم (BeO) متردد، ولكن أكاسيد باقي مجموعته (١٢أ) قاعدية. أيضا

يختلف البورون (B) عن العناصر الفلزية للمجموعة ٣ في تكوين مركبات جزيئية، تساهمية.. فمثلا (BF_3) هاليد جزيئي غازي (درجة الغليان - ١٠٠ م°)، ولكن (AlF_3) صلب أيوني درجة انصهاره عالية (١٢٩٠ م°). علاوة على ذلك؛ فالترابط الهيدروجيني يقتصر على مركبات الدورة الثانية ذات السالبية الكهربية العالية (N, O & F). أيضا ف (HF) يختلف اختلافا بينا عن (HCl , HBr & HI) في أنه الحمض الهيدرو هاليك الوحيد الضعيف. وهناك عامل آخر يميز عناصر الدورة الثانية عن العناصر الأثقل، وهو عدم وجود أفلاك d، فهي تحتوي فقط على ٤ دارات تكافؤ ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$)، لذا فهي تكوّن ٤ روابط تساهمية كحد أقصى.

أما عناصر الدورة الثالثة فيمكن أن تستخدم دارات الفلك d لتكوين أكثر من ٤ روابط، لذا فالنتروجين يكوّن فقط (NCl_3)، ولكن الفسفور يكوّن كلا من ($\text{PCl}_3, \text{PCl}_5$). أيضا؛ ونظرا للحجم الصغير لذرات الدورة الثانية (C, N & O)، فهي لها القدرة على تكوين روابط متعددة تشمل تداخل دارات الفلك p لتكوين روابط π . أما دارات الفلك $3p$ لذرات الدورة الثالثة (Si, P & S) فهي أكثر انتشارا؛ فالروابط الأطول لهذه الذرات الكبيرة تؤدي إلى قلة فرص التداخل. ونتيجة لهذا التداخل الفقير، فإن الروابط π لدارات الفلك p نادرة لعناصر الدورة الثالثة وما بعدها.. فعلى الرغم من أن المركبات ذات الروابط المزدوجة للكربون ($\text{C}=\text{C}$) شائعة، فالجزيئات ذات ($\text{Si}=\text{Si}$) غير شائعة، ولم تخلّق إلا حديثا.

في المجموعة ٥؛ يتواجد النتروجين على هيئة جزيء ثلاثي الرابطة، بينما الفسفور الأبيض يحتوي على جزيئات رباعية الأوجه (P_4)، حيث تكوّن كل ذرة P ثلاث روابط مفردة. وكذلك الأكسجين، فهو يحتوي على رابطة مزدوجة ($\text{O}=\text{O}$)، بينما S يحتوي على حلقة على هيئة شكل التاج (S_8) حيث تكوّن كل ذرة رابطتين مفردتين.

الخواص الفيزيائية لمجموعات العناصر:

المجموعة الأولى:

تشمل عناصر: ليثيوم Li، صوديوم Na، بوتاسيوم K، روبديوم Rb، سيزيوم Cs، و فرنسيوم Fr. وكلها فلزات خفيفة، لينة، لونها أبيض فضي.

(١) الكثافة:

تعتمد كثافة العنصر الفلزي على كيفية رص الذرات بالطور الفلزي، وكذلك على حجمها. وذرات عناصر هذه المجموعة مرصوصة بإحكام بالشبكة البلورية.. ونظرا لأن أحجامها كبيرة نسبيا فكثافتها منخفضة. وتزيد الكثافة تدريجيا بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، إلا أن البوتاسيوم أخف من الصوديوم، والعناصر الثلاثة الأولى أخف حتى من الماء. والسبب في هذا الانخفاض في الكثافة هو أن هذه الفلزات لها أحجام مولارية كبيرة، وبالتالي أنصاف أقطار ذرية كبيرة.

(٢) الأحجام المولارية:

تعرف النسبة بين الكتلة المولارية (جم/مول) والكثافة (جم/سم^٣) بالحجم المولاري (سم^٣/مول). يزيد الحجم المولاري بالاتجاه إلى أسفل المجموعة بسبب زيادة نصف القطر الذري.

(٣) نقطة الانصهار:

كل عناصر المجموعة لينة، ولها نقطة انصهار منخفضة.. وهذا بسبب أنها تمتلك إلكترون تكافؤ واحد؛ لذا فالطاقة التي تربط الذرات بالشبكة البلورية تكون منخفضة نسبياً. وتتناقص نقطة الانصهار كثيراً بالاتجاه إلى أسفل المجموعة؛ من 180°م للثيوم إلى $28,5^\circ\text{م}$ للسيزيوم.. وهكذا تتناقص نقطة الانصهار مع زيادة حجم الذرة.

(٤) نقطة الغليان:

تتناقص هي الأخرى بالطريقة نفسها مثل نقطة الانصهار من أعلى إلى أسفل؛ من 1326°م للثيوم إلى 690°م للسيزيوم.

(٥) نصف القطر الذري والأيوني:

نصف القطر الذري يزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة بسبب إضافة مدار جديد لكل عنصر. ويتحول العنصر إلى أيون موجب بفقدان إلكترون S الوحيد بالمدار الخارجي، مما يؤدي إلى إزالة المدار نفسه. في الوقت نفسه تصبح الشحنة على النواة أكبر من عدد الإلكترونات فتتجذب بقوة أكبر تجاه النواة فيقل حجم الأيون بالطبع.. ويصبح الترتيب الإلكتروني (بعد التأين) مماثلاً لترتيب الغازات النبيلة، وتكون كلها خالية من الإلكترونات المفردة.. لذا فهذه الأيونات مغيرة للمغناطيسية (diamagnetic)، و عديمة اللون.

(٦) حرارة التذرية atomization:

تقيس قوة رابطة الفلز- فلز بالشبكة البلورية، وهي ذات قيمة عظمى في حالة اللثيوم، وأقل بكثير في حالة الصوديوم، ثم تتناقص بمعدل أقل لباقي العناصر.. لذا ففوة الرابطة تكون الأكبر في حالة اللثيوم.

(٧) طاقة التأين (ط ت):

الإلكترون S الوحيد بالمدار الخارجي لعناصر المجموعة يمكن إزالته بسهولة، لذا فقيم طاقة التأين منخفضة نسبياً. وبالاتجاه إلى أسفل المجموعة تصبح الإلكترونات الخارجية أبعد وأبعد عن النواة فتقل قيم ط ت.

(٨) الخاصية الكهروموجبية (الفلزية):

نظراً لانخفاض قيم ط ت؛ فهذه العناصر لها قابلية كبيرة لفقد الإلكترون الخارجي، والتحول إلى أيون موجب: $M \rightarrow M^+ + e^-$. لذا فهي تمتلك خاصية كهروموجبية قوية، تزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، لدرجة أنها تطلق إلكترونات حتى عند التعرض للضوء (التأثير الكهروضوئي).. لذا تستخدم في صنع الخلايا الكهروضوئية، خصوصاً (Cs، Rb).

(٩) تكوين أيونات موجبة أحادية:

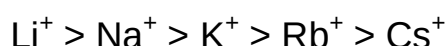
هذه العناصر لها قابلية قوية للتحويل إلى أيونات M^+ ، لذا فهي تكوّن مركبات أيونية أحادية.. وكيمياء هذه العناصر هي كيمياء الأيونات الأحادية الموجبة M^+ . ونظراً لأن أيونات عناصر المجموعة لها ترتيب الغازات النبيلة؛ طاقة التأين (ط ت) الثانية لها عالية جداً، فليست هناك إمكانية لتكوين M^{2+} في أي من مركباتها (عند الظروف العادية).. إلا أن هذه العناصر، في بعض الحالات، قد تكوّن جزيئات ثنائية مرتبطة تساهمياً مثل:



الليثيوم؛ يكون أيضا مركبات (عضوية فلزية) بسبب قوة الاستقطاب العالية له.

(١٠) تمّيه الأيونات:

تتميه أيونات الفلزات القلوية إلى مدى بعيد.. (كلما صغر حجم الأيون، كلما زادت درجة التميّه)، لذا فأيون Li^+ (الأصغر) والذي يمتلك أعلى نسبة (شحنة/ حجم) يتميه لأكبر مدى، أي يستوعب جزيئات ماء أكثر في محيط (sphere) تميّه، وتقل هذه القابلية بالاتجاه إلى أسفل المجموعة. كنتيجة للفرق في درجة التميّه؛ أنصاف الأقطار لأيونات الفلزات القلوية المميّه تقل من Li^+ إلى Cs^+ : أي أن أيون Li^+ (الذي من المفترض أن يكون الأصغر) هو في الحقيقة الأكبر في المحلول المائي. لذا فأنصاف الأقطار الأيونية بالمحلول المائي تقل بالترتيب:



ولهذا السبب فأيون Li^+ له أقل قدرة على الانتقال (mobility) بالمجال الكهربائي من أيون Cs^+ .

(١١) حالات الأكسدة:

كل الفلزات القلوية تمتلك حالة الأكسدة (+١) في مركباتها؛ ط ت الثانية عالية جدا لدرجة لا تسمح بفقدان الإلكترون الثاني.

(١٢) السالبية الكهربائية (س ك):

نظرا لأن هذه الفلزات عالية الكهروموجبية، فإن السالبية الكهربائية لها (القابلية لجذب إلكترون) منخفضة جدا.. ونظرا لأن الخاصية الكهروموجبية تزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة؛ فإن السالبية الكهربائية تقل بالترتيب نفسه. عندما تتفاعل هذه العناصر مع العناصر الأخرى التي تمتلك (س ك) عالية، مثل الهالوجينات؛ فالمركبات المتكونة تكون أيونية بالطبع.

(١٣) الخواص الاختزالية:

العامل المختزل هو المادة التي تستطيع أن تفقد إلكترونات، لذا فعناصر هذه المجموعة عوامل مختزلة. ومفهوم أن العامل المختزل يجب أن يمتلك (ط ت) منخفضة، والعامل المؤكسد يجب أن يمتلك (ط ت) أو (ألفه إلكترونية) عالية. ونظرا لأن (ط ت) تقل من أعلى إلى أسفل المجموعة، فإن الخواص الاختزالية تزيد في الاتجاه نفسه.

(١٤) الألوان المميزة باختبار اللهب:

كل الفلزات القلوية تعطي ألوانا مميزة بلهب بنزن، والسبب هو أن تسخين الفلز أو أحد مركباته يؤدي إلى إثارة الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى، وعند عودتها إلى حالتها الأصلية تنطلق طاقة الإثارة على هيئة ضوء بمنطقة الطيف المرئي. وباستخدام نفس طاقة الإثارة، فمستوى الطاقة الذي يرتفع إليه إلكترون Li يكون أقل منه في حالة Na ، الذي يكون أقل من K ، وهكذا بسبب الاختلاف في قوى جذب النواة للإلكترون الخارجي، وعليه فإن الطاقة المنطلقة عند عودة الإلكترون إلى حالة الأساس تكون أقل في حالة Li ، وتزيد بالترتيب ($Li \rightarrow Cs$). ونتيجة لذلك فإن تردد الضوء المنبعث من اللهب سوف يكون في حده الأدنى في حالة

Li، ويزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، لذا فلون الذهب يكون أحمرًا قرمزيًا في حالة Li، وأصفرًا ذهبيًا في حالة Na، وبنفسجيا في حالة K، وغالبا اللون نفسه في حالة Rb، Cs.

المجموعة الثانية:

تشمل عناصر: بريليوم Be، مغنسيوم Mg، كالسيوم Ca، سترنشيوم Sr، باريوم Ba، و راديوم Ra. وكلها فلزات.

(١) الخاصية الفلزية:

عناصر المجموعة تحمل كلها الخاصية الفلزية، لها لمعان فلزي جيد، وموصلية كهربية وحرارية عالية.

(٢) الترابط الفلزي:

بينما تمتلك الفلزات القلوية إلكترون تكافؤ واحد، فعناصر المجموعة الثانية تمتلك إلكترونين لكل ذرة. وعليه فإن الترابط الفلزي في عناصر المجموعة الثانية أقوى منه في الأولى. نتيجة لذلك فعناصر المجموعة الثانية أصلب وأكثر كثافة، ولها (ن انصهار، ن غليان) أعلى من عناصر المجموعة الأولى. يتشابه نطاق (band) الطاقة الممتلئ لفلك التكافؤ s مع نطاق الطاقة الفارغ لفلك p. لذا فإلكترون التكافؤ يمكن أن يقفز بسهولة من نطاق طاقة مستويات الطاقة الممتلئة لفلك s إلى تلك الفارغة لفلك p. وهذا هو السبب في أن هذه العناصر موصلة جيدة للحرارة والكهرباء.

(٣) الصلابة:

عناصر هذه المجموعة لها صلابة متوسطة، ورغم أنها أصلب من عناصر المجموعة الأولى، إلا أنها يمكن أن تقطع بسكين حاد.

(٤) الحجم المولاري:

يزيد الحجم المولاري بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، وهذا متوقع بسبب زيادة نصف القطر الذري.

(٥) الكثافة:

تقل قليلا بالاتجاه إلى أسفل المجموعة حتى Ca، ولكنها تزيد كثيرا بعد ذلك حتى Ra. وواضح أن عناصر هذه المجموعة أكثر كثافة من العناصر المقابلة بالمجموعة الأولى.

(٦) نقطتا الانصهار والغليان:

ليس لهما ترتيب منتظم، ولكن قيمهما أعلى من قيم العناصر المقابلة بالمجموعة الأولى.

(٧) نصف القطر الذري والأيوني:

يزيدان بانتظام بالاتجاه إلى أسفل المجموعة. ذرات هذه العناصر أصغر من تلك المقابلة بالمجموعة الأولى بسبب الشحنة النووية الأعلى، التي تسحب الإلكترونات للداخل تجاه النواة. وهذا هو السبب في أن تلك العناصر أصلب وأكثر كثافة وأعلى في ن الانصهار من عناصر المجموعة الأولى. الترتيب الإلكتروني للأيونات يشبه ترتيب الغازات النبيلة، كما أنها أيضا خالية من الإلكترونات المفردة. لذا فهذه الأيونات مغايرة للمغناطيسية

(diamagnetic)، وعديمة اللون. ونظرا لأن هذه الأيونات مستقرة جدا (بسبب امتلاكها لترتيب الغازات النبيلة)، فهي تقاوم إزالة إلكترون آخر، وعليه فالتكافؤ يبقى ٢، أي أن حالة الأكسدة تبقى (+٢) بكل المركبات الأيونية.

(٨) حرارة التذرية atomization:

تتناقص بحدّة بالتحرك من Be إلى Mg، ثم نلاحظ تغيرات قليلة لباقي العناصر.. وهذا يبين أن قوة رابطة (الفلز - فلز) هي الأعلى في حالة Be.

(٩) طاقة التأين:

تتناقص قيم (ط ت) الأولى، (ط ت) الثانية بالاتجاه إلى أسفل المجموعة من Be إلى Ba. وفي كل حالة؛ فقيم طاقة التأين الثانية أعلى من الأولى. وقد يتبادر إلى الذهن أن عناصر المجموعة الثانية تفضل تكوين أيونات M^+ على تكوين أيونات M^{2+} ، ولكن عمليا هذه العناصر تكوّن أيونات ثنائية. ويمكن تفسير ذلك بحساب قيم التغير في الطاقة المصاحبة لتكوين ($CaCl$ ، $CaCl_2$ مثلا). وهذا يبين أن $CaCl_2$ أكثر استقرارا من $CaCl$ لأن طاقة الشبكة البلورية (ط ش ب) لأول ($-2200KJ/mol$) أعلى منها للثاني (-720 KJ/mol). كما أن حرارة التميّه لأيون Ca^{2+} أعلى من تلك الخاصة بـ Ca^+ .

(١٠) تميّه الأيونات:

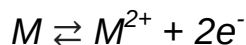
مركبات عناصر المجموعة الثانية أكثر قابلية للتميّه من عناصر المجموعة الأولى.. مثلا؛ بلّورات كلوريد المغنيسيوم وكلوريد الكالسيوم تتواجد على هيئة $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ، $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. أما كلوريدا الصوديوم والبوتاسيوم؛ فلا يكونا مركبات متميّهة (عند الظروف العادية). وتتناقص القابلية للتميّه بزيادة العدد الذري والكتلة المولارية، كنتيجة لتناقص قيم حرارة التميّه بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

(١١) الخاصية الكهروموجبية:

تزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة بسبب تناقص (ط ت). وبالمقارنة نجد أن قيم (ط ت) لهذه العناصر أعلى من تلك الخاصة بالمجموعة الأولى، وهذا يجعل التغير ($M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$) لا يحدث بسهولة، وعليه فهذه العناصر، رغم أنها تمتلك خاصية كهروموجبية عالية، إلا أنها ليست بقوة عناصر المجموعة الأولى.. فمثلا هذه العناصر لا تصدر إلكترونات عند التعرض للضوء، كما تفعل عناصر المجموعة الأولى.

(١٢) الخواص الاختزالية:

كل عناصر المجموعة الثانية لديها قابلية لإطلاق إلكترونين والتحول إلى كاتيونات ثنائية:



وعليه فعناصر هذه المجموعة عوامل مختزلة قوية. جهد الأكسدة (مقياس قابلية العنصر لفقد إلكترونات: أي مقياس الخاصية الكهروموجبية، وقوة العنصر كعامل مختزل) يزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة. لذلك فالخواص الاختزالية تزيد بالاتجاه من Be إلى Ba، إلا أن قيم جهد الأكسدة للمجموعة الثانية أقل من تلك

الخاصة بالمجموعة الأولى، لذا فهي أقل كهروموجبية، وأضعف كعوامل مختزلة من عناصر المجموعة الأولى.

(١٣) السالبة الكهربائية:

عناصر المجموعة لها خاصية كهروموجبية قوية، لذا فقيم (س ك) صغيرة، وتقل بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، عدا في حالة Ca، وهو حالة شاذة.

(١٤) الألوان المميزة باختبار اللهب:

عند إمداد عناصر المجموعة بالطاقة؛ يؤدي ذلك إلى إثارة الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى، كما أوضحنا في عناصر المجموعة الأولى، وعند عودتها إلى حالتها الأصلية تنطلق طاقة الإثارة على هيئة ضوء مرئي بألوان مميزة: Ca أحمر طوبي، Sr قرمزي، Ba أخضر زرعي، Ra قرمزي. ذرتا Mg، Be صغيرتان، وإلكتروناتهما منجذبة أكثر إلى النواة لذا لا تثار؛ وبالتالي لا تعطي أي لون في لهب بنزن.

المجموعة الثالثة:

تشمل هذه المجموعة خمسة عناصر هي البورون B، الألمنيوم Al، الجاليوم Ga، الإنديوم In، والثاليوم Tl. كل عناصر المجموعة فلزات عدا البورون.. فهو يمتلك نصف القطر الذري الأصغر والسالبة الكهربائية الأعلى من باقي المجموعة، لذا فهو يشارك بالإلكترونات التكافؤ في روابط تساهمية بدلا من نقلها إلى عنصر آخر؛ وهذا هو السبب في أن البورون له خواص لا فلزية.

(١) الكثافة، نقطة الانصهار، نقطة الغليان (ن غ)، وحرارة التسامي:

الكثافة تزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، إلا أن الألمنيوم بصفة استثنائية له كثافة منخفضة. نقطة الانصهار تنقص كثيرا بالاتجاه إلى أسفل المجموعة حتى Ga، ثم تزيد مرة أخرى للعنصرين الأخيرين. (ن غ)، وحرارة التسامي تنقصان بانتظام بالاتجاه من أعلى المجموعة إلى أسفلها.

(٢) طاقة التأين:

عناصر المجموعة بها إلكترونات s، وإلكترون واحد p؛ ونظرا لأن إلكترونات p تكون ممسوكة بإحكام أقل من إلكترونات s، لذا ف (ط ت) لكل عنصر تكون أقل مقارنة بطاقة التأين لعناصر الفئة s بنفس الدورة. طاقة التأين هي الأعلى في حالة البورون، ثم تنقص بحدّة من B إلى Al، وتثبت تقريبا في حالة Ga، ثم تنقص في حالة In، ولكنها تزيد للعنصر الأخير Tl.

(٣) القابلية لتكوين مركبات أيونية:

الترتيب الإلكتروني لعناصر المجموعة يجعلنا نتوقع أن كل العناصر تكون أيونات (+٣)، ولكن (ط ت) الثانية والثالثة للبورون عالية جدا، لذا فإن قابليته محدودة لتكوين أيون B^{3+} ، وعموما فهذا الأيون غير مستقر، وليس هاما من الناحية الكيميائية.

العناصر الأخرى، وبسبب طاقة التأين المنخفضة نسبياً للتغير $M \rightarrow M^{3+}$ ؛ لها قابلية عالية لتكوين Al^{3+} ، Ga^{3+} ، In^{3+} تحت الظروف المناسبة.

(٤) القابلية لتكوين مركبات تساهمية:

أيون البورون B^{3+} صغير جداً، لذا يكون له تأثير استقطابي كبير على الذرات المجاورة، أي أنه يميل إلى سحب الإلكترونات من الذرات المجاورة.. وينتج عن ذلك انتقال الإلكترونات إلى أيون البورون من جيرانه، وبالتالي الترابط التساهمي.

أيضاً، وطبقاً لقاعدة فاجان (كلما صغر حجم الكاتيون، كلما زادت القابلية للترابط التساهمي)، فالبورون عموماً يكون مركبات تساهمية، بينما تكون باقي العناصر مركبات أيونية أيضاً.

(٥) حالات الأكسدة:

البورون يمتلك حالات الأكسدة $(+3)$ في مركباته، أما باقي العناصر فتمتلك $(+3)$ ، $(+1)$. الحالة $(+1)$ تصبح أكثر وأكثر استقراراً بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.. بل إن مركبات الثاليوم الأحادية أكثر استقراراً من الثلاثية. وتظهر مركبات الثاليوم تشابهاً للفلزات القلوية؛ مثلاً $TlOH$: يذوب جيداً، وقاعدة قوية مثل $NaOH$.. وأيضاً Tl_2CO_3 تذوب، وتشبه كربونات الصوديوم والبوتاسيوم المقابلة. والجاليوم Ga ؛ يظهر تكافؤاً ثنائياً في قليل من مركباته (مثلاً $GaCl_2$) ولكن يعتقد أن هذا المركب له تركيب $[GaCl_4]^- Ga^+$ الذي يحتوي على أيون Ga أحادي وآخر ثلاثي.

(٦) الخاصية الكهروموجيبية (الفلزية):

تزيد من B إلى Al ، ويعتبر البورون شبه فلز، وهو أقرب في خواصه إلى اللا فلزات منه إلى الفلزات؛ له (ط ت) عالية، وموصل رديء للكهرباء. الألمنيوم وباقي عناصر المجموعة؛ فلزات لها خاصية كهروموجيبية، ويتبين ذلك من قيم (ط ت) الأولى التي تختلف قليلاً من عنصر لآخر.

المجموعة الرابعة:

تحتوي المجموعة الرابعة على خمسة عناصر هي: الكربون C ، والسليكون Si ، والجرمانيوم Ge ، والقصدير Sn ، والرصاص Pb . خواص المجموعة تُظهر دوريتها، فالكربون لا فلز، والسليكون والجرمانيوم شبه فلزين، والقصدير والرصاص فلزين.

(١) الحجم المولاري، نصف القطر الذري:

كما هو متوقع؛ يزيدان بزيادة العدد الذري.

(٢) نقطتا الانصهار والغليان:

عاليتان جداً للعنصر الأول (الكربون)، وتقلان بالاتجاه إلى أسفل المجموعة. نقطة الانصهار لكل من القصدير والرصاص منخفضة نسبياً.

(٣) طاقة التأين:

(ط ت) للكربون عالية (١٠٨٦ ك ج/مول)، بسبب صغر حجمه، وتتناقص القيم ابتداء من السليكون بسبب الزيادة في الحجم، وتقل القيمة للعناصر التالية بمقدار صغير جدا. والسبب في ذلك أن إلكترونات d الموجودة بالترتيب الداخلي بـ Ge، Sn تحجب الشحنة النووية بفاعلية أقل من إلكترونات s، p. لذا فالإلكترونات الخارجية تكون ممسوكة بقوة بواسطة النواة، وعليه؛ وبرغم الزيادة في نصف القطر الذري، يوجد فقط تناقص بسيط في (ط ت) إذا ما تحركنا من Si إلى Sn. أما بالنسبة للعنصر الأخير (Pb)، فتوجد إلكترونات f التي تحجب الشحنة النووية بفاعلية أقل من إلكترونات d، كما أن الزيادة في نصف القطر الذري من (Sn) إلى (Pb) زيادة هامشية (٠,٣ Å)، لذا فطاقة التأين للـ Pb تزيد زيادة بسيطة (بدلا من أن تنقص).

(٤) حالات التأكسد:

كل عناصر المجموعة لها الترتيب الإلكتروني (ns^2p^2) بالمدار الأخير.. لذا فهذه العناصر تمتلك حالة التأكسد (+٤)، وهذه الحالة هي الأكثر أهمية في (C)، (Si).. وتترايد أهمية الحالة (+٢) لعناصر Ge، Sn، Pb.

(٥) الخاصية الفلزية واللا فلزية:

التغير من الخاصية اللا فلزية إلى الخاصية الفلزية بزيادة العدد الذري في نفس المجموعة هو الأكثر وضوحا في هذه المجموعة: فالكربون لا فلز، والسليكون والجرْمَنيوم شبه فلزين، والقصدير والرصاص فلزين في خواصهما الفيزيائية والكيميائية.

(٦) السالبية الكهربائية:

الكربون C هو الأعلى في (س ك)، وتقل القيمة ابتداء من Si، ولكنها تثبت بعد ذلك بسبب امتلاء أفلاك d للـ Ge، Sn، أفلاك f للـ Pb.

المجموعة الخامسة:

تحتوي هذه المجموعة على خمسة عناصر هي: النتروجين N_2 ، الفسفور P، الزرنيخ As، الأنثيمون Sb، البزمُث Bi، وسميت كذلك على اسم العضو الأول بها (مجموعة النتروجين).

(١) الخاصية الفلزية واللا فلزية:

التغير من الخاصية اللا فلزية إلى الخاصية الفلزية؛ بزيادة العدد الذري، واضح بالمجموعة: N_2 ، P لا فلزين، As، Sb من أشباه الفلزات، بينما العنصر الأخير (Bi) فلز. تظهر الزيادة في الخاصية الفلزية للعناصر الأثقل أيضا في (الخواص الحمضية- القاعدية) لأكاسيدها: معظم أكاسيد النتروجين والفسفور حمضية، أكاسيد الزرنيخ والأنثيمون مترددة، Bi_2O_3 قاعدي. دليل آخر على زيادة الخاصية الفلزية أسفل المجموعة هو وجود كاتيونات Sb^{3+} ، Bi^{3+} في أملاح مثل $Sb_2(SO_4)_3$ ، $Bi_2(SO_4)_3$.

(٢) التغير في الحالة الفيزيائية:

هناك انتقال تدريجي في الحالة الفيزيائية للعناصر عند الظروف العادية: العنصر الأول (N_2) غاز لا يتحول إلى سائل إلا عند درجة حرارة منخفضة جدا، الثاني (P) صلب ولكنه يمكن أن يتحول بسهولة إلى الحالة البخارية، العناصر التالية (As، Sb، Bi) جوامد بدرجات انصهار وغلجان متفاوتة (ن غ تزيد بزيادة العدد الذري).

(٣) الحجم ونصف القطر الذري:

يزيدان، كالعادة، بزيادة العدد الذري.. باستثناء الزرنيخ AS الذي يُظهر حالة استثنائية من حيث انخفاض الحجم الذري.

(٤) طاقة التأين:

عالية جدا للعنصر الأول N_2 (١٤٠٢ ك ج/مول)، وتتناقص القيم للعناصر التالية بانتظام (من ١٠١٢ إلى ٧٠٣ ك ج/مول) بالتحرك إلى أسفل المجموعة.

(٥) نقطتا الانصهار والغلجان: نقطة الانصهار (عدا Bi، Sb)، نقطة الغلجان تزيدان بزيادة العدد الذري.

(٦) السالبية الكهربائية:

تقل بالتدرج بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، وتعكس التغير التدريجي من الخاصية اللا فلزية إلى الخاصية الفلزية.

(٧) الترابط الكيميائي:

واضح من التركيب الإلكتروني أن عناصر المجموعة تنتهي بـ ٣ إلكترونات في المدار الأخير، ونظرا لأنه ليس من السهل (لا اعتبارات تتعلق بالطاقة) اكتساب ٣ إلكترونات لتحقيق ترتيب الغازات النبيلة.. لذا فإن تكوين أيون M^{3-} نادر؛ إذ يتكون فقط في حالة N_2 لأنه أصغر أعضاء المجموعة، وأكثرها (س ك)، إلا أن المركبات التساهمية للنتروجين أكثر شيوعا. السالبية الكهربائية للعناصر الأخرى منخفضة جدا، لدرجة أنها (بصفة عامة) تكون روابط تساهمية حتى مع العناصر ذات الكهروموجبية العالية. مركبات البزمُت، رغم أنها تساهمية، تعطي شقوقا أيونية بالمذيبات القطبية مثل الماء. هذه القابلية تتناقص بالتحرك إلى أعلى المجموعة من Bi، خلال Sb، إلى P.

(٨) حالات الأكسدة الموجبة:

هذه الحالات متوقعة بالتحرك إلى أسفل المجموعة، نظرا لأن قيم (س ك) تقل من أعلى إلى أسفل. الترتيب الإلكتروني (ns^2np^3) يدل على أن هذه العناصر يمكن أن تمتلك حالتها أكسدة موجبتين (+٣، +٥)، مثلا: عناصر المجموعة تكون نوعين من الأكاسيد (M_2O_3 ، M_2O_5). الحالة (+٣) تصبح أكثر شيوعا بالتحرك إلى أسفل المجموعة من P إلى Bi. أما N_2 ، P فيظهران أيضا حالة تأكسد (+٤) بسبب قدرة زوج منفرد واحد في

PH_3 ، NH_3 على تكوين رابطة تناسقية. ويمكن للنيتروجين التواجد في حالات تأكسد أخرى؛ في الاتحاد مع الأكسجين مثلا: $1 + (\text{N}_2\text{O})$ ، $2 + (\text{NO})$.

(٩) حالات الأكسدة السالبة:

حالة الأكسدة للنيتروجين في NH_3 هي (-3) ، وتقل قابلية العناصر الأخرى لامتلاك هذه الحالة بالتحرك إلى أسفل المجموعة من P إلى Bi، بسبب تناقص كلا من (س ك)، (ط ت). وهذا يبين لماذا يتناقص استقرار هيدريدات هذه العناصر عند الاتجاه إلى أسفل المجموعة.

(١٠) خاصية مانح الإلكترونات e^- donor:

كل العناصر في حالات التأكسد $(+3)$ لها قابلية لمنح زوج إلكترونات، خصوصا N_2 .

(١١) خاصية متقبل الإلكترونات e^- acceptor:

النيتروجين N_2 ليس له أفلاك d، لذا، فلا يمكن أن يكون متقبلا للإلكترونات.. بينما العناصر الأخرى تمتلك أفلاك d ولها بالتالي خاصية تقبل الإلكترونات.

(١٢) مقاومة العناصر الأثقل لامتلاك حالات التأكسد الأعلى:

الحالة $(+5)$ تصبح أقل شيوعا بالتحرك إلى أسفل المجموعة.. والسبب في ذلك أن العناصر الأثقل تنفر من إظهار حالات التأكسد الأعلى، وتفضل التواجد في حالة تأكسد أقل؛ لماذا؟:

نظرا لأن إلكترونات p لها احتمالية أقل لتكون أقرب إلى النواة من إلكترونات s، لذا فالأولى تكون أسهل في الإزالة أو الإثارة (إلى أفلاك أعلى) من الثانية. لذلك فإن إلكترونات s يكونان "خاملين"، أي يظلا متزاوجين ولا يشاركان في الترابط، خصوصا في العناصر الثقيلة.. ويسمى ذلك (تأثير الزوج الخامل). ونتيجة لذلك فحالات التأكسد المستقرة لهذه العناصر تكون أقل (بوحدين) من العدد الإجمالي للإلكترونات التكافؤ.

(١٣) تكوين سلاسل Catenation (الترابط الذاتي):

على الرغم من أن هذه الخاصية تعتبر خاصة بالكربون، إلا أنها تظهر لمدى معين بالعناصر القريبة منه بالجدول الدوري. والواقع أن كل عناصر المجموعة الخامسة تظهر هذه الخاصية، ولكن لمدى أقل بكثير من الكربون. إن النقص في القابلية لتكوين سلاسل يكون غالبا بسبب النقص في طاقة رابطة العنصر - للعنصر.

As-As	P-P	N-N	C-C	الرابطة
١٤٦,٨	٢٠٠,٨	١٦٣,١	٣٥٣,٩	طاقة الرابطة (ك ج/ مول)

ويلاحظ أن هناك انحدار كبير في طاقة الرابطة عند التحرك من C إلى العنصر التالي N_2 ، لذا فتكوين سلاسل في مركبات N_2 المستقرة محدود عموماً لذرتين أو ٣ ذرات N. كما يلاحظ من مقارنة قيم طاقات روابط عناصر المجموعة الخامسة أن P له أعلى قابلية لتكوين سلاسل.

(١٤) التآصل:

كل عناصر المجموعة (Bi) لها أشكال تأصلية.

المجموعة السادسة:

تحتوي المجموعة السادسة على خمسة عناصر هي الأكسجين O_2 ، والكبريت S، السيلينيوم Se، والتلوريوم Te، والبولونيوم Po، وتسمى أيضاً على اسم العضو الأول بها (مجموعة الأكسجين). خواص المجموعة تُظهر دوريتها، فالأكسجين والكبريت لا فلزين، السيلينيوم والتلوريوم لهما أساساً خواص لا فلزية رغم أن الشكل التآصلي الأكثر استقراراً للسيلينيوم (السيلينيوم الرمادي) عبارة عن مادة صلبة لامعة شبه موصلة، والتلوريوم أيضاً شبه موصل ويصنف عادة على أنه من أشباه الفلزات.

(١) الحجم الذري، نصف القطر الذري، والكثافة:

كما هو متوقع؛ كلها تزيد تدريجياً بزيادة العدد الذري.

(٢) نقطتا الانصهار والغليان:

تزدان بانتظام بزيادة العدد الذري، إلا أن نقطة انصهار البولونيوم منخفضة، ونقطة غليانه غير معروفة.

(٣) طاقة التأين:

(ط ت) للأكسجين عالية جداً (١٣١٣,٧ ك ج/مول)، وتتناقص القيم للعناصر التالية بانتظام.

(٤) الخاصية الفلزية واللا فلزية:

العناصر الأربعة الأولى لا فلزات.. والخاصية اللا فلزية أقوى في الأكسجين والكبريت، وأضعف في السيلينيوم والتلوريوم. والعنصر الأخير فلز، ولكنه مشع، وعمره قصير.

(٥) السالبية الكهربائية:

تتناقص تدريجياً بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، مما يوضح التغير من اللا فلزية إلى الفلزية.

(٦) حالات التأكسد:

كل عناصر المجموعة لها الترتيب الإلكتروني (ns^2p^4) بالمدار الأخير.. لذا فهذه العناصر تميل إلى اكتساب أو المشاركة بإلكترونين لتحقيق ترتيب الغازات النبيلة. ونظراً لأن الأكسجين له سالبية كهربائية عالية جداً، فهو يميل إلى إكمال غلاف تكافؤه باكتساب إلكترونين. وحتى وإن كان غلافه كاملاً بالمشاركة الإلكترونية، فإن هذان الإلكترونان- وبغرض تحديد حالة التأكسد- يحسبان باتجاه الأكسجين لأنه وباستثناء (F_2O) ؛ الأكسجين يشكل الذرة الكهرسالبة في كل مركباته. لذا فالأكسجين يظهر حالة التأكسد (-٢) فقط..

ولذلك فمعظم الأكاسيد الفلزية تكون أيونية، وتحتوي أكسجين على هيئة الأنيون (O^{2-}). إلا أنه توجد استثناءات قليلة تكون فيها حالات الأكسدة غير (-٢)، فمثلا حالة الأكسدة في H_2O_2 (-١)، وفي F_2O (+٢). ونظرا لأن السالبة الكهربائية لباقي عناصر المجموعة منخفضة، لذا توجد احتمالية أقل بكثير لتكوين أيونات (-٢) في حالات الكبريت، والسليكون، والتلوروم. ونظرا لأن السالبة الكهربائية، وطاقة التأين تقلان بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، لذا فقابلية العناصر لامتلاك حالة الأكسدة (-٢) تقل بالاتجاه من الكبريت إلى البولونيوم. العنصر الأقل سالبة (البولونيوم) ليست له حالة أكسدة سالبة على الإطلاق، وهو دائما (+٢). وفيما عدا الأكسجين؛ فكل العناصر بها أفلاك d فارغة.. وفي الحالة الأساس يوجد فقط إلكترونان مفردان يسمحان بتكوين رابطتين. أما في الحالة المثارة، فإن أحد إلكترونات p ينتقل إلى d فيصبح هناك ٤ إلكترونات مفردة متاحة لتكوين روابط، وهذا يوفر حالة أكسدة (+٤).. لذا فالعناصر (S, Se & Te) تكون رباعية التكافؤ في مركباتها مع الأكسجين. ومع زيادة الإثارة، يتجه إلكترونات s أيضا إلى الانفرد، فيصبح لدينا ٦ إلكترونات مفردة متاحة لتكوين روابط.. لذا فهذه العناصر لها حالة أكسدة (+٦) في مركباتها مع الفلور. لكن الإثارة في حالة الأكسجين يجب أن تنتقل إلكترونات (2p) إلى (3s)، حيث لا يوجد d.. وهذا يتطلب طاقة عالية جدا للانتقال إلى غلاف إلكتروني أعلى (من L إلى M)، لذا فهي لا تحدث ويسلك الأكسجين كثنائي التكافؤ فقط.

المجموعة السابعة:

تسمى الهالوجينات، وتشمل عناصر: الفلور F، الكلور Cl، البروم Br، اليود I، والأستات (At) (Astatine).
(١) الحجم الذري، نصف القطر الذري، والكثافة:
هذه الخواص الثلاثة كلها تزيد بانتظام بزيادة العدد الذري.
(٢) طاقة التأين:

عالية جدا لتدل على أن عناصر هذه المجموعة لها قابلية صغيرة جدا لفقد إلكترون، إلا أن قيمتها تتناقص بالاتجاه إلى أسفل المجموعة. وفي حالة اليود؛ القيمة صغيرة جدا بالمقارنة.. وهذا يجعل ذرة اليود قابلة لفقد إلكترون وتكوين أيون موجب (I^+).
(٣) السالبة الكهربائية:

الهالوجينات لها قيم عالية جدا، والفلور له أعلى قيمة بعناصر الجدول الدوري.. وتقل بالاتجاه إلى أسفل المجموعة لتبين تناقصا متدرجا في الخاصية اللا فلزية، لذا فالإيود ذو السالبة ٢,٥ يُظهر أيضا بعض الفلزية: لمعان فلزي، أيون موجب (I^+).
(٤) الخاصية اللا فلزية:

بناء على سالبيتها الكهربائية العالية؛ فكل الهالوجينات تمتلك خاصية لا فلزية تتناقص بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، لذا فالإيود له خاصية شبه فلزية، بالإضافة إلى ما سبق.

(٥) اللون:

كل الهالوجينات ملونة، وهذا بسبب امتصاص جزيئاتها للضوء المرئي فيسبب إثارة الإلكترونات من الأفلاك الممتلئة إلى الأفلاك الفارغة. وتعتمد طاقة الإثارة على حجم ذرة الهالوجين.. فكلما صغرت الذرة كلما زادت قوة الجذب بين النواة والإلكترونات الخارجية؛ وتزيد بالتالي كمية الطاقة اللازمة لرفع الإلكترونات إلى مستوى أعلى. لذا فطاقة الإثارة كبيرة جدا للفلور، وصغيرة جدا لليود.. وعليه يمتص الفلور الجزء البنفسجي من الضوء الذي يرافق الطاقة العالية فيظهر لونه أصفرا. ويمتص اليود الإشعاعات الصفراء والخضراء المرافقة للطاقة الأقل؛ فيظهر لونه بنفسجيا.. وهكذا لباقي العناصر.

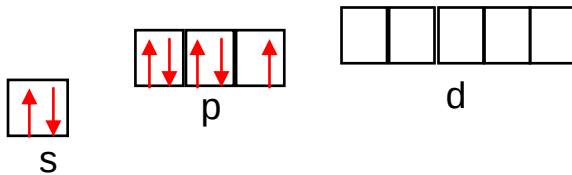
(٦) الألفة الإلكترونية:

كل عناصر المجموعة تمتلك ألفة إلكترونية عالية.. لذا لديها قابلية عالية لاكتساب إلكترون وتحقيق الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة. والكلور له أعلى ألفة إلكترونية، وتقل تدريجيا إلى اليود. أما الفلور فله ألفة إلكترونية أقل من الكلور بسبب الحجم الصغير لذرة الفلور.. فإضافة إلكترون إلى ذرة الفلور يتسبب في زيادة الكثافة الإلكترونية في فلك مزدحم نسبيا؛ لذا فهناك تنافر إلكتروني قوي.. والنتيجة هي أن الفلور له قابلية أقل لاكتساب إلكترون إضافي، أي أن الألفة الإلكترونية له منخفضة.

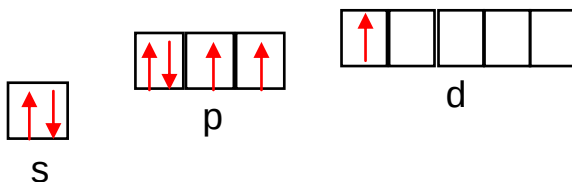
(٧) حالات التأكسد:

بناء على الترتيب الإلكتروني للهالوجينات (s^2p^5)؛ فهذه العناصر تكتسب أو تشارك بإلكترون واحد لتحقيق ترتيب الغازات النبيلة.. لذا فهذه العناصر لها حالتان تأكسد (-١) أو (+١) اعتمادا على قيمة السالبية الكهربائية للعنصر الآخر المتحد معها. ونظرا لأن الفلور هو الأعلى في السالبية الكهربائية، فهو دائما يمتلك حالة التأكسد (-١) وليست له أية حالة تأكسد موجبة. أيضا الفلور ليست له أفلاك (d)؛ لذا لا يمكن أن تشارك إلكتروناته.. والنتيجة أنه لا يُظهر أية حالات تأكسد أعلى. أما الهالوجينات الأخرى فلها حالات تأكسد موجبة أعلى (+٣، +٤، +٥، +٦، +٧) بسبب وجود أفلاك (d) الفارغة:

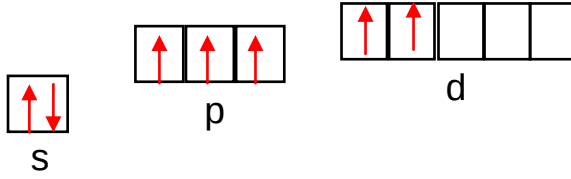
- ذرة هالوجين (عدا الفلور) في حالة الأساس (إلكترون مفرد واحد: ١+ أو ١-):



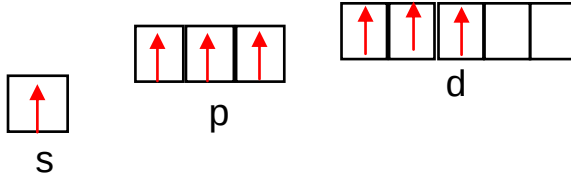
- الذرة في حالة الإثارة الأولى (٣ إلكترونات مفردة: تعطي +٣)؛ مثل مركبات الهالوجين البينية (BrF_3 & IF_3):



- الذرة في حالة الإثارة الثانية (٥ إلكترونات مفردة: تعطي +٥)؛ مثل (HClO₃, HBrO₃ & HIO₃)،
(IF₅, BrF₅)، وأيضا (I₂O₅):



- الذرة في حالة الإثارة الثالثة (٧ إلكترونات مفردة: تعطي +٧)؛ مثل (HClO₄, Cl₂O₇)، (HIO₄):



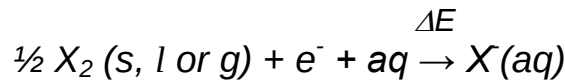
- البروم لا يظهر حالة الأكسدة (٧+). لذا فالمركبات مثل (HBrO₄, Br₂O₇) غير معروفة.
- الكلور والبروم لهما حالتان تأكسد +٤، +٦ كما في مركباتهما الأكسجينية (ClO₂, BrO₂)، (Cl₂O₆, Br₂O₆).
- اليود له حالة تأكسد +٤ في (I₂O₄).

(٨) قوة الأكسدة:

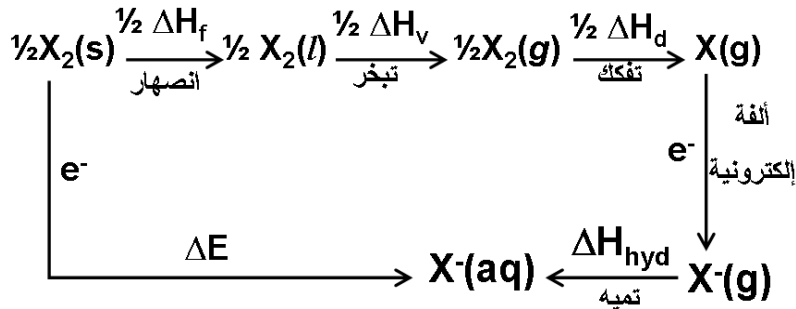
نظرا لأن الهالوجينات (بألفتها الإلكترونية العالية) لها قابلية قوية لاكتساب إلكترونات.. فهي عوامل مؤكسدة قوية. إلا أن هذه الخاصية تتناقص بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، ويمكن شرح ذلك بالاستعانة بدورة بورن-

هابر:

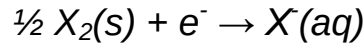
التفاعل:



الذي يمثل فعل الأكسدة للهالوجين هو في الحقيقة عملية معقدة.. ويشمل الخطوات التالية:



نظرا لأن الطاقة تمتص في عمليات تحويل الصلب إلى سائل، والسائل إلى غاز، وأيضا في تحويل الهالوجين الجزيئي إلى الحالة الذرية.. لذا ف (ΔH_f , ΔH_v & ΔH_d) لهم دائما قيم موجبة. ولكن الطاقة تتطلق في حالتي تكوين الأيون السالب، وفي عملية التميئ (hydration)، لذا فالقيمة العددية لكل من الألفة الإلكترونية، (ΔH_{hyd}) سالبة. لذلك، ومن قانون هس، فالطاقة الإجمالية اللازمة للتفاعل:



تعطى بالمعادلة:

$$\Delta E = \frac{1}{2}\Delta H_f + \frac{1}{2}\Delta H_v + \frac{1}{2}\Delta H_d - EA - \Delta H_{hyd}$$

EA = الألفة الإلكترونية.

ΔE هي مقياس جهد الأكسدة، أي قابلية الهالوجين لأن يؤكسد.. وبالنظر إلى قيم ΔE بالجدول التالي.. نجد أن أكبرها يخص الفلور، وتتناقص تدريجيا بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

الهالوجين	$\frac{1}{2}\Delta H_f$	$\frac{1}{2}\Delta H_v$	$\frac{1}{2}\Delta H_d$	EA	ΔH_{hyd}	ΔE
F ₂	-	-	٧٩+	٣٢٢-	٥١٥-	٧٦٨-
Cl ₂	-	-	١٢٢+	٣٤٨-	٣٨١-	٦٠٧-
Br ₂	-	١٥+	٩٦+	٣٢٤-	٣٤٧-	٥٧٥-
I ₂	٨+	٢٢+	٧٦+	٢٩٥-	٣٠٥-	٥٢٤-

القيم كلها بالكيلو جول (KJ)

لذا فالفلور هو العامل المؤكسد الأقوى، واليود هو الأضعف.. وهذا يشرح لماذا لا يكون الكلور (بألفته الإلكترونية الأعلى) هو العامل المؤكسد الأقوى. وبالنظر إلى القيم الموجودة بالجدول نجد أن ذلك بسبب انخفاض طاقة تفكك الرابطة، وارتفاع حرارة التميئ.. للفلور. إن جهد الأكسدة، وليس الألفة الإلكترونية وحدها، هو الذي يتحكم في قوة العامل المؤكسد في الوسط المائي.

المجموعة الثامنة:

الغازات النبيلة، الواقعة بالمجموعة ٨، تشمل الهليوم He، والنيون Ne، والأرجون Ar، والكربتون Kr، والزينون Xe، والرادون Rn. تختلف عناصر هذه المجموعة تماما عن العناصر الأخرى.. فهي ليست فلزات مثل معظم العناصر، ولا هي لا فلزات نشطة مثل الهالوجينات.. ولكنها غازات لا لون لها ولا رائحة، ولا نشاط لأغلبها.

خواص الغازات النبيلة

الغاز	نقطة الانصهار م	نقطة الغليان م	طاقة التأين الأولى	وجوده بالهواء (% حجما)
He	٢٧٢,٢-	٢٦٨,٩-	٢٣٧٢٣	^٤ -١٠ × ٥,٢
Ne	٢٤٨,٧-	٢٤٦,١-	٢٠٨٠,٦	^٣ -١٠ × ١,٨
Ar	١٨٩,٢-	١٨٥,٧-	١٥٢٠,٤	٠,٩٣
Kr	١٥٦,٦-	١٥٢,٣-	١٣٥٠,٧	^٤ -١٠ × ١,١
Xe	١١١,٩-	١٠٧,١-	١١٧٠,٤	^٦ -١٠ × ٩,٠
Rn	٧١-	٦١,٨-	١٠٣٧	أثرية trace

13

الباب الثالث عشر

تسمية المركبات غير العضوية

Nomenclature of inorganic compounds

يتميز علم الكيمياء بلغته العالمية المتميزة التي تتضمن رموزاً ومصطلحات خاصة، لابد لدارس الكيمياء أن يعرفها.. وأهمها أسماء المركبات، التي تتزايد أعدادها يومياً. وقد اجتهد الكيميائيون في التسمية، كل بطريقته، حتى تم تأسيس الاتحاد الدولي للكيمياء (IUPAC) وصارت هناك منظمة دولية مسئولة عن وضع نظام عالمي للتسمية وتوحيد المصطلحات.. وقد نجح الاتحاد في ذلك، ولكن الأسماء التي وضعت مبكراً لازالت شائعة، ومستخدمة.

تسمية المركبات الأيونية:

تعتمد تسمية المركبات الأيونية على عدة قواعد: ففي الإنجليزية نبدأ أولاً بكتابة اسم الكاتيون (الأيون الموجب) يليه مباشرة اسم الأنيون (الأيون السالب). أما في العربية فيكتب اسم الأنيون أولاً يليه اسم الكاتيون.

(أ) تسمية الكاتيونات:

معظم الكاتيونات أحادي الذرة، وهي تتكون من ذرات الفلزات.. وتنقسم في التسمية إلى قسمين:

١- فلزات تعطي نوعاً واحداً من الكاتيونات، وفي هذه الحالة يكون اسم الأيون هو نفسه اسم الفلز، مثل: أيون الصوديوم Na^+ , sodium ion، أيون المغنسيوم Mg^{2+} , magnesium ion، أيون الألمنيوم Al^{3+} , aluminum ion.

٢- بعض الفلزات تعطي أكثر من نوع من الكاتيونات، وفي هذه الحالة تجب الإشارة إلى عدد الشحنات الموجودة على الأيون باستخدام الأعداد الرومانية، وذلك بوضعها بين قوسين بعد كتابة اسم الفلز، كالاتي:

الاسم بالعربية	الاسم بالإنجليزية	الرمز الكيميائي
أيون النحاس (I)	copper (I) ion	Cu^+
أيون النحاس (II)	copper (II) ion	Cu^{2+}
أيون الحديد (II)	iron (II) ion	Fe^{2+}
أيون الحديد (III)	iron (III) ion	Fe^{3+}

هذه الطريقة تسمى نظام ستوك Stock System نسبة إلى العالم الكيميائي الألماني Alfred Stock (١٨٧٦

– ١٩٤٦ م)، وهي المفضلة لبيان حالة التأكسد للفلز.

وهناك أيضاً طريقة تسمية قديمة؛ لا تستخدم إلا في حالة الفلزات التي تعطي نوعين فقط من الكاتيونات، وفيها يكتب اسم الفلز الدال على رمزه مضافاً إلى نهايته المقطع (- ous) لتدل على الكاتيون الذي يحمل أقل الشحنتين، أو المقطع (- ic) لتدل على الكاتيون الذي يحمل أكبر الشحنتين كما توضح الأمثلة الآتية:

الاسم بالعربية	الاسم بالإنجليزية	الرمز الكيميائي
أيون النحاسوز (I)	cuprous ion	Cu^+
أيون النحاسيك (II)	cupric ion	Cu^{2+}
أيون الحديدوز (II)	ferrous ion	Fe^{2+}
أيون الحديدك (III)	ferric ion	Fe^{3+}

ويلاحظ أن هذه التسمية لا تشير إلى عدد الشحنات التي يحملها أي من كاتيني الفلز، أما الكاتيونات عديدة الذرات فيعرف منها اثنان شائعان هما: أيون الأمونيوم $\text{Ammonium ion (NH}_4^+)$ وأيون الزئبق $\text{Mercury(I) (Hg}_2^{2+})$ (أو أيون الزئبقوز mercurous ion) حيث تحمل كل ذرة زئبق شحنة موجبة واحدة.

(ب) تسمية الأنيونات:

تتكون الأنيونات من ذرات العناصر اللافلزية، وتنقسم إلى قسمين؛ لكل منهما طريقة معينة في التسمية:

(١) أنيونات وحيدة الذرة monatomic ions:

وتكون أحماضها المناظرة من النوع ثنائي العنصر binary acids، وهي الأحماض التي تتكون من نوعين فقط من العناصر، على سبيل المثال، يتكون حمض الهيدروكلوريك HCl من عنصري الهيدروجين والكلور، وهو الحمض المناظر لأنيون Cl^- . ويتكون حمض كبريتيد الهيدروجين H_2S من عنصري الهيدروجين والكبريت، وهو الحمض المناظر لأنيون S^{2-} . هذا النوع من الأنيونات تتم تسميته بإضافة المقطع (-ide) في نهاية العنصر اللافلزي، كما يتبين من الأمثلة التالية، مع ملاحظة أنه طرأ تعديل على اسم كل من الأكسجين والنيتروجين في أيون الأكسيد وأيون النيتريد على الترتيب:

Cl^-	chloride ion	أيون الكلوريد
S^{2-}	sulfide ion	أيون الكبريتيد
N^{3-}	nitride ion	أيون النيتريد
O^{2-}	oxide ion	أيون الأكسيد
P^{3-}	phosphide ion	أيون الفسفيد
As^{3-}	arsenide ion	أيون الزرنبخيد
C^{4-}	carbide ion	أيون الكربيد
Si^{4-}	silicide ion	أيون السيلسيد
Se^{2-}	selenide ion	أيون السيلنيد
Te^{2-}	telluride ion	أيون التلوريد

(٢) أنيونات عديدة الذرات:

عند تسمية هذا النوع من الأنيونات يسري على بعضها الأسلوب نفسه المتبع عند تسمية الأنيونات وحيدة الذرة مثل:

CN^-	cyanide ion	أيون السيانيد
OH^-	hydroxide ion	أيون الهيدروكسيد
O_2^{2-}	peroxide ion	أيون البركسيد

أما العديد من هذه الأنيونات فتعتمد في تسميتها على اسم الحمض المناظر، ولهذا السبب فلا بد من التعرف على تسمية بعض الأحماض ثلاثية العناصر ternary acids.

الأحماض ثلاثية العناصر:

هي الأحماض التي تتكون من ثلاثة عناصر فقط، وبديهي أن هذه الأحماض تحتوي على أنيونات عديدة الذرات، ومن أكثرها شيوعاً تلك التي تحتوي على عنصر الأكسجين، وهي ما تعرف بالأحماض الأكسجينية oxyacids، وتنقسم في تسميتها إلى ثلاثة أقسام:

١- إذا كان العنصر يعطي نوعاً واحداً من الحمض الأكسجيني، يكتب اسم العنصر متبوعاً بالمقطع (-يك -ic) بالإضافة إلى كلمة (حمض acid)، مثال ذلك: حمض البوريك H_3BO_3 boric acid.

٢- أما إذا كان العنصر يعطي نوعين من الأحماض الأكسجينية الشائعة، فيكتب اسم العنصر متبوعاً بالمقطع (-وز -ous) في حالة الحمض الذي يحتوي على العنصر في حالة الأكسدة الأقل.. ويضاف المقطع (-يك -ic) إلى نهاية اسم العنصر ليشير إلى أنه في حالة الأكسدة الأعلى فمثلاً:

حمض النيتروز HNO_2 nitrous acid، حمض النيتريك HNO_3 nitric acid، عدد أكسدة النيتروجين في المركبين هو +٣، +٥، على الترتيب.

وهناك بعض الأحماض الأكسجينية ثلاثية العناصر التي تحتاج إلى أكثر من اسمين بسبب وجود عدة أحماض أكسجينية للعنصر نفسه، فمثلاً هناك أربعة أحماض أكسجينية شائعة لعنصر الكلور هي:

- HOCl ، وحالة أكسدة الكلور فيه هي (+١)
- HClO_2 ، وحالة أكسدة الكلور فيه هي (+٣)
- HClO_3 ، وحالة أكسدة الكلور فيه هي (+٥)
- HClO_4 ، وحالة أكسدة الكلور فيه هي (+٧)

نلاحظ أن حالتَي الأكسدة الأقل لعنصر الكلور موجودتان في المركبين HOCl ، HOCl_2 لذا ينبغي إضافة المقطع (-وز -ous) في نهاية اسم عنصر الكلور عند تسمية أي منهما، ولكي نفرق بين اسم كل من المركبين؛ يضاف في بداية اسم العنصر المقطع (تحت "هيو" -hypo-) لتدل على حالة الأكسدة الأقل لعنصر الكلور فيهما، وبذلك يمكن كتابة اسم المركبين كالآتي:

HOCl	hypochlorous	حمض تحت الكلوروز
HClO_2	chlorous acid	حمض الكلوروز

أما حالتي الأكسدة الأعلى لعنصر الكلور فهما موجودتان في المركبين HClO_3 ، HClO_4 ، لذا يكتب في نهاية اسم عنصر الكلور المقطع (-ك -ic) عند تسمية أي منهما، وللتفرقة بين اسمي المركبين يتبع اسم العنصر بالمقطع (فوق "بير" -per-) لتدل على حالة الأكسدة الأعلى لعنصر الكلور فيهما، وبذلك يمكن كتابة اسم المركبين الأخيرين كالآتي:

HClO_3	chloric acid	حمض الكلوريك
HClO_4	perchloric acid	حمض فوق الكلوريك

وللتعرف على كيفية تسمية الأنيون المناظر لهذه الأحماض الأكسجينية؛ نكتب اسم الحمض المناظر مع تبديل المقطع (-ك -ic) إلى المقطع (-ات -ate) والمقطع (-وز -ous) إلى المقطع (-يت -ite). على سبيل المثال؛ يطلق على أيون SO_4^{2-} اسم (أيون الكبريتات sulfate ion) لأن الحمض المناظر له هو (حمض الكبريتيك sulfuric acid) ويطلق على أيون OCl^- اسم (أيون تحت الكلوريت hypochlorite ion) لأن الحمض المناظر هو (حمض تحت الكلوروز hypochlorous acid).

عندما يحتوي الأنيون عديد الذرات على عنصر الهيدروجين يراعى عند التسمية الإشارة إلى عدد ذرات الهيدروجين فيه، فعلى سبيل المثال أيون H_2PO_4^- يطلق عليه اسم (أيون فوسفات ثنائي الهيدروجين dihydrogen phosphate ion)، وأيون HPO_4^{2-} اسم (أيون فوسفات الهيدروجين hydrogen phosphate ion) حيث لا نحتاج إلى تحديد عدد الأنيون الواحد، وأيون PO_4^{3-} اسمه (أيون الفوسفات phosphate ion)، وأيون HCO_3^- اسمه (أيون كربونات الهيدروجين hydrogen carbonate ion)، وأيون HSO_3^- اسمه (أيون كبريتيت الهيدروجين hydrogen sulfite ion). يوضح الجدول الآتي أسماء بعض الأنيونات والكاتيونات الشائعة.

بعض الأيونات الشائعة

كاتيونات Cations			أنيونات Anions		
Ammonium	NH_4^+	أمونيوم	Acetate	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	خلات
Copper (I) or cuprous	Cu^+	نحاس (I) أو نحاسوز	Bromide	Br^-	بروميد
Lithium	Li^+	ليثيوم	Chlorate	ClO_3^-	كلورات
Potassium	K^+	بوتاسيوم	Chloride	Cl^-	كلوريد
Sliver	Ag^+	فضة	Chlorite	ClO_2^-	كلوريت
Sodium	Na^+	صوديوم	Cyanide	CN^-	سيانيد
Barium	Ba^{2+}	باريوم	Fluoride	F^-	فلوريد
Calcium	Ca^{2+}	كلسيوم	Hydroxide	OH^-	هيدروكسيد
Cadmium	Cd^{2+}	كدميوم	Hypochlorite	OCl^-	تحت الكلوريت
Chromium (II) or chromous	Cr^{2+}	كروم (II) أو كروموز	Iodide	I^-	يوديد
Cobalt (II) or cobaltous	Co^{2+}	كوبلت (II) أو كوبلتوز	Nitrate	NO_3^-	نترات
Copper (II) or cupric	Cu^{2+}	نحاس (II) أو نحاسيك	Nitrite	NO_2^-	نترت
Iron (II) or ferrous	Fe^{2+}	حديد (II) أو حديدوز	Perchlorate	ClO_4^-	فوق كلورات

Lead (II) or pulmbous	Pb ²⁺	رصاص (II) أو رصاصوز	Permanganate	MnO ₄ ⁻	برمّنجات
Magnesium	Mg ²⁺	مغنسيوم	Carbonate	CO ₃ ²⁻	كربونات
Manganese (II) managanous	Mn ²⁺	منجنيز (II) أو منجنوز	Chromate	CrO ₄ ²⁻	كرومات
Mercury (I) or mercurous	Hg ₂ ²⁺	زئبق (I) أو زئبقوز	Dichromate	Cr ₂ O ₇ ²⁻	دايكرومات
Mercury (II) or mercuric	Hg ²⁺	زئبق (II) أو زئبقيك	Oxide	O ²⁻	أكسيد
Nickel (II) or nickelous	Ni ²⁺	نيكل (II) أو نيكولوز	Peroxide	O ₂ ²⁻	فوق أكسيد
Tin (II) or stannous	Sn ²⁺	قصدير (II) أو قصديروز	Sulfate	SO ₄ ²⁻	كبريتات
Zinc	Zn ²⁺	خَرصين	Sulfide	S ²⁻	كبريتيد
Aluminum	Al ³⁺	ألومنيوم	Sulfite	SO ₃ ²⁻	كبريتيت
Chromium (III) or chromic	Cr ³⁺	كروم (III) أو كروميك	Arsenate	AsO ₄ ³⁻	زرنيخات
Iron (III) or ferric	Fe ³⁺	حديد (III) أو حديديك	Nitride	N ³⁻	نيتريد
Cobalt (II) or cobaltous	Co ²⁺	كوبلت (II) أو مويلتوز	Phosphate	PO ₄ ³⁻	فُسفات

أسماء بعض المركبات الأيونية

الرمز	اسم المركب	
Fe ₂ O ₃	Iron (III) oxide or ferric oxide	أكسيد حديد (III) أو أكسيد حديديك
PbCO ₃	Lead (II) carbonate or pulmbous carbonate	كربونات الرصاص (II) أو كربونات الرصاصوز
Ag ₂ PO ₄	Sliver phosphate	فُسفات الفضة
(NH ₄) ₂ S	Ammonium sulfide	كبريتيد الأمونيوم
Cu(CN) ₂	Copper (II) cyanide or cupric cyanide	سيانيد النحاس (II) أو سيانيد النحاسيك
Mg(NO ₃) ₂	Magnesium nitrate	نترات المَغْنِسيوم
NaNO ₂	Sodium nitrite	نترت الصوديوم
Fe(ClO ₄) ₃	Iron (II) perchlorate or ferric perchlorate	فوق كلورات الحديد (II) أو فوق كلورات الحديديك
NaH ₂ PO ₄	Sodium dihydrogen phosphate	ثنائي هيدروجين فُسفات الصوديوم

تسمية المركبات التساهمية:

المركبات التساهمية الثنائية binary covalent compounds، هي المركبات التي يتكون كل منها من عنصرين لا فلزيين. تصنف معظم المركبات الكربونية من هذا النوع تحت اسم المركبات العضوية، التي لا مجال لدراستها هنا وسنركز على تسمية المركبات غير العضوية.

يشتق اسم المركب بكتابة اسم العنصر الأقل سالبية كهربية أولاً، يليه اسم العنصر الأكثر سالبية كهربية مع إضافة المقطع (-ide) في نهايته، وتستخدم الحروف اليونانية (2) di-، (3) tri-، (4) tetra-، (5) penta-، (6) hexa-، (7) hepta-، (8) octa-، (9) nona-، (10) deca-، وهكذا للتعبير عن عدد ذرات كل عنصر في الجزيء الواحد. في مثل هذه المركبات، يفضل استخدام تلك الطريقة على طريقة ستوك، والتي تعتمد في تسميتها للمركبات على أعداد الأكسدة لذرات الجزيء فقط، لذا فقد فشلت طريقة ستوك في التمييز بين الصيغ الجزيئية لبعض المركبات مثل NO_2 ، N_2O_4 ، حيث تكون حالات الأكسدة للذرات فيهما متماثلة، فحالة الأكسدة لذرة النيتروجين وذرة الأكسجين في كل منهما هي (+4) و (-2) بالترتيب.

أسماء بعض المركبات التساهمية بالطريقة الشائعة وبطريقة ستوك

الصيغة الجزيئية	النظام الشائع	نظام ستوك
N_2O	dinitrogen oxide أكسيد ثنائي النيتروجين	nitrogen (I) oxide أكسيد النيتروجين I
NO	nitrogen oxide أكسيد النيتروجين	nitrogen (II) oxide أكسيد النيتروجين II
N_2O_3	dinitrogen trioxide ثالث أكسيد ثنائي النيتروجين	nitrogen (III) oxide أكسيد النيتروجين III
NO_2	nitrogen dioxide ثاني أكسيد النيتروجين	nitrogen (IV) oxide أكسيد النيتروجين IV
N_2O_4	dinitrogen tetroxide رابع أكسيد ثنائي النيتروجين	nitrogen (IV) oxide أكسيد النيتروجين IV
N_2O_5	dinitrogen pentoxide خامس أكسيد ثنائي النيتروجين	Nitrogen (V) oxide أكسيد النيتروجين V
PCl_3	phosphours trichloride ثالث كلوريد الفوسفور	phosphorus (III) chloride كلوريد الفوسفور III
PCl_5	phosphours pentachloride خامس كلوريد الفوسفور	phosphorus (V) chloride كلوريد الفوسفور V

14

الباب الرابع عشر

الخواص العامة للعناصر الكيميائية ومركباتها

مع تطور العلوم الأساسية وتطبيقاتها، وانتشار المركبات الكيميائية في كل مكان، ودخولها إلى كل بيت.. أصبح واجبا على المؤسسات التعليمية والتربوية التوسع في نشر الحد الأدنى من المعارف الكيميائية في مراحل التعليم بأنواعها؛ لكي يستطيع الإنسان التعامل مع المواد المنتشرة حوله، والتي يستخدمها في كل لحظة. ومن أهم هذه المعارف الخواص العامة للعناصر الكيميائية ومركباتها.. إذ يحتاجها من يرغب في التخصص في الكيمياء أو أحد تطبيقاتها، ويحتاجها أيضا غير المتخصصين لمساعدتهم في فهم ما يدور حولهم، ومن هنا تأتي أهمية دراسة هذا الباب الذي يلقي الضوء على الخواص العامة للعناصر الكيميائية ومركباتها المنتشرة في حياتنا.

يمكن تصنيف العناصر الكيميائية إلى أربعة أنواع، بناء على التوزيع الإلكتروني لهذه العناصر:

١- عناصر الغازات النبيلة:

هي العناصر التي يحتوي غلافها الإلكتروني الخارجي على (8) إلكترونات- عدا الهليوم الذي يحتوي على (2) إلكترون فقط، ولها التوزيع الإلكتروني $(ns^2 np^6)$ ، وتتميز بدرجة عالية من الاستقرار، فلا تدخل في التفاعلات الكيميائية الاعتيادية، مثل غيرها من العناصر.

٢- العناصر الممثلة:

وتشمل مجموعتين:

أ- مجموعة عناصر الفلك (s) "s-block elements"، وتنتهي بالتوزيع الإلكتروني (ns^1) أو (ns^2) ؛ وتتكون من العناصر القلوية، والقلوية الأرضية.

ب- مجموعة عناصر الفلك (p) "p-block elements"، وتنتهي بالتوزيع الإلكتروني (np^{1-5}) وتضم عناصر المجموعات ٣، ٤، ٥، ٦، ٧ الأساسية.

وطبقا للجدول الدوري للعناصر، ترتب العناصر السابقة في ٨ مجموعات؛ تبدأ بعناصر الفئة s (المجموعتين ١، ٢)، تليها عناصر الفئة p (المجموعات ٣-٧)، وتنتهي بالطبع بعناصر الغازات النبيلة (المجموعة ٨)، التي بدأنا بالإشارة إليها.

٣- العناصر الانتقالية الأساسية (Transition elements):

وتتميز بوجود عدد من الإلكترونات لا يصل إلى حد التشبع في مستوى الطاقة الداخلي (d)، وتنتهي بالتوزيع الإلكتروني $[(n-1) d^{1-9} ns^2]$ ، وتسمى هذه المجموعة بمجموعة عناصر الفئة d (d-block elements).

٤- العناصر الانتقالية الداخلية (Inner transition elements):

سميت كذلك لأنها تقع ضمن متسلسلات العناصر الانتقالية الأساسية، ويطلق عليها أيضا العناصر الأرضية النادرة، وتتميز بأن الفلك (f) غير مشبع، بالإضافة إلى الفلك (d) غير المشبع؛ وتنقسم إلى مجموعتين:

أ- مجموعة اللانثانات (lanthanides) وفيها الفلك (4f) ممتلئ جزئيا أو كليا.

ب- مجموعة الأكتينيدات (actinides) وفيها الفلك (5f) ممتلئ جزئيا أو كليا.

ويطلق على هذه المجموعة مجموعة عناصر الفئة f (f-block elements).

يتضمن هذا الباب شرحا مفصلا للخواص الكيميائية لهذه العناصر، (وقد سبق شرح الخواص الفيزيائية في باب سابق). ونظرا لأن الهيدروجين له من الخواص الفريدة ما يجعله صنفا خاصا بمفرده.. فسوف نبدأ به، قبل البدء في المجموعات الثمانية.

الهيدروجين Hydrogen

تاريخيا.. هيدروجين تعني منتج الماء، وقد تم التعرف عليه بواسطة هنري كافنديش عام ١٧٧٦، وأعطاه لافوازييه هذا الاسم. وهو العنصر الكيميائي الأخف بنظيره الأكثر وفرة، والذي يتكون من بروتون وإلكترون فقط. عند درجة الحرارة والضغط القياسيين (STP) يكون الهيدروجين غاز ثنائي الذرة (H_2) نقطة غليانه (-) ٢٥٢,٨٧ (م)، ونقطة انصهاره (-) ٢٥٩,١٤ (م). وعند الضغوط العالية جدا، تفقد الجزيئات تفرداها ويتحول الهيدروجين إلى عنصر سائل. وعند ضغوط منخفضة جدا (كما في الفضاء)، يتواجد الهيدروجين على هيئة ذرات منفردة (لأنه لا توجد طريقة للاتحاد).. وتتكون سحب من الهيدروجين وتشارك في تكوين النجوم.

ويلعب الهيدروجين دورا حيويا في إمداد الكون بالطاقة من خلال تفاعل (بروتون- بروتون)، وهو عملية اندماج نووي يطلق كميات ضخمة من الطاقة عند اتحاد ذرتي (H) لتكوين ذرة (He). النجوم تتكون من (H) في حالة (بلازما)؛ وهي حالة من المادة (تسمى أيضا الغاز المتأين) في الطور الغازي، فعالة (energetic)، حيث توجد بعض أو كل إلكترونات المدار الأخير منفصلة عن الذرة أو الجزيء. والنتيجة عبارة عن تجمع من الأيونات والإلكترونات تكاد تكون غير مرتبطة.. وهي الحالة الرابعة للمادة. هذه الحالة هي الشكل الأكثر شيوعا وتشكل أكثر من ٩٩% من الكون المنظور. تشمل الأشكال الشائعة من البلازما الشمس والنجوم الأخرى.. وهي عبارة عن بلازما تم تسخينها بالانصهار النووي.

وجوده:

هو العنصر الأكثر وجودا بالكون، ويشكل ٧٥% بالكتلة من المادة الطبيعية، وأكثر من ٩٠% على أساس عدد الذرات. رغم ذلك فالهيدروجين نادر الوجود في الغلاف الجوي للأرض (1 ppm حجما)، والمصدر الأكثر شيوعا في الأرض هو الماء. المصادر الأخرى تشمل معظم أشكال المادة العضوية، والوقود الأحفوري، والغاز الطبيعي (المصدر التجاري).

البنية الإلكترونية:

الترتيب الإلكتروني للهيدروجين هو $1s^1$ ، لذا تقارن خواصه عادة بخواص الفلزات القلوية حيث يتكون H^+ مثل Li^+ ، Na^+ . أو بخواص الهالوجينات حيث يمكن لذرة (H) بلوغ الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل (He) باكتساب إلكترون واحد، مكونة أيون الهيدريد (H^-)، أو بتكوين رابطة تساهمية واحدة كما في (H_2). رغم هذه المقارنة بين خواص (H) وخواص مجموعتي الفلزات القلوية والهالوجينات فالهيدروجين له من الخواص الفريدة ما يجعله صنفا خاصا بمفرده.

موقع الهيدروجين بالجدول الدوري:

الهيدروجين هو العنصر الأول بالجدول الدوري؛ عدده الذري ١، وكتلته الذرية ١,٠٠٨ وحدة كتلة ذرية (و ك ذ). تحتوي نواته على بروتون واحد، ولا تحتوي على نيوترونات. ونظرا لأن ذرة الهيدروجين بها إلكترون واحد بالفلك s للمدار k؛ فذرة H لها قابلية لفقد هذا الإلكترون والتحول إلى أيون H^+ .. ولذلك فالهيدروجين له خاصية كهروموجبية مثل الفلزات القلوية. ولذرة الهيدروجين أيضا قابلية لاكتساب إلكترون لإكمال الفلك $1s$ ، لذا فالهيدروجين له خاصية كهروسالبية مثل الهالوجينات. فهو إذاً يشبه الفلزات القلوية (المجموعة الأولى) من جهة، بينما يشبه الهالوجينات (المجموعة السابعة) من جهة أخرى. وفيما يلي بيان لبعض أوجه الاختلاف والتشابه بين الهيدروجين وهاتين المجموعتين:

التشابه مع الفلزات القلوية:

- (١) مثل الفلزات القلوية، الهيدروجين له فقط إلكترون واحد في غلافه الخارجي.
- (٢) ذرات الفلزات القلوية لها قابلية قوية لفقد الإلكترون المنفرد بغلافها الخارجي والتحول إلى أيونات موجبة (أي Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+). الهيدروجين أيضا له قابلية لفقد الإلكترون الوحيد والتحول إلى أيون H^+ ، ولكنها (ليست بقوة الفلزات القلوية).
- (٣) التكافؤ العادي للهيدروجين هو ١، مثل الفلزات القلوية.
- (٤) الهيدروجين يكون أكسيديا مستقرا (H_2O)، وكذلك الفلزات القلوية (مثلا Na_2O , K_2O). أيضا، الهيدروجين يكون فوق أكسيد (H_2O_2)، وكذلك الفلزات القلوية (مثلا Na_2O_2).
- (٥) الفلزات القلوية عوامل مختزلة جيدة، وكذلك الهيدروجين.

وعلى الرغم من هذا التشابه الكبير بين الهيدروجين والفلزات القلوية، فهناك بعض الاختلافات أيضا: فمثلا؛ طاقة التأين للهيدروجين عالية جدا مقارنة بالفلزات القلوية، وذلك بسبب أن الإلكترون $1s$ في ذرة H ممسوك بإحكام إلى النواة بسبب حجمها الصغير. كذلك فحجم أيون H^+ صغير للغاية مقارنة بأحجام أيونات الفلزات القلوية.

التشابه مع الهالوجينات:

(١) الهيدروجين له أيضا قابلية لاكتساب إلكترون واحد لإكمال غلاف k والوصول إلى الترتيب الإلكتروني للهيليوم، لذا يتحول إلى أيون سالب H^- . والهالوجينات لها سبعة إلكترونات (ns^2p^5) بأغلفتها الخارجية، وعليه فذراتها أيضا لها قابلية قوية لاكتساب إلكترون والوصول إلى الترتيب المستقر للغازات النبيلة، وتكون بالتالي أيونات سالبة.

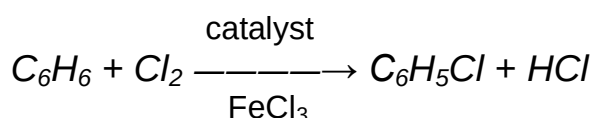
(٢) طاقة التأين للهيدروجين (1312 KJ/mol) قيمتها قريبة من طاقات تأين الهالوجينات:

$F (1680.8 \text{ KJ/mol}), Cl (1255.5 \text{ KJ/mol}), Br (1142.8 \text{ KJ/mol}), I (1008.8 \text{ KJ/mol})$

(٣) جزيء الهيدروجين ثنائي الذرة، وكذلك جزيئات الهالوجينات.

(٤) الهيدروجين يكون هيدريدات مع الكربون (مثلا CH_4, C_2H_2)، والهالوجينات أيضا تكون هاليدات معروفة مع الكربون (مثل $CHCl_3, CCl_4$).

(٥) يمكن إحلال الهالوجين محل الهيدروجين بالمركبات العضوية بطرق مناسبة:



ولكن هناك أيضا بعض وجوه الاختلاف:

يختلف الهيدروجين عن الهالوجينات في أن قابليته أقل كثيرا لتكوين الأنيون H^- ؛ فألفته الإلكترونية (72.8 KJ/mol) أقل من تلك الخاصة بالهالوجينات، والتي تزيد عن (295 KJ/mol). فهو يكون هيدريدات مستقرة فقط مع الفلزات ذات الكهروموجبية العالية مثل (Na, Ca) مكونا (NaH, CaH_2). بالنظر إلى السلوك الشاذ للهيدروجين، فمن الصعب تعيين أي موضع محدد له بالجدول الدوري، فهو يختلف عن الفلزات القلوية في كونه أقل كثيرا في الكهروموجبية، وعن الهالوجينات في كونه أقل كثيرا في الكهروسالبية. لذا فموضع الهيدروجين بالجدول الدوري يبقى لغزا.

خواص الهيدروجين:

يكون الهيدروجين مركبات تساهمية مع عدد من العناصر اللا فلزية مثل الأكسجين والفلور والكلور والبروم... الخ. ولكن عند درجات الحرارة العادية فالهيدروجين ليس فعالا جدا، بسبب وجوده في الحالة الجزيئية حيث يكون له تركيب الهليوم المستقر ($H:H$). وهو يتحد مع الأكسجين والكبريت والنيتروجين والبروم واليود... الخ، فقط عند الإمداد بالطاقة على هيئة حرارة.

فمع الأكسجين مثلاً؛ التفاعل $(2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O)$ لا يُدرك حتى عند 300°C .. والتفاعل بطيء جداً حتى عند 500°C م. (فقط) عند 700°C م يصبح التفاعل لحظياً.. وعند درجات حرارة أعلى يصبح متفجراً. ويعتقد أنه عند الإمداد بالطاقة للخليط الغازي على هيئة حرارة، تتفكك بعض جزيئات الهيدروجين إلى ذرات حيث تتحد بسهولة. علاوة على ذلك، ونظراً لأن التفاعل طارد للحرارة، فالحرارة الناتجة تفكك جزيئات أكثر إلى ذرات وينتج تأثير تراكمي.. وهذا يفسر الطبيعة اللحظية والمتفجرة للتفاعل.

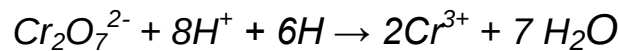
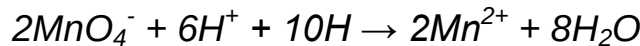
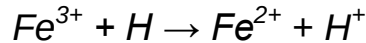
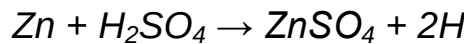
الاتحاد مع الكبريت (لتكوين H_2S) يحدث أيضاً عند درجات حرارة عالية، ولكنه ليس عنيفاً. والاتحاد مع النتروجين يتطلب درجة حرارة عالية (450°C - 500°C م) إلى جانب ضغط عالي (200 جوي) ووجود عامل حفاز؛ لينتج النشادر. ويتحد الهيدروجين مع الفلزات الكهروموجبية القوية (مثل Li, Na, K, Ca) بالتسخين مكوناً هيدريدات، وهي مركبات أيونية (حيث يكون الهيدروجين أنيوناً) لها درجات انصهار عالية، وتوصل الكهرباء عند صهرها.

الهيدريدات الفلزية لها تطبيقات صناعية عديدة؛ فمثلاً يستخدم هيدريدا الكالسيوم والليثيوم في مولدات الهيدروجين النقال لأن كلا منهما يعطي كميات كبيرة من الهيدروجين عند إضافته للماء.. والهيدريدات أيضاً عوامل مختزلة جيدة.

ويستخدم غاز الهيدروجين كعامل مختزل.. أكاسيد الفلزات الأقل كهروموجبية مثل (Cu, Zn, Pb, Fe) تختزل عندما تسخن ويمرر غاز الهيدروجين فوقها. أكاسيد الفلزات الأكثر كهروموجبية مثل الفلزات القلوية والقلويات الأرضية لا تختزل بالهيدروجين. وهناك بعض الكلوريدات تختزل بالهيدروجين.

الهيدروجين حديث التوليد (Nascent hydrogen):

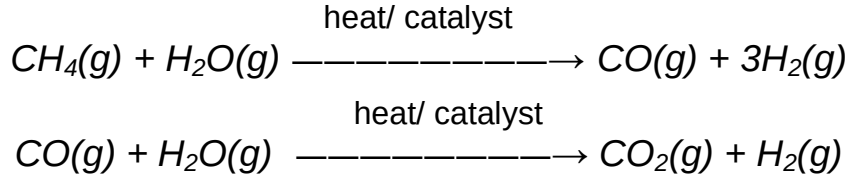
غاز الهيدروجين لا يمكنه اختزال المحاليل الحمضية المحتوية على أيونات حديدك، برمنجنات، أو دايكرومات. ولكن إذا أضيفت قطعة خارصين Zn صغيرة إلى هذه المحاليل فإن هذه الأيونات تختزل إلى أيونات حديدوز، منجنوز، أو كروميك، بالترتيب:



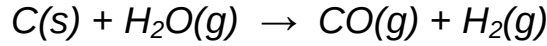
لذا فمن الواضح أن الهيدروجين لحظة تكونه يكون أكثر نشاطاً من غاز الهيدروجين العادي. يعرف هذا الهيدروجين (المنتج في حالة تلامس مع المادة المختزلة) بالهيدروجين حديث التوليد.

تحضير الهيدروجين:

الهيدروجين مادة صناعية هامة، والمصدر الرئيس له هو الغاز الطبيعي.. حيث يستخلص منه بالتفاعل مع بخار الماء، عند درجات حرارة عالية، وفي وجود عامل حفاز:

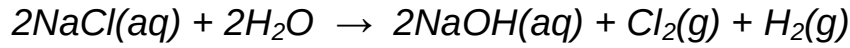


يفصل H_2 من CO_2 بسهولة بإمرارهما خلال الماء حيث يذوب CO_2 ولا يذوب H_2 .
ويحضر من الماء.. بتفاعل بخاره مع الكربون (الفحم) عند 1000°C :



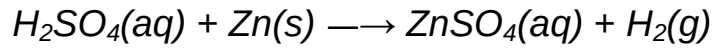
يسمى الخليط الناتج (غاز الماء)، ويمكن تحويله إلى ميثانول، ويستخدم في الصناعة كخليط غازي قابل للاحتراق يمكن نقله خلال الأنابيب (على عكس الفحم الصلب).

كما يحضر أثناء التحليل الكهربائي للماء المالح لإنتاج الصودا الكاوية، حيث ينتج H_2 أيضا.. والتفاعل النهائي هو:

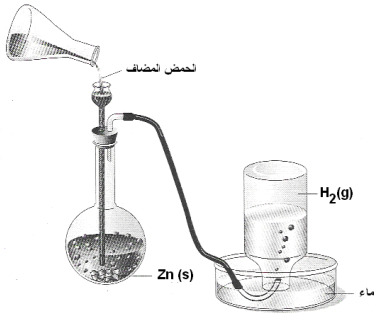


يبحث العلماء الآن عن طرق جديدة لإنتاج الهيدروجين، منها استخدام الطحالب الخضراء، وكذلك تحويل مشتقات الكتلة الحيوية biomass مثل الجلوكوز أو السوربيتول، ويمكن أن يتم ذلك عند درجات حرارة منخفضة باستخدام عامل حفّاز.

ويحضر الهيدروجين معمليا بتفاعل فلز نشط مع حمض:



الرسم التالي يوضح طريقة تحضير الهيدروجين معمليا بتفاعل الخارصين مع حمض مثل H_2SO_4 .



مركبات الهيدروجين:

يتحد الهيدروجين مع معظم العناصر الأخرى لتكوين مركبات. ونظرا لأن

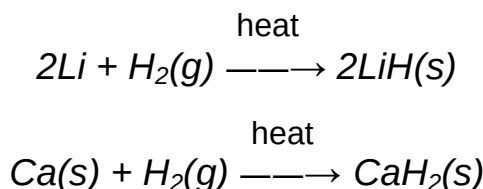
سالبيته الكهربائية تبلغ ٢,٢؛ لذا فهو يكوّن مركبات عندما يكون هو الأكثر لا فلزية، وأيضا عندما يكون الأكثر فلزية. تسمى المركبات في الحالة الأولى (هيدريدات) حيث يتواجد الهيدروجين على هيئة (H^-) ، أو ضمن العنصر الآخر (مثل في هيدريد البالاديوم).. وفي الحالة الثانية يتجه لأن يكون (تساهميا) لأن H^+ يكون نواة عارية لذا تكون له قابلية قوية لجذب الإلكترونات تجاهه. لذا نرى (حتى في المحلول الحمضي) الأيونات مثل الهيدرونيوم H_3O^+ وقد اتصل البروتون بشيء.

الهيدريدات:

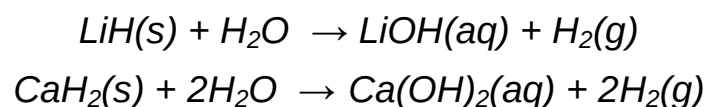
توجد هيدريدات أيونية، وهيدريدات تساهمية، وهيدريدات فلزية (خلالية أو بينية):

*الهيدريدات الأيونية:

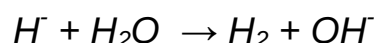
تتكون من H، وفلز نشط. بسبب السالبية الكهربية العالية لـ H، فهو يتحد مباشرة مع الفلزات النشطة بالمجموعتين ١، ٢ أ باكتساب إلكترون وتكوين أيون هيدريد (H⁻)، ليكمل غلاف تكافئه:



هذه المركبات تكون حساسة جدا تجاه الرطوبة بسبب قاعدية أيون الهيدريد، الذي يعتبر محبا للبروتون. وفي الماء تكون التفاعلات النهائية كالتالي:



ولكن التفاعل في حقيقته واحد بين (H⁻)، و (H₂O):



وهو تفاعل أكسدة/ اختزال، لأن H⁻ يختزل الماء إلى H₂، ويتأكسد هو إلى H₂.

*الهيدريدات التساهمية:

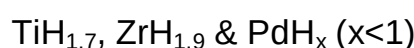
يمكن للهيدروجين أيضا أن يكمل غلافه الخارجي بالمساهمة (المشاركة) الإلكترونية:

- مع الهالوجينات: يكون مركبات بالمعادلة العامة (HX) مثل HF، HCl ... الخ.
- مع عناصر المجموعة ٦: يكون مركبات بالمعادلة العامة (H₂X) مثل H₂O، H₂S
- مع عناصر المجموعة ٥: يكون مركبات بالمعادلة العامة (XH₃) مثل NH₃، PH₃
- مع عناصر المجموعة ٤: يكون مركبات بالمعادلة العامة (XH₄) مثل CH₄، SiH₄

*الهيدريدات الفلزية (الخلالية أو البينية):

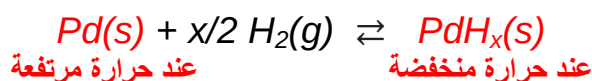
تتكون بتفاعل اللانثانيدات lanthanides، والأكتينيدات actinides وبعض الفلزات الانتقالية مع كميات متغيرة من H₂. هذه الهيدريدات لها معادلة عامة MH_x، حيث x هي عدد H، وتسمى الهيدريدات الخلالية (البينية)، لأنه يعتقد أنها تتكون من شبكة بلورية من ذرات الفلز، حيث تشغل ذرات H (الأصغر) الفراغات بين الذرات الفلزية (الأكبر).

إن طبيعة الارتباط في الهيدريدات الفلزية ليست مفهومة جيدا، وليس معروفا (حتى الآن) هل الهيدروجين موجود على هيئة H أو H⁺ أو H⁻. ونظرا لأن ذرات H يمكن أن تملأ عددا متغيرا من الفراغات بين الذرات؛ فإن العديد من مركبات الهيدريدات الفلزية غير خاضعة لقواعد الحساب الكيميائي، بمعنى أن تركيبها الذري لا يمكن التعبير عنه كنسبة من أعداد كلية صغيرة، مثلا:



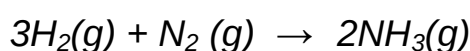
ولكن هناك هيدريدات فلزية أخرى خاضعة لقواعد الحساب الكيميائي مثل TiH_2 & UH_3 . وتعتمد خواص الهيدريدات الفلزية على تركيبها، والذي يعتمد بدوره على الضغط الجزئي لغاز H_2 بالمحيط.. فمثلا PdH_x يسلك كـ (موصل) فلزي عند القيم الصغيرة من x ، ولكنه يصبح (شبه موصل) عندما تصل x إلى حوالي ٠,٥. ذرات H في PdH_x عالية الحركة highly mobile ويمكن لـ H المرور خلال غشاء من فلز الباليديوم.. ونظرا لأن الغازات الأخرى لا تتخلل الباليديوم، فهذه الخاصية يمكن أن تستخدم لفصل H_2 أو D_2 من غازات أخرى.

وينظر إلى الهيدريدات الفلزية الآن كأجهزة محتملة لتخزين H_2 ؛ لأنها يمكن أن تحتوي على كميات كبيرة منه: الباليديوم مثلا يمتص ٩٣٥ مرة أكثر من حجمه H_2 .. هذه الكمية تقابل كثافة للهيدروجين يمكن مقارنتها بكثافته في الحالة السائلة. ولاستخدامه كوقود؛ يمكن تخزين H_2 على هيئة PdH_x حيث يتصاعد عند الحاجة بتسخين PdH_x :



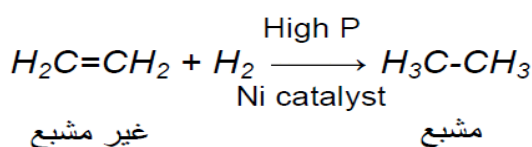
استخدامات الهيدروجين:

- الهيدروجين مطلوب في الصناعة بكميات كبيرة لاستخدامه في إنتاج النشادر (بعملية هابر):

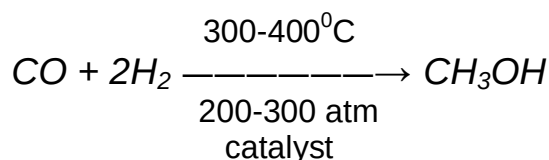


- وفي هدرجة الزيوت والدهون:

يضاف الهيدروجين كيميائيا إلى الرابطة $C=C$ ، فالإيثيلين مثلا يمكن تحويله إلى إيثان بالهدرجة:

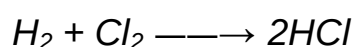


- وفي إنتاج الميثانول:



وقد أمكن تحويل الميثانول إلى جازولين عالي الأوكتان، ولكنه ما زال مكلفا.

- ويستخدم H_2 في صنع HCl :



- ويستخدم أيضا في اختزال الخامات الفلزية.

- ويستخدم الهيدروجين السائل في وقود الصواريخ (مع الأكسجين السائل).

- يستخدم نظير الديتريوم كمهدئ بالمفاعلات النووية لتبطين النيوترونات، وفي تفاعلات الاندماج النووي. كما تستخدم مركبات الديتريوم في الأبحاث الكيميائية والنوعية. ويستخدم التريوم في إنتاج القنابل الهيدروجينية، وفي عمليات الترقيم labeling في البحوث البيولوجية، وكمصدر مشع في البويات المضئية.

- يمكن حرق الهيدروجين في آلات الاحتراق الداخلي، وهناك الآن سيارات وقودها الهيدروجين.. وينظر الآن إلى خلايا الوقود الهيدروجيني على أنها مصدر رخيص ونظيف للطاقة. كما يستخدم كغاز للرفع، نظرا لخفة وزنه.

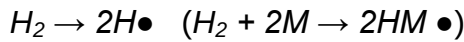
الهيدروجين الذري:

أبسط صورة مستقرة للهيدروجين (تحت الظروف العادية) هي الجزيء H_2 ، ورغم ذلك يمكن الحصول على H الذري من الجزيء إذا وجدت الطاقة الكافية:



وتحت الضغوط المنخفضة؛ فإن إعادة اتحاد الذرات لتكوين الجزيئات في الحالة الغازية يكون بطيئا نسبيا.. فمثلا عند ضغط ٠,٢ تور تكون فترة عمر النصف لذرات H (ثانية واحدة). أما في حالة وجود غاز خامل تحت ضغوط مرتفعة، وفي وجود بعض الفلزات (W, Pd, Pt)، فإن إعادة اتحاد الذرات تحدث سريعا جدا. ويمكن تفكيك جزيئات H_2 حراريا (حوالي ٢٠٠٠ م°)، أو بالتفريغ الكهربائي، أو بالتشعيع بالقوس الزئبقي، أو بالقصف بالإلكترونات.

جزيئات H_2 يمكن أن تتفكك بالانشطار المتماثل:



أو بالانشطار غير المتماثل حيث يتكون أيون هيدريد H^- ، وأيون هيدروجين H^+ ، مثلما يحدث في كثير من المعقدات. ويمكن توليد ذرات H بطريقتين:

- عند تعريض المذيبات المحتوية على H إلى إشعاع مؤين؛ تتكون سلسلة من مواد وسطية ذات عمر قصير تشمل إلكترونات وأيونات وجزيئات مثارة وجذور حرة.. وكثيرا ما تكون ذرات H بين النواتج.
- أمكن أيضا توليد ذرات H في المحلول بالتحلل الضوئي للثايولات:

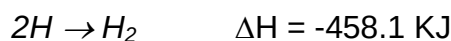


ويمكن دراسة تفاعلات ذرات H في المحلول بالسماح للغاز المتولد (في أنبوبة تفريغ كهربائي محتوي على H_2) ليتدفق مباشرة إلى المحلول.

خواصه:

(١) النشاط وعدم الاستقرار:

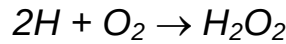
الهيدروجين الذري غير مستقر، إذ تبلغ فترة عمر النصف له ٠,٣ ثانية فقط.. الذرات تتحد بسهولة لتكوين جزيئات، مطلقة كمية كبيرة من الحرارة:



ويحدث الاتحاد بسهولة أكثر في وجود فلزات مثل البلاتين والتنجستن والمليدينوم. وعند ضغط منخفض جدا، تزيد فترة عمر النصف، لأن الذرات تكون على مسافات أبعد وتحتاج لوقت أطول لتلتقي مع بعضها لتكوين جزيئات H_2 .

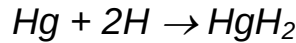
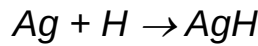
(٢) مع اللا فلزات:

يتحد بسهولة (عند درجات الحرارة العادية) مع الكبريت والفسفور والزرنيخ والأنتيمون والبزمث لتكوين هيدريداتها، ولكنه لا يتحد مع N_2 . كما يتحد مع الهالوجينات على البارد وفي الظلام ويختزلها إلى الأحماض. ويتحد بسهولة مع الأكسجين حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جدا مكونا فوق أكسيد الهيدروجين:



(٣) مع الفلزات:

يتحد مع الفلزات مثل (Li, Na, Ca) عند درجات الحرارة العادية مكونا هيدريداتها. ويتحد مع الفضة والزنبق عند 180° م لتكوين الهيدريد:

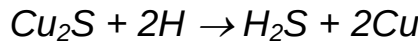
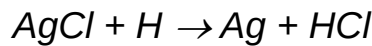
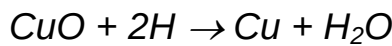


(٤) خاصية الاختزال:

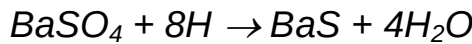
الهيدروجين الذري عامل مختزل فعال:

(أ) اختزال الأكاسيد والكبريتيدات والكلوريدات:

يختزل أكاسيد وكبريتيدات وكلوريدات فلزات معينة (مثل Cu, Ag, Hg & Bi) لتحرير الفلز، عند درجات الحرارة العادية:



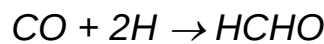
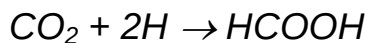
ويختزل كبريتات الباريوم إلى الكبريتيد:



إلا أن الأكاسيد الأكثر استقرارا مثل أكاسيد (Al, Mg, Cr) لا تتأثر.

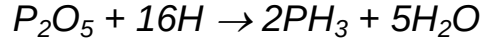
(ب) اختزال أول وثاني أكسيد الكربون:

يختزل CO_2 إلى حمض الفورميك، CO إلى الفورمالدهيد:

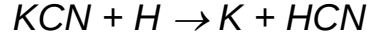
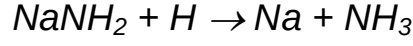
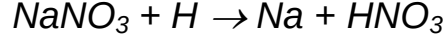


(ج) اختزال الأكاسيد اللا فلزية:

يختزل خامس أكسيد الفسفور إلى فُسفين:

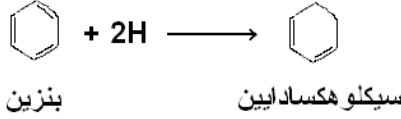


(د) اختزال أملاح الفلزات القلوية: هذه الأملاح تختزل إلى الفلز الحر:

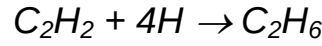
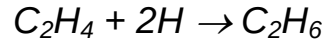


ولكن كبريتات وهاليدات هذه الفلزات لا تتأثر.

(هـ) اختزال المركبات العضوية:

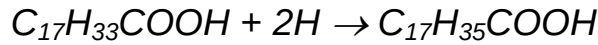


الهيدروجين يختزل البنزين إلى سيكلوهكساديين، ويختزل الأليفينات والأستيلينات إلى الهيدروكربون المشبع المقابل:



ويختزل الهيدروجين أيضا مركبات الفلزات النبيلة إلى الفلز. ويختزل الأيونات السالبة الأكسجينية (مثل MnO_4^{2-} & CrO_4^{2-}) إلى أيونات ذات تكافؤ منخفض (Mn^{2+} & Cr^{3+}).
(و) الهدرجة:

الهيدروجين الذري H يهדרج حمض الأوليك فورا إلى الستياريك:

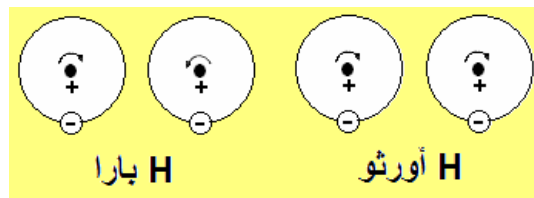


استخدامات H الذري:

يستخدم كعامل مختزل قوي، كما يستخدم في تحضير هيدريدات فلزية معينة مثل (AgH , HgH_2).
ويستخدم في هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة.

أشكال الهيدروجين:

عند الظروف العادية يتكون غاز H_2 من خليط من نوعين مختلفين من الجزيئات يختلفان عن بعضهما في الحركة الدورانية للنواتين. يعرف هذان الشكلان بالشبيه (أورثو)، الشبيه (بارا) هيدروجين. في الهيدروجين الأورثو؛ تكون الحركة المغزلية النووية باتجاهين متوازيين.. وتكون في البارا باتجاهين متعاكسين.



في الظروف القياسية يتكون الهيدروجين من حوالي ٢٥% بارا، ٧٥% أورثو.. وتعتمد النسبة على درجة الحرارة، ولكن لأن الأورثو له طاقة أعلى (هو حالة مثارة) فلا يكون مستقرا في حالته النقية. وفي درجات الحرارة المنخفضة (حول درجة الغليان) تتكون حالة الاتزان غالبا من البارا.

إن عملية التحول بين الشكلين بطيئة، وعند تبريد الهيدروجين وتكثيفه بسرعة فإنه يحتوي على كميات كبيرة من الأورثو. هذه العملية هامة في تحضير وتخزين الهيدروجين السائل، لأن التحول ينتج حرارة أكثر من حرارة التبخير.. ويمكن فقد الكثير منه بالتبخير.

نظائر الهدرجين:

(١) النظير الأكثر شيوعاً هو ${}^1\text{H}$ حيث لا يوجد سوى بروتون واحد في النواة.. لذا يسمى (بروتيوم)، وهو نظير مستقر يشكل ٩٩,٩٨٤% من إجمالي الهيدروجين الموجود بالطبيعة.

(٢) النظير المستقر الآخر هو الهيدروجين الثقيل أو الديتريوم (^2H (D)، حيث يوجد نيوترون إضافي بالنواة، ويُكوّن فقط ٠,٠١٦% من كل الهيدروجين. معنى ذلك أنه توجد بالطبيعة حوالي ٦٠٠٠ ذرة من ^1H مقابل كل ذرة من ^2H .

(٣) النظير الثالث هو (التريتيوم T)، وهو نظير مشع، وبه نيوترونان ${}^3\text{H}$. يتكون في طبقات الجو العليا بتفاعلات نووية تُحث بالأشعة الكونية. هذا النظير يكون فقط ١٠-١% من الهيدروجين الطبيعي الإجمالي.

إن الهيدروجين هو العنصر الوحيد الذي تحمل نظائره أسماءً مختلفة. والنظائر الثلاثة لها خواص كيميائية متشابهة، إلا أنها تختلف عن بعضها البعض في معدلات تفاعلاتها. الخواص الفيزيائية تختلف كثيرا من نظير لآخر بسبب الاختلافات بينها في أرقام كتلتها.

الهروجين الثقيل (الدِّيْتَرِيوم ^2H):

كان اكتشافه نتيجة لملاحظة الاختلافات بين الكتلتين الذريتين الدقيقتين (الفيزيائية والكيميائية) لعنصر الهيدروجين. عند التبخير التجزيئي للهيدروجين السائل وفحص المتبقي الثقيل طيفيا وُجد أنه يحتوي على نظير كتلته الذرية ٢؛ سُمي دِيْتَرِيوم ورُمز له D، وحصل مكتشفه Urey على جائزة نوبل عام ١٩٣٤.

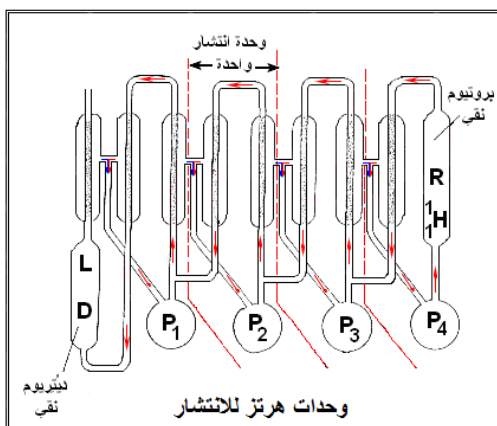
طرق التحضير:

يمكن تحضيره من الهيدروجين العادي أو من الماء الثقيل:

(١) الفصل من H_2 بطريقة الانتشار diffusion:

في هذه الطريقة يستفاد من الاختلاف في معدل الانتشار
للنظيرين:

^1H الأخف ينتشر بسهولة أكثر من ^2H . هذه الطريقة، رغم أنها بطيئة ومملة، فقد وجد أنها تعطي ديتريوم نقي. يُجرى الانتشار عند ضغط منخفض، وكلما قل الضغط كلما زادت كفاءة العملية.



تُجرى عملية الانتشار في سلسلة من الغرف تعرف بوحدات هرتز للانتشار. تحتوي كل وحدة على غشاء مسامي (الجزء المنقط بالرسم)، يمرر غاز الهيدروجين تحت ضغط منخفض بمساعدة مضخات (P_1, P_2, P_3)... ينتشر النظير الأخف (^1H) بمعدل أسرع متحركاً إلى اليمين، بينما ينتشر النظير الأثقل (^2H) بسهولة أقل باقياً في الخلف. وتكرر العملية عدة مرات حتى يتجمع ^1H بالخران R إلى اليمين، بينما يتجمع ^2H بالخران L إلى اليسار. ويمكن زيادة كفاءة العملية بزيادة عدد وحدات الانتشار.

(٢) بالتقطير التجزيئي للهيدروجين السائل:

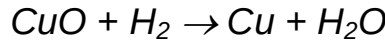
^2H يغلي عند -249.5°C ، بينما يغلي ^1H عند درجة أقل -252.8°C ، لذا يمكن الفصل بالتقطير التجزيئي للهيدروجين السائل لإغنائه بالديوتريوم. ويمكن استخدام الجزء الغني بالديوتريوم لاستخلاص ديوتريوم نقي باستخدام طريقة الانتشار سالفة الذكر.

(٣) بالامتزاز على فحم نباتي:

يمتاز الهيدروجين ^1H على الأسطح الصلبة عموماً بقوة وسهولة أكثر من ^2H ، خصوصاً سطح الفحم النباتي. لذا فعند إمرار خليط من النظيرين فوق فحم نباتي محفوظ عند درجة حرارة الهواء السائل؛ يمتز معظم الـ ^1H ، بينما يمر معظم الـ ^2H .

(٤) الفصل بطرق كيميائية:

النظير الأخف ^1H أكثر نشاطاً من النظير الأثقل ^2H ؛ لذا فعند إمرار غاز الهيدروجين فوق أكسيد نحاس مسخن للاحمرار، يستهلك النظير الأخف ^1H أكثر من النظير الأثقل ^2H في التفاعل:



بهذه الطريقة يتم إغناء الهيدروجين العادي بالديوتريوم، ومن ثم يتم فصله بطريقة الانتشار.

(٥) الفصل من الماء الثقيل (D_2O) بالتحليل الكهربائي:

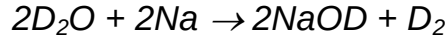
الخطوة الأولى في هذه الطريقة هي الحصول على تركيز أعلى من D_2O بالماء العادي الذي يحتوي على جزء صغير جداً من D_2O (حوالي جزء واحد في كل ٥٠٠٠ جزء). وعلى الرغم من أن نقطة غليان D_2O (101.42°C) هي أعلى قليلاً فقط من نقطة غليان H_2O (100°C)، فقد وجد أنه يمكن الوصول إلى فصل جزئي للماء الثقيل بالتقطير التجزيئي للماء (أي الحصول على تركيز أعلى من D_2O بالماء العادي).

ويمكن زيادة تركيز الماء الثقيل أيضاً بالتجميد التجزيئي للماء.. فالماء الثقيل يتجمد عند 3.8°C عند ١ ضغط جوي، مقارنة بالماء العادي الذي يتجمد عند درجة الصفر. الماء المتبقي بعد التحليل الكهربائي المطول يكون أغنى في محتواه من D_2O .

التحليل الكهربائي للماء الثقيل (وما معه من ماء عادي) يعطي خليطاً من ^2H ، ^1H .. ويكون محتوى ^2H بالخليط أعلى جداً من ^1H ؛ ويتم الحصول على الديوتريوم من هذا الخليط بطريقة الانتشار.

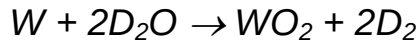
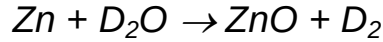
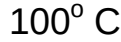
(٦) الفصل من الماء الثقيل (D_2O) بطرق كيميائية:

يمكن الحصول على الديوتريوم من الماء الثقيل بالتفاعل مع فلز الصوديوم:



إلا أن هذه الطريقة تهدر جزءا من الديوتريوم في صورة ديوتريوكسيد صوديوم. ويمكن أيضا الحصول على

الديوتريوم بإمرار بخار (الماء الثقيل) فوق فلزات مسخنة (مثل Zn، W):



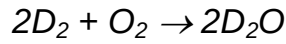
الخواص الفيزيائية:

الديوتريوم، مثل الهيدروجين، عديم اللون والطعم والرائحة، ولا يذوب في الماء، ورديء التوصيل للحرارة والكهرباء. الثوابت الفيزيائية للديوتريوم قريبة من ^1H ، ولكن قيمها مختلفة تماما.

الخواص الكيميائية:

(١) الحرق في الأكسجين:

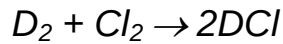
مثل ^1H ؛ الديوتريوم قابل للاشتعال ويحترق في الهواء أو الأكسجين مكونا D_2O :



(٢) مع الهالوجينات:

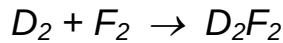
يتحد معها تحت الظروف المناسبة مكونا ديوتريداتها، والتي تشبه الأحماض الهالوجينية الهيدريدية؛ مثلا:

في الضوء



كلوريد الديوتريوم

في الظلام

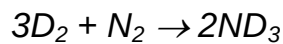


على البارد

(٣) مع النتروجين:

يتحد الديوتريوم مع النتروجين في وجود حفاز مكونا ديوتريد النتروجين الذي يشبه النشادر (يعرف أيضا بـ

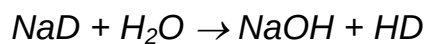
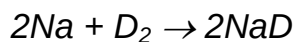
ديتيرو النشادر):



(٤) مع الفلزات:

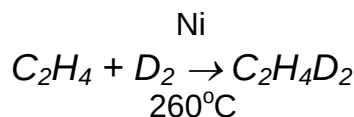
مثل ^1H ، يتحد الديوتريوم مع الفلزات القلوية عند حرارة عالية ($363^\circ C$) مكونا ديوتريدات تشبه الهيدريدات

الفلزية في الخواص الكيميائية والتركيب البلوري:



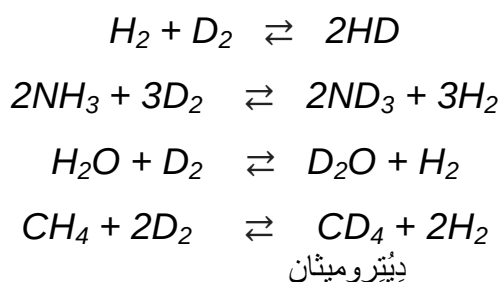
(٥) تفاعلات الإضافة مع الهيدركربونات غير المشبعة:

مثل ^1H ؛ الديتريوم له تفاعلات إضافة مع الهيدركربونات غير المشبعة، لذا فعند إمرار خليط من الديتريوم والإثلين فوق نيكل مسخن، يتكون إثلين ديتريد، وهو هيدركربون مشبع مثل الإيثان:



(٦) تفاعلات التبادل:

ذرات ^1H ، ^2H تؤدي التبادل بسهولة.. يتفاعل الديتريوم مع الهيدروجين، والنشادر، والماء، والميثان عند درجات حرارة عالية، ويتم التبادل مع الهيدروجين جزئياً أو كلياً:

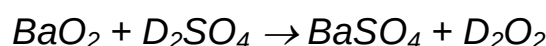


إن تفاعلات التبادل عموماً يتم حفزها بمسحوق النيكل أو الكروم.

مركبات أخرى للديتريوم:

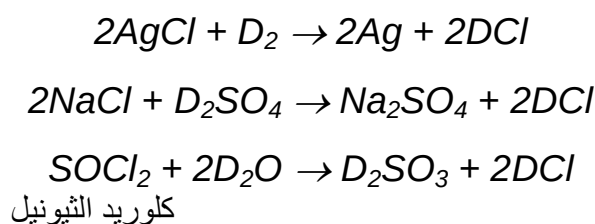
(١) فوق أكسيد الديتريوم:

يحضر بمعالجة فوق أكسيد الباريوم بحمض الديترو كبريتيك المخفف المذاب في D_2O :



(٢) كلوريد الديتريوم:

يحضر بعدة طرق:



استخدامات الديتريوم:

(١) تستخدم الديترونات المسرّعة (أنوية ذرات الديتريوم) في قصف الذرات في التفاعلات النووية، والنشاط الإشعاعي الصّناعي.

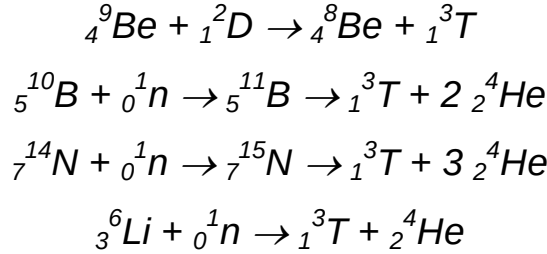
(٢) نظراً لأن إحلال الديتريوم محل الهيدروجين في مركب ما يسبب زيادة في كثافة المركب؛ فقد وجد أن ^2H مفيد كعنصر أثارة (نذير tracer) في البحوث الكيميائية والبيولوجية، وفي فهم آليات التفاعلات المختلفة.

الترتبيوم:

هذا النظير نادر جدا بالطبيعة، إذ يكوّن فقط جزءا صغيرا يمكن إهماله (١٠-١%) من مجموع الهيدروجين.

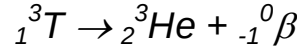
إنتاجه:

تم الحصول عليه بكميات صغيرة جدا بطرق قليلة تعتمد على تفاعلات نووية معينة كالآتي:

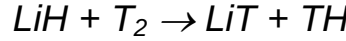


خواصه:

نظير مشع ($t_{1/2} = 12.4 \text{ y}$)، ينحل بقذف جسيمات β متحوّلا إلى ${}_2^3\text{He}$:



نقطة الغليان -١، ٢٤٨ م°، نقطة الانصهار -٤، ٢٥٢ م°، وله نفس التفاعلات الكيميائية مثل ${}_1^1\text{H}$ ، ${}_2^2\text{H}$ ؛ فمثلا عند الحرق في الأكسجين يكوّن أكسيد الترتبيوم T_2O ، ويمكن الحصول على هيدريد الترتبيوم بمعالجة هيدريد الليثيوم بالترتبيوم:



ولكن معدل هذا التفاعل بطيء جدا.

الماء الثقيل D_2O :

تزايدت تطبيقات الماء الثقيل في البحث العلمي، وكمهدئ للنيوترونات في التفاعلات النووية.. لذا فهو يحضر

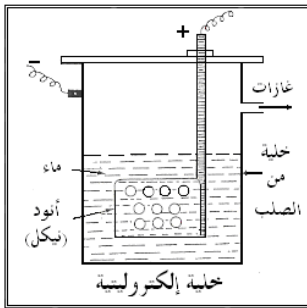
بكميات كبيرة.

تحضيره:

المصدر الرئيس له هو الماء العادي، حيث يفصل منه إما بالتحليل الكهربائي

المطوّل، وإما بالتقطير التجزيئي:

(١) التحليل الكهربائي المطوّل:



يتكون الجهاز من خلية من الصلب طولها حوالي ٤٥ سم وقطرها ١٠ سم. الخلية نفسها تستخدم ككاثود،

بينما يتكون الأنود من شريحة اسطوانية من النيكل بها عدد من الفتحات مثقوبة بها. ويستخدم عدد كبير من

هذه الخلايا للتحليل الكهربائي للماء في مراحل متعددة.. وتحرق الغازات التي يتم الحصول عليها، كل مرحلة

على حدة، ويعاد الماء المتكون إلى المرحلة السابقة.

يتركز الماء الثقيل تدريجيا في الماء المتبقي، وتتكون العملية عادة من خمسة مراحل كالآتي:

المرحلة الأولى:

تستخدم فيها ٣٠ خلية إلكتروليزية، يوضع بكل منها ٣ لترات من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٣% (في الماء العادي). يستخدم في التحليل الكهربائي تيار كهربائي ١١٠ فولت. يتم التخلص من الغازات المتصاعدة (تحتوي على H_2 عادي، O_2). عندما يصل زمن تشغيل التحليل الكهربائي إلى ٧٢ ساعة؛ تصل كمية الماء إلى سُدس حجمها، وتحتوي على ٢,٥% ماء ثقيل.

المرحلة الثانية:

يخضع المتبقي من المرحلة الأولى للتحليل الكهربائي باستخدام ٦ خلايا؛ ويصل محتوى الماء الثقيل إلى حوالي ١٢%. تحرق الغازات المتصاعدة، ويُعاد الماء المتكون إلى خلايا المرحلة الأولى.

المرحلة الثالثة:

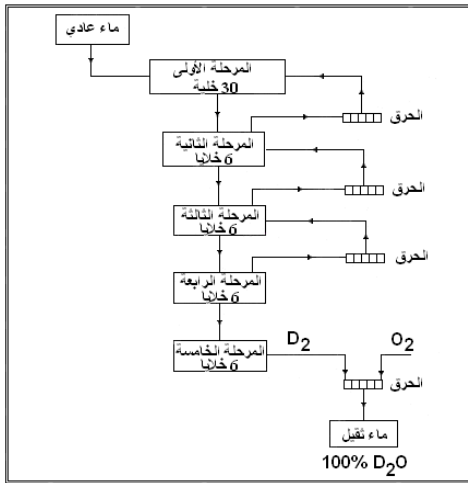
يخضع المتبقي من المرحلة الثانية للتحليل الكهربائي، ويرتفع المحتوى من الماء الثقيل إلى ٦٠% تقريبا. تحرق الغازات المتصاعدة، ويُعاد الماء المتكون إلى خلايا المرحلة الثانية.

المرحلة الرابعة:

يخضع المتبقي من المرحلة الثالثة للتحليل الكهربائي، ويرتفع المحتوى من الماء الثقيل إلى ٩٩,٥% تقريبا. تحرق الغازات المتصاعدة، ويُعاد الماء المتكون إلى خلايا المرحلة الثالثة.

المرحلة الخامسة:

الناتج من المرحلة الرابعة؛ والذي يحتوي على ٩٩,٥% تقريبا من الماء الثقيل، يتم تخليصه من القلوي والشوائب الأخرى بالتقطير، ويخضع ناتج التقطير للتحليل الكهربائي. الهيدروجين المتصاعد يكون H^2 نقي، وهذا ينتج D_2O نقي عندما يحرق في الأكسجين.



(٢) التقطير التجزيئي للماء:

يتم في هذه الطريقة فصل جزئي للماء الثقيل من الماء العادي، ويستفاد من ميزة وجود فرق بسيط في نقطة الغليان بين الماء العادي (١٠٠°م) والماء الثقيل (١٠١,٤٢°م). ونظرا لصلالة هذا الفارق؛ فمن الضروري استخدام عمود طويل جدا، مع تكرار العملية عدة مرات.

خواص الماء الثقيل:

الخواص الفيزيائية:

مثل الماء العادي؛ الماء الثقيل سائل لا لون له ولا طعم ولا رائحة. ولكن توجد اختلافات واضحة في الخواص الفيزيائية كما يوضح الجدول:

الخاصية	H ₂ O	D ₂ O
الكثافة عند ٢٠ م° (جم/سم ^٣)	٠,٩٨٨	١,٠١٧
ن التجمد (م°)	٠,٠	٣,٨٢
ن الغليان (م°)	١٠٠	١٠١,٤٢
د ح الكثافة القصوى (م°)	٤	١١,٦
الكثافة القصوى	١,٠٠٠	١,١٠٧٣
ح الانصهار (KJ/mol)	٦,٠١	٥,٦٨
ح التبخير (KJ/mol)	٤٠,٥	٤١,٩
التوتر السطحي (J/m ²)، عند ٢٠ م°	^٢ -١٠ × ٧,٢٨	^٢ -١٠ × ٦,٧٨
معامل الانكسار، عند ٢٠ م°	١,٣٣٣٠	١,٣٢٨٤
ثابت العازل الكهربائي Dielectric constant	٨٢,٠	٨٠,٥
اللزوجة* (Kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)، عند ٢٠ م°	^٢ -١٠ × ١,٠٠	^٢ -١٠ × ١,٢٦
ذائبية NaCl (g/L)	٣٥٠	٣٠٥
ثابت التأين، عند ٢٥ م°	^{١٤} -١٠ × ١,٠	^{١٤} -١٠ × ٠,٣

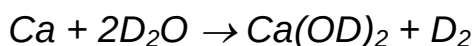
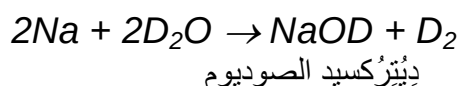
* إن اللزوجة العالية للماء الثقيل هي المسؤولة عن انخفاض ذائبية الجوامد الأيونية مثل NaCl.

الخواص الكيميائية:

يختلف الماء الثقيل عن الماء العادي اختلافات طفيفة في الخواص الكيميائية، إلا أن تفاعلات D₂O أبطأ من تفاعلات H₂O. وفيما يلي بعض الخواص الهامة، وكلها تعطى بالماء العادي ولكن بفاعلية أكبر:

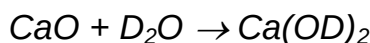
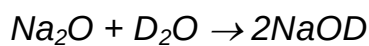
(١) مع الفلزات:

يتفاعل ببطء مع فلزات المجموعتين الأولى والثانية، ويتصاعد ²H:



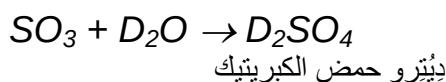
(٢) مع الأكاسيد الفلزية:

تذوب الأكاسيد الفلزية القاعدية في D₂O مكونة قلويات ثقيلة:



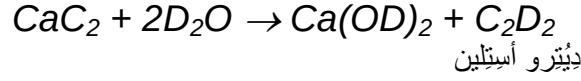
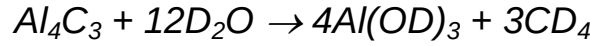
(٣) مع الأكاسيد الحمضية:

يذيبها، وتتكون الأحماض المقابلة المحتوية على ²H:



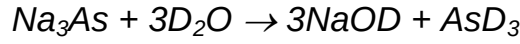
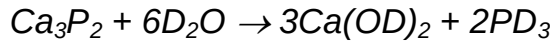
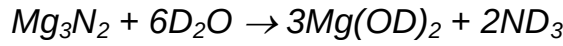
(٤) مع الكربيدات:

مثل الماء العادي؛ يتفاعل D_2O معها مكونا ديوترو الهيدروكربون:



(٥) مع النيتريدات، والفوسفيدات، والزرنيخيدات:

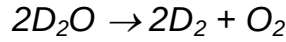
يحلها الماء الثقيل مكونا الديوترو (أمونيا، فوسفين، زرنيخين):



نقطة الانصهار والغليان لمركبات الديوترو أعلى من تلك المقابلة الخاصة بمركبات ^1H .

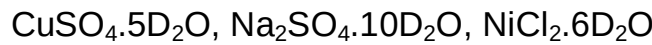
(٦) التحليل الكهربائي:

الماء الثقيل المحتوي على P_2O_5 ذائب (لجعله موصلا جيدا) ينحل إلى ^2H ، O_2 يتصاعدان عند الكاثود والأنود، على الترتيب:



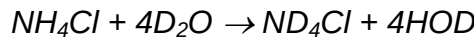
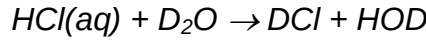
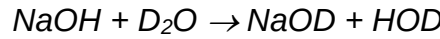
(٧) تكوين مركبات مائية ثقيلة (ديوتراتات):

مثل الماء العادي؛ D_2O يمكنه مرافقة الأملاح كماء تبلور، وتسمى المركبات المائية (الثقيلة) المتكونة ديوتراتات، مثل:



(٨) تفاعلات التبادل:

عند معالجة المركبات المحتوية على H بـ D_2O ؛ يحل ^2H محل ^1H .. وتحدث هذه التفاعلات لحظيا إذا كان H مرتبط أبونيا:



المركبات المحتوية على H غير أيوني تؤدي تفاعلات التبادل ببطء، وتحتاج إلى عامل حفاز.

(٩) الخواص البيولوجية:

لا زالت خاضعة للجدل، رغم أنه ثبت أن الماء الثقيل يعوق نمو الكائنات الدقيقة والنباتات والحيوانات، كما نُشر أن بذور التبغ لا تنمو في الماء الثقيل. ونُشر أيضا أن الماء الثقيل النقي يقتل السمك الصغير، والضفادع الوليدة، والفئران.. عندما تتناوله.

استخدامات الماء الثقيل:

- (١) يستخدم لتهدئة النيوترونات السريعة بالمفاعلات النووية.
- (٢) يستخدم كمركب أثارة (نذير tracer) لدراسة آليات التفاعلات الكيميائية، وللتأكد من تركيب المواد. مثلاً؛ عند معالجة حمض تحت الفسفوروز H_3PO_2 بـ D_2O ؛ وجد أن أيون واحد H^+ من الحمض تم استبدال D به.. ونظراً لأن D لا يتبادل إلا مع H^+ الأيوني، فكان من السهل استنتاج أن H_3PO_2 يحتوي على H واحدة قابلة للتأين، أي أنه حمض أحادي البروتون.
- (٣) يستخدم الماء الثقيل كأحد المراجع في التحليل بطيف الرنين النووي المغنطيسي NMR.

عناصر المجموعة الأولى

The diagram illustrates the filling order of atomic orbitals. The orbitals are represented by colored boxes: green for s-orbitals, orange for p-orbitals, pink for d-orbitals, and light blue for f-orbitals. The sequence of filling is as follows:

- 1s (green)
- 2s (green), 2p (orange)
- 3s (green), 3p (orange)
- 4s (green), 3d (pink), 4p (orange)
- 5s (green), 4d (pink), 5p (orange)
- 6s (green), 4f (light blue), 5d (pink), 6p (orange)
- 7s (green), 5f (light blue), 6d (pink), 7p (orange)

The 4f orbitals are the last to be filled according to the Aufbau principle.

عناصر المجموعتين الأولى والثانية تمثل عناصر الفئة s بالجدول الدوري. الترتيب الإلكتروني هو ns^1 للأولى، ns^2 للثانية. عناصر المجموعة الأولى فلزات نشطة، تكوّن أكاسيد وهيدروكسيدات قوية القلوية.. لذا تسمى الفلزات القلوية. والعنصر الأخير (فرّنسيوم Fr) مشع. عناصر المجموعة الثانية؛ هي أيضا فلزات وتعرف بعناصر القلويات الأرضية.. لأن أكاسيد بعضها عرفت قبل العناصر نفسها، وسميت القلويات الأرضية (لأنها كانت قلوية وموجودة بالأرض)، لذا فعند اكتشاف العناصر سميت بهذا الاسم. العنصر الأخير بالمجموعة الثانية (راديوم Ra) مشع أيضا.

تتكون عناصر المجموعة الأولى من: لِيثيوم Li، صوديوم Na، بوتاسيوم K، روبidium Rb، سيزيوم Cs، وفرانسسيوم Fr. وهي عناصر فعالة جدا، وتُحلّ الماء بسهولة حتى عند حرارة الغرفة.

الخواص العامة للمجموعة:

الخواص الفيزيائية: سبق شرحها في باب سابق.

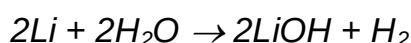
الخواص الكيميائية:

(١) تأثير الهواء:

كل الفلزات القلوية تفقد لمعانها بسرعة عند التعرض للهواء بسبب تكوين أكاسيد على السطح، لذا فهي دائماً تحفظ تحت الكيروسين أو زيت البارافين لحمايتها من تأثير الهواء. وهي تحترق بشدة في الهواء أو الأكسجين مكونة أكاسيد: Li يكون الأكسيد الأحادي Li_2O ، Na يكون فوق الأكسيد Na_2O_2 ، وتكوّن باقي العناصر الأكاسيد الفائقة MO_2 .

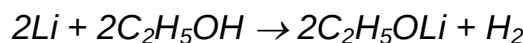
(٢) تأثير الماء:

تتفاعل عناصر المجموعة بسهولة مع الماء مكونة هيدروكسيدات، ويتصاعد H_2 :



الفعالية مع الماء تزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة بسبب زيادة الخاصية الكهروموجبية. والتفاعل شديد جدا مع K، Rb، Cs لدرجة أن H₂ المتصاعد يشتعل تلقائيا.

وتتفاعل هذه الفلزات أيضا مع الكحول لتعطي أكاسيد وهيدروجين:



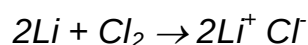
الفعالية تجاه الكحول تزيد أيضا بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

(٣) مع الهيدروجين:

تتكون هيدريدات أيونية (M⁺ H⁻) يكون H فيها H⁻، وتقل سهولة تكوين هيدريدات بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

(٤) مع الهالوجينات:

تتحد عناصر المجموعة معها بسهولة مكونة هاليدات، وهي مركبات أيونية (M⁺ X⁻):



(٥) الذوبان في الزئبق:

تذوب عناصر المجموعة بسهولة في الزئبق مكونة مملغم، وهي عملية طاردة للحرارة.

(٦) الذوبان في النشادر السائل:

كل العناصر القلوية تذوب في النشادر السائل غير المائي لتعطي محاليل زرقاء غامقة، ويغمق اللون بزيادة تركيز المحلول ليصل إلى لون برونزي له لمعان فلزي.. هذه المحاليل مستقرة، وتنحل (ببطء) مطلقة H₂.

(٧) الإيصالية الأيونية Ionic conductance:

أيونات الفلزات القلوية بالمحلول المائي لها قدرة عالية على توصيل الكهرباء. الإيصالية الكهربائية لأيون Li⁺ (الأصغر) من المتوقع أن تكون الأعلى، ونظرا لأن الحجم الأيوني يزيد من Li إلى Cs، لذا فالإيصالية الأيونية من المتوقع أن تقل بالترتيب:



ولكن وجد تجريبيا أن Cs⁺ هو الأعلى، Li⁺ هو الأقل، ويكون الترتيب في الحقيقة:



وتفسير ذلك سبق شرحه في باب الخواص الفيزيائية (تميه الأيونات).

مقارنة بين الليثيوم وباقي عناصر المجموعة:

(١) Li أكثر صلابة، ونقطتا الانصهار والغليان له أعلى.

(٢) هو الأقل نشاطا تجاه الكواشف الكيميائية المختلفة، لذا يحل الماء عند ٢٥° م ببطء، على عكس العناصر الأخرى.

(٣) هو الوحيد بين عناصر المجموعة الذي يتفاعل مع النتروجين ليعطي (نتريد الليثيوم Li₃N).

(٤) هيدريد الليثيوم LiH هو الأكثر استقرارا بين هيدريدات المجموعة.

(٥) يتفاعل Li مع البروم ببطء شديد، وتتفاعل العناصر الأخرى بعنف.

(٦) عند حرقه في الهواء أو الأكسجين؛ Li يعطي فقط أحادي الأكسيد Li₂O، والعناصر الأخرى تعطي فوق الأكسيد أو أكاسيد فائقة.

(٧) هيدروكسيد الليثيوم ينحل عند التسخين للاحمرار مكونا Li₂O، والهيدروكسيدات الأخرى لا تنحل حتى عند التسخين للاحمرار.. وله أيضا أقل ذوبانية بين الباقين.

(٨) كربونات الليثيوم أقل استقرارا (حراريا)، وتنحل إلى الأكسيد عند التسخين الهادئ:



كربونات العناصر الأخرى مستقرة جدا تجاه الحرارة، والسبب هو أن الشبكة البلورية لـ Li₂O أكثر استقرارا من الشبكة البلورية لـ Li₂CO₃. والشبكات البلورية لـ M₂O للعناصر الأخرى أقل استقرارا من الشبكات البلورية لـ M₂CO₃.

(٩) الأكسيد Li₂O أقل قاعدية من أكاسيد العناصر الأخرى، ويذوب في الماء بسهولة أقل من أكسدي Na، K.

(١٠) هيدروكسيد الليثيوم قاعدة أضعف كثيرا من هيدروكسيد الصوديوم أو K، وذوبانيته يمكن مقارنتها بذوبانية هيدروكسيد الكالسيوم.

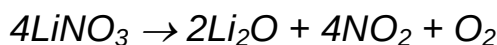
(١١) فلوريد، وفُسفات، وأكسالات وكربونات Li شحيحة الذوبان في الماء مثل الأملاح المقابلة للمغنيسيوم، على عكس المركبات المقابلة لـ Na، K.

(١٢) كلوريد ونترات Li يذوبان في الكحول، بينما الأملاح المقابلة لباقي العناصر لا تذوب.

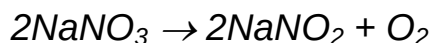
(١٣) بروميد ويوديد Li يذوبان بالمذيبات العضوية، والمقابلان لـ Na، K لا يذوبان.

(١٤) كلوريد Li يفصل من المحلول المائي على هيئة بلورات متميئة LiCl.2H₂O، وكلوريدات العناصر الأخرى لا تتميه عند درجات الحرارة العادية.

(١٥) عند تسخين نترات Li؛ يتصاعد NO₂، O₂:



عند تسخين نترات Na، K؛ يتصاعد O₂ فقط:



(١٦) الكبريتات Li₂SO₄ لا تشبه كبريتات العناصر الأخرى، إذ لا تكون الشبّة.

(١٧) بسبب صغر حجمه وبالتالي الكثافة العالية للشحنة، Li له قوة استقطاب عالية.. يستقطب السحابة الإلكترونية بجزيئات الماء بفاعلية أكثر من العناصر الأخرى، لذا فهو الأكثر تميهًا.

وللسبب نفسه؛ هناك أملاح عديدة لليثيوم تتميه (مثلا LiClO₄. 3H₂O) بينما لا تتميه أملاح العناصر الأخرى. وبسبب التميّه المفرط؛ حجم Li⁺ بالمحلول المائي أكبر حتى من حجم Cs⁺.

العلاقة (القُطْرِيَّة) بين الليثيوم والمغنسيوم:

هناك علاقة قُطْرِيَّة بين بعض عناصر الجدول الدوري، حيث يتشابه العنصر مع العنصر الذي يقع أسفل جاره الأيمن:

المجموعة ←	4	3	2	1
العناصر	C	B	Be	Li
	Si	Al	Mg	Na

هذه العلاقة القُطْرِيَّة سببها قوى الاستقطاب المتماثلة بين العنصرين، رغم وجود شحنتين مختلفتين عليهما. يختلف Li في وجوه عدة عن باقي مجموعته، ولكن هناك تشابها كبيرا مع Mg الذي يتواصل معه قُطْرِيًّا. وفيما يلي بعض أوجه التشابه:

- تقارب قيمتي نصف القطر الذري، وكذلك الأيوني.
- قوة الاستقطاب متماثلة تقريبا.
- السالبية الكهربائية (س ك) متقاربة.
- حل الماء ببطء وطرْد H_2 .
- التفاعل بصعوبة مع البروم السائل.
- التفاعل مع النتروجين وتكوين نتريد.
- تكوين الأكسيد الأحادي Li_2O ، MgO .
- هيدروكسيدا العنصرين شحيحا الذوبان في الماء، وكلاهما قاعدة ضعيفة.
- مركبات الفلوريد والفسفات والأكسالات والكربونات لكليهما شحيحة الذوبان في الماء.
- الكلوريد لكليهما يفصل من المحلول المائي على هيئة بلورات مميّهة $(LiCl \cdot 2H_2O)$ ، وكلاهما مَمَيِّع.
- والنترات لكليهما تعطي بالتسخين NO_2 ، O_2 بالإضافة إلى الأكسيد.

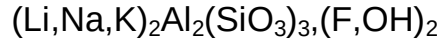
استخدامات الفلزات القلوية:

هذه العناصر غالبية جدا، ونشطة جدا؛ لذا لا تصلح للاستخدام في الأغراض العادية التي يصلح معها استخدام عناصر أخرى، أقل نشاطا وثمانا. لذا فهي تستخدم لأغراض خاصة مثل استخدام مصهور Na كموصل ممتاز للحرارة من قلب المفاعل النووي إلى خارجه للاستفادة منها، واستخدام CS في الخلايا الكهروضوئية، واستخدام بعضها كعامل مختزل قوي في بعض التفاعلات.. الخ.

تحضير الفلزات القلوية:

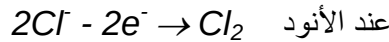
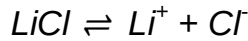
الليثيوم Li:

الليثيوم منتشر في الطبيعة على نطاق واسع، ولكن الكميات الموجودة في أي معدن تكون دائما قليلة، والاستخلاص ليس سهلا، وهو موجود في معادن مثل ليثاميكًا:



الذي يحتوي على ١,٥ % Li.. وكذلك البيتا لايت $LiAl(Si_2O_5)_4$ الذي يحتوي على ٣,٧-٢,٧ % Li. وتوجد أملاحه أيضا في بعض مياه الينابيع، وبعض النباتات مثل التبغ والقصب والبنجر. ويحضر Li بتحويل المعدن أولا إلى كلوريد الليثيوم، ثم فصل Li بالتحليل الكهربائي، كالآتي:

- (١) يسحق المعدن ويغلى مع H_2SO_4 ثم يرشح لفصل السليكا SiO_2 غير الذائبة.
- (٢) يعالج المحلول بالكمية المحسوبة من كربونات الصوديوم لترسيب Al، Fe.. ثم تضاف كمية وفيرة من كربونات الصوديوم إلى الرشيح لترسيب Li على هيئة كربونات.
- (٣) يرشح الناتج، ويذاب في HCl ليعطي كلوريد الليثيوم؛ الذي ينقى بالاستخلاص مع الكحول.
- (٤) يصهر خليط من كلوريد الليثيوم، وكلوريد البوتاسيوم؛ ويخضع للتحليل الكهربائي في خلية إلكتروليتيّة، إضافة لكلوريد البوتاسيوم يزيد التوصيلية، ويقلل نقطة الانصهار).
- (٥) تشغل الخلية عند درجة حرارة ٤٠٠°م، وجهد كهربائي ٨-٩ فولت.

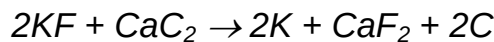


الصوديوم Na:

يتواجد في الطبيعة في أملاحه؛ مثل الملح الصخري NaCl، ونترات الصوديوم $NaNO_3$ وغيرها. ويستخلص بالتحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم المصهور في وجود كلوريد الكالسيوم، وفلوريدات قلوية لا تتحلل عند الجهد الكهربائي المطبق، ولكنها تقلل نقطة انصهار كلوريد الصوديوم من ٨٠٠°م إلى حوالي ٦٠٠°م، والتي يقل عندها فعل التآكل للصوديوم والكلور.

البوتاسيوم K:

البوتاسيوم K، مثل Na، يتواجد في الطبيعة على هيئة أملاح بوتاسيوم؛ مثل الكارناللايت $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ وغيرها. لا يستخلص الفلز من هذه الأملاح، ولكن بتسخين فلوريد البوتاسيوم مع كربيد الكالسيوم في اسطوانة من الصلب عند حوالي ١٠٠٠°م:



الروبيديوم Rb:

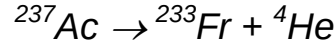
الروبيديوم Rb عنصر نادر رغم تواجده بمساحات واسعة بالطبيعة مع الفلزات القلوية الأخرى. معدن الكارناللايت يحتوي على حوالي ٠,٠٤ % RbCl وهو المصدر الأكثر أهمية للفلز. يستخلص العنصر إما بالتحليل الكهربائي لمصهور RbCl أو RbOH، وإما باختزال كربونات الروبيديوم أو هيدروكسيد الروبيديوم باستخدام Al أو Mg.

السيزيوم Cs :

السيزيوم عنصر نادر أيضا، والخامة الرئيسية له هي البوليوسيت ($\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}$) التي تحتوي على ٢٧% Cs. يستخلص الفلز من هذا المعدن بتسخينه مع Ca عند ٩٠٠°م، فيتطاير حوالي ٨٥% من Cs المتكون، وتبرد الأبخرة ثم ينقى بالتسامي التفريغي عند ٣٥٠-٤٠٠°م للحصول على الفلز النقي.

الفرنسيوم Fr :

يحضر إشعاعيا بانحلال الأكتينيوم:

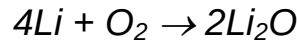


الخواص الكيميائية لعناصر المجموعة الأولى:

الليثيوم Li :

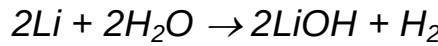
(١) تأثير الهواء:

يحترق Li بالتسخين (٢٠٠°م) في الهواء أو الأكسجين:



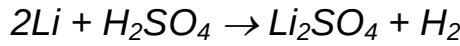
(٢) تأثير الماء:

Li يحل الماء البارد، ويتصاعد H_2 :

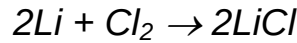
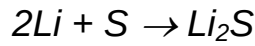
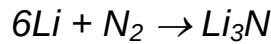
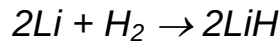


(٣) تأثير الأحماض:

يتفاعل Li بسهولة مع الأحماض المخففة، ويتصاعد H_2 :

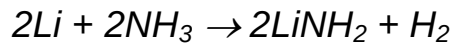


(٤) مع اللا فلزات:



(٥) مع النشادر:

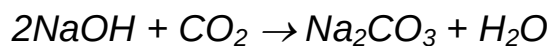
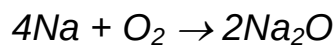
بإمرار غاز النشادر خلال مصهور Li يتكون الأميد:



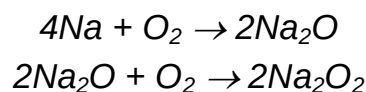
الصوديوم Na :

(١) تأثير الهواء:

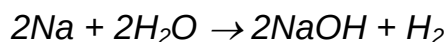
يفقد الصوديوم بريقه بسرعة في الهواء الرطب: في البداية تتكون طبقة رقيقة من أكسيد Na_2O ، الذي يتحول بسهولة إلى الهيدروكسيد بفعل الرطوبة، ثم إلى كربونات بفعل CO_2 إن وجد:



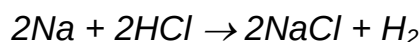
عند تسخينه في تيار من الهواء أو الأكسجين، يحترق مكونا خليطا من أحادي، وفوق أكسيد الصوديوم.. ولكن عند الإمداد بالأكسجين يتأكسد بالكامل إلى فوق الأكسيد:



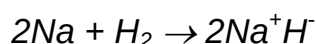
(٢) تأثير الماء: يحل الماء بسرعة شديدة ، ويتصاعد H_2 :



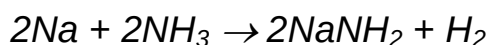
(٣) مع الأحماض: يتفاعل بسهولة مع الأحماض المخففة، ويتصاعد H_2 :



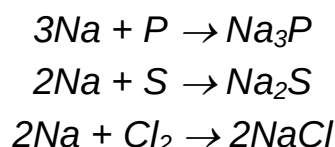
(٤) مع الهيدروجين H_2 (بالتسخين):



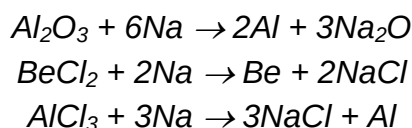
(٥) مع النشادر (بالتسخين):



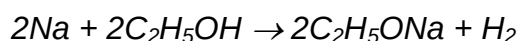
(٦) مع اللا فلزات:



(٧) كعامل مختزل قوي:



(٨) مع الكحول:



هذا التفاعل هادئ، ويوفر طريقة آمنة لإزالة الصوديوم الزيادة من التفاعلات المختلفة التي تشمل Na.

البوتاسيوم K:

يشبه Na في خواصه الفيزيائية والكيميائية، إلا أنه أكثر ليونة، وأكثر نشاطا من الناحية الكيميائية. لذا فهو يتفاعل مع الماء بعنف أكبر، وحرارة التفاعل أعلى جدا لدرجة أن H_2 المتصاعد يشتعل. وعند حرقه في مزيد من الأكسجين؛ يكون الأكسيد الفائق KO_2 (Na يعطي Na_2O_2). والبوتاسيوم K له نشاط إشعاعي ضئيل بسبب وجود آثارات (نذيرات tracers) من النظير المشع K^{40} .

الروبيديوم Rb، السيزيوم Cs، و الفرنسيوم Fr:

الروبيديوم Rb أكثر نشاطا من البوتاسيوم K؛ يشتعل تلقائيا في الهواء، ويتفاعل بعنف مع الماء. عند تعرض Cs للهواء؛ ينصهر أولا ثم ينفجر إلى لهب.. وهو يحل الماء البارد بعنف كبير مكونا $CsOH$ ، وهو أقوى القواعد كلها. درست الخواص الكيميائية للفرنسيوم Fr بطرق كيميائية إشعاعية، وخواصه كما هو متوقع لأثقل الفلزات القلوية.

عناصر المجموعة الثانية

The diagram illustrates the periodic table with orbitals represented by colored boxes. The colors correspond to the types of orbitals: green for s, yellow for p, blue for d, and red for f. The elements are arranged in rows, with the first row containing H and He, the second row containing Li through Ne, the third row containing Na through Ar, the fourth row containing K through Kr, the fifth row containing Rb through Xe, the sixth row containing Cs through Rn, and the seventh row containing Fr through Og. The orbitals are represented by colored boxes: green for s, yellow for p, blue for d, and red for f. The diagram shows that the outermost shell is the most reactive, and the number of valence electrons increases from 1 to 8 across the periodic table.

تشمل عناصر المجموعة الثانية: بريليوم Be، مغنيسيوم Mg، كالسيوم Ca، سترنشيوم Sr، باريوم Ba، و راديوم Ra، وكلها فلزات. أكاسيد Ca، Sr، Ba عرفت قبل عناصرها بكثير، وسميت القلويات الأرضية. وترتيبها الإلكتروني ns^2 .

الخواص العامة للمجموعة:

الخواص الفيزيائية: سبق شرحها في باب سابق.

الخواص الكيميائية:

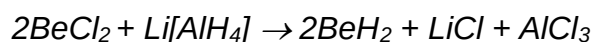
(١) تأثير الهواء والماء:

عناصر هذه المجموعة أقل فعالية من عناصر مجموعة ١ (لأنها أقل كهروموجبية). لذلك فهي تتأكسد ببطء عند التعرض للهواء ولكنها تحترق في الأكسجين لتكوين أكاسيد أيونية MO.

مع الماء: Be لا يحل الماء أو البخار، حتى عند التسخين للاحمرار لأن طبقة رقيقة من الأكسيد تتكون على السطح. Mg يتفاعل فقط مع الماء الساخن.. والعناصر الأخرى تتفاعل مع الماء البارد ولكن بمدى أقل من عناصر المجموعة الأولى.

(٢) مع الهدرجين:

كل العناصر، عدا Be، تتحد بالهيدروجين مكونة هيدريدات (MH₂). هيدريد Be لا يمكن تحضيره بالاتحاد المباشر بين Be، H₂، ولكن يمكن تحضيره بتفاعل كلوريد Be مع هيدريد الألومنيوم ليثيوم:



هيدريدا Be، Mg تساهميان، أما هيدريدات Ca، Sr، Ba فهي مركبات أيونية.

إن الحجم الصغير والشحنة العالية لـ Be^{2+} تجعل له قوة استقطاب عالية، فيستقطب السحابة الإلكترونية لـ H^- فيحدث تداخل جزئي لأفلاك أيونات H^- ، Be^{2+} ، وبالتالي خاصية تساهمية. والشيء نفسه بالنسبة لـ MgH_2 ولكن لمدى أقل.

(٣) مع الهالوجينات:

تتحد كل عناصر المجموعة بسهولة مع الهالوجينات مكونة هاليدات، (MX_2) عند درجات حرارة عالية. هاليدات Be تساهمية، هاليدات العناصر الأخرى أيونية وتذوب بسهولة في الماء، وتقل الذوبانية بالاتجاه إلى أسفل المجموعة (عدا في حالة الفلوريدات).

(٤) تكوين مُمْلَغمات وسبائك:

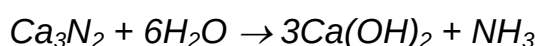
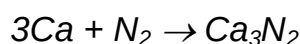
تذوب عناصر هذه المجموعة بسهولة في الزئبق مكونة مملغمات، وتكوّن سبائك مع الفلزات الأخرى.

(٥) مع الأحماض:

بناء على القيم العالية لجهد الأكسدة، فإن عناصر المجموعة الثانية تفرز H_2 بسهولة من الأحماض المخففة. ولكن Be يتفاعل ببطء شديد لأنه يمتلك أقل قيمة لجهد الأكسدة.

(٦) مع النتروجين:

تحترق عناصر المجموعة في النتروجين لتكوين نيتريدات M_3N_2 ، وهذه الأخيرة تتفاعل مع الماء لتكوين



تدرُّج الخواص:

بناء على الزيادة التدريجية في حجم وكتلة الذرات لعناصر المجموعة، فمن المتوقع بالطبع أن يكون هناك تدرج منتظم في الخواص:

(١) نصف القطر الذري والأيوني يزيدان من Be إلى Ba.

(٢) طاقتا التأين الأولى والثانية تقلان من Be إلى Ba.

(٣) الخاصية الكهروموجبية، وبالتالي القدرة على الاختزال، والنشاط الكيميائي.. تزيد تدريجيا بالاتجاه إلى أسفل المجموعة؛ بسبب التناقص التدريجي في طاقة التأين.

(٤) أكاسيد كل العناصر تذوب بالماء لتكوين هيدروكسيدات قاعدية.. وتزيد حرارة التكوين للهيدروكسيدات من Be إلى Ba.

(٥) الصفة القاعدية للهيدروكسيدات تزيد تدريجيا بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

(٦) القابلية لتكوين أكاسيد أعلى، مثل فوق الأكاسيد؛ تزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

(٧) استقرار كربونات عناصر المجموعة تزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعة، حيث تزيد درجة الحرارة

التي تنحل عندها الكربونات بانتظام من Be إلى Ba.

مقارنة بين Be وباقي عناصر المجموعة:

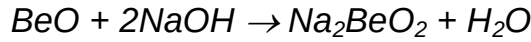
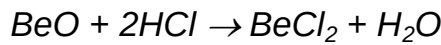
يختلف Be كثيرا عن باقي عناصر المجموعة بسبب حجمه الصغير، والسالبية الكهربية العالية نسبيا، وفيما يلي أهم نقاط الاختلاف:

(١) القابلية لتكوين مركبات أيونية: طاقة تأين Be هي الأعلى، لذا فهو له قابلية أقل لتكوين Be^{2+} ، ولا يكون بالتالي مركبات أيونية.

(٢) القابلية لتكوين مركبات تساهمية: السالبية الكهربية للبرليوم (١,٥)؛ أعلى من باقي العناصر.. لذا فمركباته مع الأكسجين والكلور والنتروجين والكبريت .. الخ، تكون أكثر تساهمية من المركبات المقابلة لـ Ba, Sr, Ca, Mg .

(٣) التفاعل مع الماء: لا يتفاعل Be مع الماء، حتى عند درجات الحرارة العالية؛ وتفاعله مع البخار وتكوين أكسيد BeO غير مؤكد.

(٤) جهد الأكسدة: عنصر Be يمتلك أقل قيمة لجهد الأكسدة، مما يعني أنه يمتلك أقل خاصية كهروموجبية.. لذلك فالأكسيد BeO ، والهيدروكسيد $Be(OH)_2$ ليست لهما صفة قاعدية، ولكنهما مترددين ويذوبان بالأحماض لتكوين أملاح، وبالقلويات لتكوين برلات:



أما أكاسيد وهيدروكسيدات العناصر الأخرى فهي قاعدية، وتزيد الخاصية القاعدية بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

(٥) التفاعل مع الأحماض: بسبب الانخفاض النسبي لجهد الأكسدة، فإن Be لا يطلق H_2 من الأحماض بسهولة، مثل باقي عناصر المجموعة.

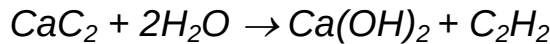
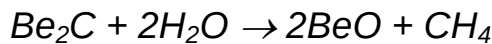
(٦) التفاعل مع H_2 : لا يتحد Be مباشرة مع H_2 لتكوين هيدريد، على عكس باقي عناصر المجموعة. هيدريدا Be, Mg تساهميان، بينما هيدريدات باقي العناصر أيونية.

(٧) التفاعل مع الهالوجينات: كل عناصر المجموعة تكوّن هاليدات بالاتحاد المباشر مع الهالوجينات عند درجة الحرارة المناسبة.. ولكن هاليدات Be تساهمية، وهاليدات العناصر الأخرى أيونية.

(٨) التفاعل مع النتروجين: كما أسلفنا؛ كل عناصر المجموعة تحترق في النتروجين لتكوين نتريدات M_3N .. ولكن نتريد Be متطاير، دون باقي العناصر.

(٩) تكوين كربيدات: كل العناصر (من Mg إلى Ba) تعطي كربيد أيوني MC_2 عند تسخين الفلز أو أكسيده مع C . ولكن Be يعطي Be_2C وليس BeC_2 عند التسخين مع C .

كربيد البرليوم Be_2C يعطي ميثان عند المعالجة بالماء، بينما تعطي باقي العناصر أستلين:

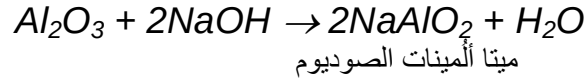
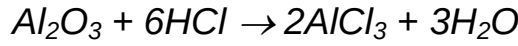
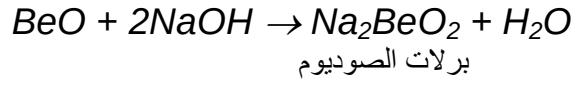
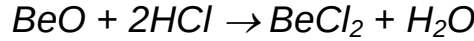


(١٠) تكوين مترابطات: عناصر هذه المجموعة لا تكون مترابطات عديدة، ولكن Be (بسبب صغر حجمه) يعطي عددا من المترابطات المستقرة مثل $[BeF_3]^-$ ، $[BeF_4]^{2-}$. قابلية تكوين مترابطات تتناقص بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

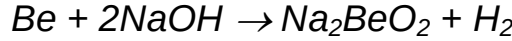
العلاقة (القُطْرِيَّة) بين البرليوم والألمنيوم:

يختلف Be في وجوه عدة عن باقي مجموعته، ولكن هناك تشابها كبيرا مع Al الذي يتواصل معه قُطْرِيًّا، بسبب تقارب قوة استقطاب Be مع Al .. وفيما يلي بعض أوجه التشابه:

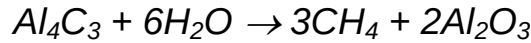
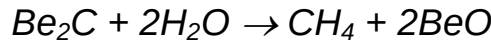
- لكليهما قابلية قوية لتكوين مركبات تساهمية، وجهد الأكسدة لكليهما متقارب جدا.
- عند المعالجة بحمض النتريك المركز؛ كلاهما يصير خاملا بسبب تكوين طبقة حامية.
- كلاهما يكون متراكبات عديدة.
- أكسيدهما مترددان:



➤ كلاهما يتفاعل مع NaOH محررا H₂:



➤ الكربيد لكليهما يتفاعل مع الماء ويعطي ميثان:



➤ الهاليدات لكليهما متشابهة في الذوبانية.

تحضير عناصر المجموعة الثانية:

البرليوم Be:

البرليوم موجود غالبا في السِّلِكَات المترابكة مثل (الفلسبار، الميكا) .. والمصدر الهام له هو معدن البيريل (خام الزمرد) ذو التركيب [Be₃Al₂(SiO₃)₆]. يسحق الخام ويعالج بـ H₂SO₄ فتتكون كبريتات البرليوم، وكبريتات الألمنيوم. تزال كبريتات الألمنيوم بإضافة كبريتات أمنيوم، فيتبلور ملح مزدوج لكبريتات الألمنيوم وكبريتات الأمنيوم، وتبقى كبريتات البرليوم وحدها بالمحلول؛ حيث تفصل وتكلس (تحمص) في فرن تكليس (kiln) عند ١٤٥٠ م للحصول على أكسيد البرليوم، الذي يختزل في فرن قوس كهربائي كالآتي:

يسحق أكسيد البرليوم جيدا، ويخلط بالكوك المسحوق ويوضع بالفرن، وعند ارتفاع درجة الحرارة يأخذ الكربون عنصر الأكسجين من الأكسيد مكونا CO؛ ويبقى Be.

المغنسيوم Mg:

هذا العنصر منتشر على نطاق واسع في الطبيعة، وخاماته الهامة هي المَجْنِزِيْت $MgCO_3$ ، الكَرْنَالِيْت $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ، الأَسْبَسْتُوس $CaMg_3(SiO_3)_4$... الخ. وهو مكون أساسي باليخضور النباتي، وتوجد هاليداته بماء البحر.

يستخلص المغنسيوم بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد المغنسيوم، أو أكسيد المغنسيوم. يستخدم خام الكارنالايْت $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ، أو ماء البحر؛ كمصدر للكلوريد $MgCl_2$.. أما الأكسيد MgO فيتم الحصول عليه من تكليس خام المَجْنِزِيْت. في حالة الكلوريد؛ يرسب الخام أولاً على هيئة $Mg(OH)_2$ بالمعالجة بالجير المطفأ، ويحول الهيدروكسيد إلى الكلوريد بالمعالجة بـ HCl . أما من الأكسيد فيتم الحصول على Mg بالاختزال بالكربون أو السلكون أو الألومنيوم عند حوالي $2000^\circ C$ في جو مفرغ.

الكالسيوم Ca:

يتواجد في الطبيعة على نطاق واسع على هيئة كربونات وكبريتات، وأيضاً على هيئة فُسفات في الفُسْفَرِيْت وفي العظام، وعلى هيئة فلوريد، وسلكات في عديد من الصخور. وهو مكون أساسي بالعظام والأسنان وقشر البيض والأصداف البحرية.. وتتواجد مركباته الذائبة في ماء البحر حيث تتحول بواسطة الكائنات البحرية إلى كربونات كالسيوم (الأصداف). يستخلص الكالسيوم بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الكالسيوم، المخلوط بـ ١٠% فلوريد كالسيوم في إناء من الجرافيت باستخدام كاثود Fe ، وأنود جرافيت.

السترونشيوم Sr:

يتواجد على هيئة $SrSO_4$ بمعدن السُلْسْتِين، وعلى هيئة $SrCO_3$ بمعدن سترُنْشَنِيت، ويتم الحصول عليه بالتحليل الكهربائي لخليط مصهور من كلوريد السترونشيوم، وكلوريد الأمونيوم باستخدام كاثود Fe ، وأنود جرافيت.

الباريوم Ba:

يتواجد على هيئة $BaCO_3$ بمعدن Witherite، وعلى نطاق أوسع على هيئة $BaSO_4$ بمعدن الباريت. ويستخلص بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الباريوم باستخدام كاثود Hg حيث ينفصل مملغم الباريوم.. وبالتقطير يتطاير Hg مخلفاً الباريوم.

الراديوم Ra:

من المعروف أن كل معادن اليورانيوم تحتوي على الراديوم بكميات قليلة. والمصدر الرئيس له هو خامتي اليورانيوم الهامتين (البثسبلند، والكُرْنُوتِيْت). يستخلص الفلز بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الراديوم باستخدام أنود بلاتين-إرديوم، وكاثود زئبق. ويقطر مملغم الراديوم المتكون عند $400 - 600^\circ C$ للحصول على الراديوم.

الخواص الكيميائية لعناصر المجموعة الثانية:

البريليوم Be:

(١) تأثير الهواء:

يتميز البريليوم Be بأنه أكثر استقراراً بالهواء الجاف من Mg ولكنه يتأكسد في الهواء الرطب. وعند تسخينه للاحمرار بالأكسجين أو الهواء يحترق مكوناً أكسيد البريليوم.

(٢) تأثير الماء:

البريليوم Be لا يحل الماء أو بخاره، حتى عند تسخينه للاحمرار، نظراً لتكون طبقة رقيقة حامية من الأكسيد.

- (٣) مع الهيدروجين؛ لا يتفاعل البرليوم مع H_2 تحت أية ظروف.
- (٤) يتحد البرليوم Be بالنيتروجين عند 500°C لتكوين النيتريد Be_3N_2 .
- (٥) البرليوم يهاجم بالهالوجينات (عدا I_2) لتكوين هاليدات.
- (٦) يذوب البرليوم Be بالأحماض المخففة ويحل محل H_2 .
- (٧) حمض النتريك (مخفف أو مركز) يجعل فلز البرليوم Be خاملاً.
- (٨) يذوب البرليوم Be بالقلويات الكاوية الساخنة لتكوين برلات، H_2 :
- $$Be + 2NaOH \rightarrow Na_2BeO_2 + H_2$$

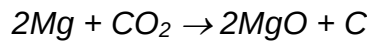
المغنيسيوم Mg:

(١) تأثير الهواء:

المغنيسيوم Mg؛ مستقر في الهواء الجاف، وتتكون طبقة رقيقة من الأكسيد MgO بالهواء الرطب. ويحترق في O_2 أو الهواء مكوناً دخاناً أبيضاً كثيفاً من الأكسيد.

(٢) مع CO_2 :

يحترق مع CO_2 بسبب قابليته للأكسجين:



(٣) مع النتروجين:

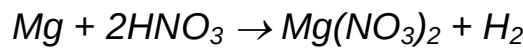
يتحد المغنيسيوم Mg مباشرة عند التسخين، لذا فعند احتراقه في الهواء يتكون كلا من الأكسيد والنيتريد.

(٤) تأثير الماء:

المغنيسيوم Mg لا يحل الماء البارد، رغم أنه من المتوقع أن يفعل ذلك نظراً لموقعه في السلسلة الكهروكيميائية.. والسبب هو تكوين طبقة من هيدروكسيد المغنيسيوم على سطحه، ولكنه يحل بخار الماء مكوناً أكسيد مغنيسيوم ومُطْلَقاً H_2 .

(٥) مع الأحماض:

يتفاعل المغنيسيوم Mg بسهولة مع الأحماض المخففة (بما فيها النتريك)، ويتصاعد H_2 :



حمض الكبريتيك المركز الساخن يعطي SO_2 :

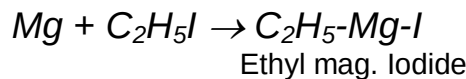


(٦) مع الهالوجينات (بالتسخين): تتكون هاليدات المغنيسيوم بسهولة.

(٧) مع هاليدات الألكيل: يتفاعل المغنيسيوم Mg في محلول إيثيري لتكوين كاشف جرينارد Grignard's

:reagent

ether



الكالسيوم Ca:

يحترق الكالسيوم Ca في الهواء لتكوين CaO، مخلوطا ببعض النتريد Ca_3N_2 . ويحل الماء مطلقا H_2 . مع H_2 : يكون الكالسيوم هيدريدا بالتسخين مع الهيدروجين، وأسهل من Mg. وهو يطلق الهيدروجين H_2 من الأحماض المخففة، ويكون كلوريد كالسيوم بالتسخين مع Cl_2 .

السترونشيوم Sr:

السترونشيوم Sr؛ يشبه Ca في كل من الخواص الفيزيائية والكيميائية، ولكنه أكثر نشاطا.

الباريوم Ba:

الباريوم Ba؛ يشبه Ca، Sr في كل من الخواص الفيزيائية والكيميائية، ولكنه أكثر الفلزات الثلاثة نشاطا. وعندما يكون مسحوقا؛ يحترق تلقائيا عند التعرض للهواء. وهو يحل الماء بسهولة أكثر، ويتحد بالأكسجين بسهولة أكثر من كل من Ca، Sr.

الراديوم Ra:

يشبه Ba في كثير من صفاته الكيميائية والفيزيائية. وهو يتحول إلى لون أسود عند التعرض للجو بسبب تكوين طبقة من نتريد الراديوم Ra_3N_2 . ويحل الماء مكونا هيدروكسيد ومطلقا H_2 . وأهم خاصية له هي إصداره التلقائي للإشعاع (α, β, γ) .. فالراديوم (وأملحه) يتميز بأنه مُشع بقوة.

عناصر المجموعة الثالثة

The diagram illustrates the filling order of orbitals for the ns^2np^1 configuration. The periodic table is shown with the following elements highlighted in orange:

- Boron (B) in the 2p subshell.
- Aluminum (Al) in the 3p subshell.
- Gallium (Ga) in the 4p subshell.
- Indium (In) in the 5p subshell.
- Thallium (Tl) in the 6p subshell.

The configuration ns^2np^1 is indicated in a box at the top right.

تشمل هذه المجموعة خمسة عناصر هي البورون B، الألومنيوم Al، الجاليوم Ga، الإنديوم In، والثاليوم Tl، وترتيبها الإلكتروني (ns^2np^1). كل عناصر المجموعة فلزات عدا البورون.. فهو يمتلك نصف القطر الذري الأصغر والسالبية الكهربية الأعلى من باقي المجموعة، لذا فهو يشارك بالإلكترونات التكافؤ في روابط تساهمية بدلا من نقلها إلى عنصر آخر؛ وهذا هو السبب في أن البورون له خواص لا فلزية.

- البورون B؛ وجوده بالطبيعة ضئيل ومتناثر.
- الألمنيوم Al؛ هو أكثر عناصر المجموعة تواجدا بالطبيعة، وهو فلز مشهور.
- يتميز الجاليوم Ga بالانخفاض غير العادي لنقطة انصهاره (30°C)، وهذا يعطيه المدى الأوسع للحالة السائلة ($30-240^{\circ}\text{C}$). وأهم استخدامات الجاليوم في تصنيع زرنخيد الجاليوم (GaAs)، وهي مادة شبه موصلة تستخدم في صناعة الصمام الثنائي لطابعات الليزر، والألياف الضوئية المستخدمة في الاتصالات.
- يستخدم الإنديوم In أيضا في صنع أشباه الموصلات مثل الترانزستور، والترموترات المقاومة للتيار الكهربائي (ثرمستور).
- الثاليوم Tl؛ سام جدا، وليست له استخدامات تجارية معروفة حتى الآن.

الخواص العامة للمجموعة:

الخواص الفيزيائية: سبق شرحها في باب سابق.

الخواص الكيميائية:

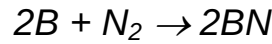
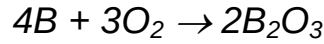
البورون النقي يكون غالبا غير نشط عند درجات الحرارة العادية، ويتأثر بالهواء عند التسخين فقط، ولا يتفاعل مع الماء.. ويهاجم فقط بالأحماض المركزة الساخنة مثل حمض الكبريتيك. ويتفاعل الألمنيوم بسهولة في الهواء، حتى عند درجات الحرارة العادية، مكونا طبقة رقيقة من الأكسيد تحميه من استمرار التأكسد، كما يخل الماء الساخن. والجاليوم والإنديوم لا يُهاجما بالماء البارد أو الساخن إلا إذا وُجد الأكسجين. أما الثاليوم؛ فهو أكثر نشاطا قليلا من Ga، ويكوّن أكسيديا على السطح.

البورون B:

يتواجد في شكلين؛ بلّوري، وعديم الشكل. الأول صلب جدا ومقاوم للحرارة ورديء التوصيل للكهرباء، والثاني مسحوق بني ينصهر عند ٢٠٣٠°م.

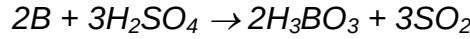
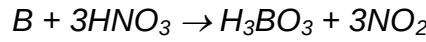
(١) تأثير الهواء:

يحترق البورون عند تسخينه في الأكسجين ليعطي (بلا ماء البوريك)، وإذا تم التسخين في الهواء عند ٧٠٠°م، يتكون بلا ماء البوريك، ونتريد البورون:



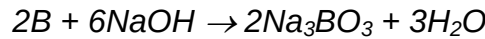
(٢) تأثير الأحماض:

لا يتأثر البورون بـ HCl، ولكنه يتأكسد إلى حمض البوريك مع حمضي النتريك والكبريتيك:



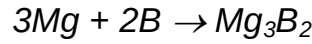
(٣) تأثير القلويات:

يتفاعل البورون مع الهيدروكسيدات القلوية المنصهرة مكونا البورات:



(٤) مع الفلزات:

يعطي (بوريدات) بالتسخين مع الفلزات:



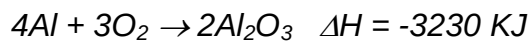
(٥) مع اللا فلزات:

يتحد بالنيتروجين عند التسخين بالهواء ليعطي (نتريد البورون)، ويتحد بالكربون عند درجات حرارة عالية ليعطي (كربيد البورون B_4C). كما يتحد مع الهالوجينات عند درجات حرارة عالية ليعطي ثلاثي هاليد البورون.

الألمنيوم Al:

(١) تأثير الهواء:

لا يتأثر الألمنيوم بالهواء الجاف النقي، أما في الهواء الرطب فتتكون طبقة رقيقة من الأكسيد على السطح فتحمي الفلز من استمرار التأكسد أو التآكل. ويحترق بسهولة في الأكسجين معطيا ضوءا لامعا:



تستخدم الحرارة المتصاعدة من أكسدة Al في قنابل الثرميت، وفي اختزال أكاسيد الكروم، والحديد، والمنجنيز .. الخ.

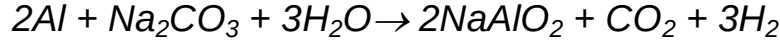
(٢) تأثير الماء:

الألمنيوم النقي لا يتأثر بالماء النقي، ولكن Al غير النقي يتآكل بسهولة بالماء المحتوي على الأملاح.. ويحلل Al الماء المغلي ويتصاعد H_2 .

(٣) تأثير القلويات:

يذوب الألمنيوم بسهولة في القلويات مثل هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم ، وتتكون الألمينات ويتصاعد H_2 .. ويُستفاد من تصاعد الهيدروجين، عند إجراء هذا التفاعل باستخدام نشارة الألمنيوم؛ يستفاد منه في تسليك الأحواض والبالوعات بتوليد ضغط يدفع الرواسب فتسهل إزالتها بالماء.

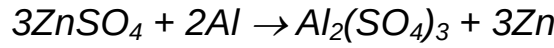
ويذوب الألمنيوم أيضا في محلول مركز ساخن من كربونات الصوديوم:



(٤) تأثير الأحماض:

يذوب Al في كل من HCl، H_2SO_4 المخففين، ويتصاعد H_2 . أما مع H_2SO_4 المركز الساخن؛ فينتج SO_2 . ولكن HNO_3 المركز ليس له تأثير، ويصير الفلز خاملا لتأكسد سطحه.

(٥) إزاحة الفلزات الأخرى: الألمنيوم يطرد النحاس والخرصين (الزنك) والرصاص من محاليل أملاحها:



الجاليوم Ga:

فلز أبيض- فضي صلب وهش، ينصهر عند $29,8^\circ C$. وهو مستقر في الهواء الجاف، ولا يحل الماء البارد أو الساخن، في غياب الأكسجين الحر. ويذوب في القلويات الكاوية، وفي HCl، H_2SO_4 .. ولا يذوب في HNO_3 ، بل يجعله خاملا. ويتحد مباشرة مع الهالوجينات، ومع الكبريت.. ولا يتحد مع N_2 أو H_2 . إن كيمياء الجاليوم تشبه كيمياء الألمنيوم.

الإنديوم In:

عبارة عن فلز أبيض لين، قابل للطرق والسحب، ينصهر عند $156,4^\circ C$ ، ويكوّن سبائك بسهولة مع النحاس والفضة والذهب. لا يهاجم الإنديوم بالهواء الجاف عند درجات الحرارة العادية، ولكن عند التسخين يصبح مغطى بطبقة رقيقة من الأكسيد. ولا يحل الماء البارد أو الساخن، ولكن يحل بخار الماء؛ ويتصاعد هيدروجين. والإنديوم يحترق في الكلور ويتحد مع الهالوجينات الأخرى، ومع الكبريت، والسليسيوم، والتلريوم عند التسخين. ويختلف الإنديوم عن Al، Ga في عدم ذوبانيته في القلويات الكاوية حتى عند التسخين، ولكنه يذوب ببطء في الأحماض المخففة والباردة، وبسرعة في المركزة والساخنة.

الثاليوم Tl:

فلز رمادي لين، ينصهر عند $303^\circ C$ ، وتبلغ ليونته حد إمكان خدشه بالظفر. يتواجد في شكلين تأصليين α ، β .. ويكوّن سبائك مع عدد من الفلزات تشمل النحاس والفضة والذهب والخرصين والكاديوم. وهو أكثر فعالية من الإنديوم والجاليوم بسبب قابليته لتكوين أيون أحادي موجب Tl^+ . ويتأكسد الثاليوم في الهواء الرطب ويحل بخار الماء عند التسخين للاحمرار. ويذوب بسهولة في الأحماض المعدنية (عدا HCl)، بسبب عدم ذوبانية $TlCl$ مكونا مركبات ثاليوم أحادية. ويتحد مباشرة مع الهالوجينات عند درجات الحرارة العادية، ومع الكبريت، والسليسيوم، والتلريوم عند التسخين.

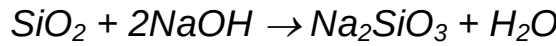
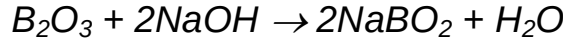
العلاقة (القُطْرِيَّة) بين البورون والسِّلْكُون:

يظهر البورون تشابها للسِّلْكُون أكثر من الألمنيوم.. وفيما يلي بعض أوجه التشابه:

- (١) الخاصية اللا فلزية:
- كلاهما له خاصية لا فلزية، وكلاهما له (نقطة انصهار، طاقة تأين) عالية، وكلاهما موصل رديء للكهرباء.
- (٢) الكثافة، نقطة الغليان: متقاربتان جدا.
- (٣) وجودهما في الطبيعة: كلاهما لا يوجدان بصورة حرة، ويوجدان مرتبطتين.
- (٤) استقرار الكاتيون: كلاهما لا يكوّن كاتيونا مستقرا.
- (٥) القابلية لتكوين مركبات تساهمية: معظم مركباتهما تساهمية.
- (٦) الأكاسيد والأحماض الأكسجينية:
- كلاهما يكون أكسيديا مستقرا، SiO_2 ، B_2O_3 ، وكلا الأكسيدين حمضي ضعيف.. وفي الماء يكوّنان الحمضين الضعيفين المقابلين: حمض البوريك (H_3BO_3 , $K_a = 6 \times 10^{-10}$)، حمض السِّلْسِيك (H_4SiO_4 , $K_a = 1 \times 10^{-10}$).

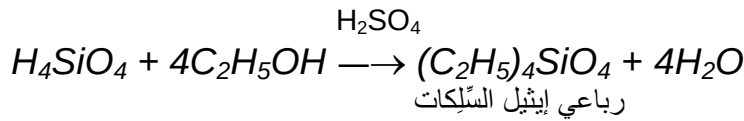
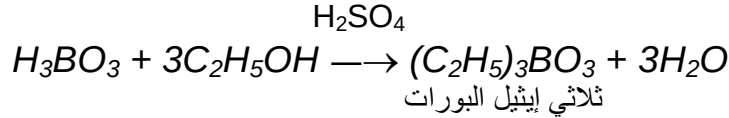
(٧) تكوين بورات وسِّلِكَات:

الأكسيدان SiO_2 ، B_2O_3 يذوبان في القلويات القوية لتكوين ميّتا بورات، وميّتا سِّلِكَات:



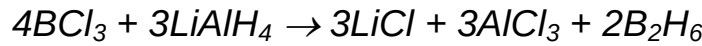
(٨) تكوين إسترات:

الحمضان (أرثو بوريك، أرثو سِّلْسِيك) يكوّن كلا منهما "إسْتَر" عند المعالجة بالكحول، في وجود حمض الكبريتيك:



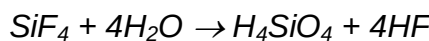
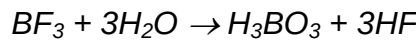
(٩) تكوين هيدريدات:

تتكون بطريقة متشابهة.. مثلا؛ باختزال الهاليد بـ (هيدريد الألمنيوم لِثِيوم):



(١٠) تميّه الهاليدات:

كلا من هاليد البورون، وهاليد السِّلْكُون، يتميّه بسهولة، وينتج حمضي الأرثو بوريك، والأرثو سِّلْسِيك.. وفي كلتا الحالتين يتكون بالمحلول هاليد الهيدروجين أيضا:

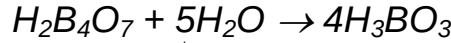
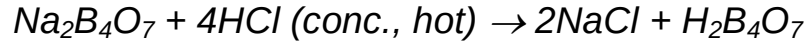


تحضير عناصر المجموعة الثالثة:

البورون:

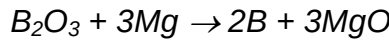
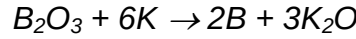
عنصر نادر نسبيا بالقشرة الأرضية (حوالي ٠,٠٠١ % فقط بالكتلة)، ورغم ذلك فهو متاح لأنه يتواجد في رواسب مركزة بمعادن البورات على هيئة أملاح حمض البوريك، مثل البوراكس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)، الذي يستخدم في تحضير البورون، في خطوتين، كالآتي:

أ- تحضير بلا ماء البوريك:



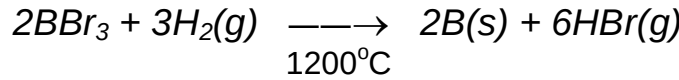
ب- اختزال بلا ماء البوريك:

يسخن مع مسحوق الصوديوم، أو البوتاسيوم، أو المغنسيوم في بوتقة:



هذا الناتج غير نقي وغير متبلور، ويتم الحصول على البورون المتبلور ذو النقاوة العالية بتفاعل ثلاثي بروميد البورون والهيدروجين على فتيلة تنثال Ta عند درجات حرارة عالية:

سلك Ta



والبورون المتبلور قوي، صلد، درجة انصهاره عالية (٢٣٠٠ م°)، خامل كيميائيا عند درجة حرارة الغرفة، عدا عند التفاعل مع الفلور. وهذه الخواص تجعل من ألياف البورون مادة قوية مطلوبة تستخدم في الأدوات الرياضية والطائرات الحربية.

الألمنيوم:

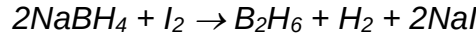
هو أكثر الفلزات وفرة بالقشرة الأرضية (٨,٣ % وزنا)، وثالث العناصر وفرة بعد الأكسجين والسليكون. يستخلص من أهم خاماته (البوكسيت $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)؛ حيث تسحق الخامة وتهضم مع هيدروكسيد الصوديوم في موصدة autoclave، عند ١٣٠ م°، وتحت ضغط لعدة ساعات، فتذوب الألومينا الموجودة بالخام على هيئة ميتا ألمينات الصوديوم (الشوائب مثل أكسيد الحديد والسليكا؛ لا تذوب في NaOH وترسب). يقلب محلول ميتا ألمينات الصوديوم مع غاز CO_2 ، فيترسب الألمنيوم على هيئة $\text{Al}(\text{OH})_3$ ، الذي يحرق عند ١٥٠٠ م° للحصول على ألومينا نقية تذاب في مصهور الكريولايت (Na_3AlF_6) عند درجة حرارة ٨٠٠ - ١٠٠٠ م°، ويجرى التحليل الكهربائي للحصول على الألمنيوم النقي.

الجاليوم والإنديوم والثاليوم:

وجود العناصر الثلاثة بالطبيعة نادر جدا، ويتم الحصول على كلٍ منهم عادة بالتحليل الكهربائي للمحاليل المائية لأملحهم.

مركبات عناصر المجموعة الثالثة:الهيدريدات:

يُكوّن البورون عدداً من الهيدريدات التساهمية المستقرة بالمعادلة العامة B_mH_{m+4} ، B_mH_{m+6} وتسمى بورانات. والمركبان الممثلان لهاتين السلسلتين هما B_2H_6 ، B_4H_{10} . إن هيدريدات البورون مركبات جزيئية متطايرة، أبسطها ثنائي البوران (B_2H_6)، وهو مثنوي (dimer) للمركب غير المستقر BH_3 . ويحضر ثنائي البوران بتفاعل بوروهيدريد الصوديوم $NaBH_4$ ، واليود في مذيب عضوي مناسب:

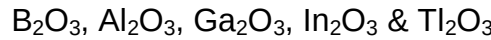


نظراً لأن مركبات البوران لها حرارة احتراق عالية، فهي تعتبر وقوداً محتملاً للصواريخ؛ ذو طاقة عالية ووزن خفيف، ولكنه غالي الثمن.

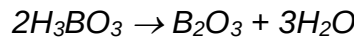
- ويكوّن الألمنيوم هيدريداً متبلمراً بالمعادلة $(AlH_3)_n$ ، ينحل إلى عنصره عند التسخين لأعلى من ٢٠٠°م.
- أما هيدريد الجاليوم GaH_3 فيكوّن أقل ثباتاً.. ولكن هيدريد الإنديوم InH_3 ، وهيدريد الثاليوم TlH_3 فهما غير مستقرين تماماً.

الأكاسيد والهيدروكسيدات:

كل عناصر المجموعة تكوّن أكاسيد بالمعادلة العامة M_2O_3 ، حيث تكون حالات الأكسدة للعناصر (+٣):

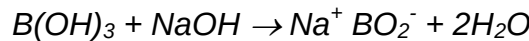


الأكسيد الرئيس للـبورون هو أكسيد البورون B_2O_3 ، ويسمى ثلاثي أكسيد ثنائي البورون، أو الاسم الأكثر شيوعاً (أكسيد البوريك).. وهو في الحقيقة بلا ماء لحمض الأورثوبوريك H_3BO_3 ، ويتم الحصول عليه عند نزع الماء من هذا الحمض بالتسخين عند ١٠٠°م:

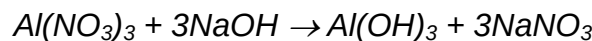


وهو مادة مستقرة، ولكنه يتميه بالماء ليعطي حمض البوريك H_3BO_3 .

ونظراً لأن أيون البورون الثلاثي B^{3+} ، صغير جداً؛ فله كثافة شحنة موجبة (شحنة/حجم) عالية، لذا فعند وضعه بالماء يسحب الإلكترونات من جزيء الماء تجاهه بقوة تكفي لكسر الرابطة O-H، وينتج عن ذلك تصاعد أيونات H^+ . لذا فهيدروكسيدات وأكاسيد البورون $B(OH)_3$ ، B_2O_3 حمضية قليلاً، تذوب في القلويات القوية مكونة ميثابورات:



يعرف أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 بالـألومينا، ويمكن الحصول عليه بتسخين الألومنيوم في الأكسجين. أما هيدروكسيد الألومنيوم $Al(OH)_3$ فيتم الحصول عليه على هيئة راسب جيلاتيني عند إضافة محلول قلوي إلى محلول ملح ألومنيوم:



كلاً من الأكسيد والهيدروكسيد "متعدد"؛ يذوب في الأحماض كما يذوب في القلويات.

- الجاليوم، مثل Al ، يكون أكسيد الجاليوم Ga_2O_3 ، وهو أيضا متردد.
- أكسيد الإنديوم In_2O_3 يتم الحصول عليه بتسخين نترات أو كبريتات الفلز، وهو مادة صلبة صفراء، وسلوكه قاعدي في الوسط المائي.

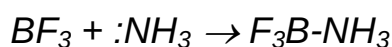
- الثاليوم يكون أكسيدين، حيث توجد للعنصر حالتين أكسدة ١، ٣. والأكسيد الأحادي Tl_2O أكثر استقرارا من الثلاثي Tl_2O_3 . الأكسيد الأحادي Tl_2O يُحصل عليه بالاتحاد المباشر للثاليوم مع الأكسجين، أما الأكسيد الثلاثي Tl_2O_3 فيُحضر بطريق غير مباشر بتسخين $Tl(OH)_3$ وهو مركب صلب، لونه بني غامق، وأقل استقرارا: ينحل حتى تحت $100^\circ C$ إلى Tl_2O ، O_2 .

وعليه؛ فمن الواضح أنه يوجد تغير تدريجي في خواص الأكاسيد والهيدروكسيدات باتجاه أسفل المجموعة..
من حمضي إلى متردد إلى قاعدي: B_2O_3 ، $B(OH)_3$ حمضيان؛ Al_2O_3 ، $Al(OH)_3$ و Ga_2O_3 ، $Ga(OH)_3$ مترددون؛ بينما In_2O_3 ، $In(OH)_3$ قاعديان. وتفسير ذلك كما سبق، حيث تقل كثافة الشحنة الموجبة (الشحنة/ الحجم)، وبالتالي قوة الاستقطاب من أعلى المجموعة إلى أسفلها.

الهاليدات:

عناصر هذه المجموعة تكون عددا من الهاليدات الثلاثية، والأقل من ثلاثية. كل هاليدات البورون معروفة، وكلها مركبات تساهمية نشطة بدرجة عالية، ومتطايرة. عند درجة حرارة الغرفة BF_3 ، BCl_3 غازين، BBr_3 سائل متطاير، BI_3 صلب درجة انصهاره منخفضة ($50^\circ C$). وهذه الهاليدات لا توصل الكهرباء (في حالتها السائلة)، كما أن نقط غليانها منخفضة جدا (مقارنة بهاليدات المجموعتين الأولى والثانية)، لذا فهي ليست أيونية.. وتلك هي الأسباب الرئيسية للاعتقاد بأن هذه الهاليدات تساهمية.

في أهم تفاعلاتها؛ تسلك هاليدات البورون كأحماض لويس (حمض لويس: المركب هو الذي يقبل زوج إلكترونات، قاعدة لويس: تمنح زوج إلكترونات). فمثلا؛ BF_3 يتفاعل مع NH_3 ليعطي مركب الإضافة (حمض- قاعدة لويس) F_3B-NH_3 :



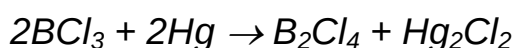
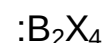
مركب إضافة حمض- قاعدة ق. لويس ح. لويس

تستخدم ذرة البورون ٣ دارات مهجنة sp^2 للارتباط بثلاث ذرات F ، ولها بالتالي دارة $2p$ فارغة يمكن أن تستقبل زوج إلكترونات (مشاركة) من قاعدة لويس مثل NH_3 .

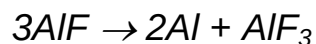
- كذلك فكل هاليدات Al^{3+} معروفة: AlF_3 ، $AlCl_3$ ، $AlBr_3$ & AlI_3 .

- الهاليدات الثلاثية للجاليوم، والإنديوم، والثاليوم تساهمية، ولكن الصفة التساهمية تقل، وتزداد بالتالي الصفة الأيونية عند التحرك من Ga إلى Tl .

وإلى جانب الهاليدات الثلاثية، هناك أيضا هاليدات أقل في حالة التأكسد؛ مثلا رباعي هاليد ثنائي البورون



وتُكون العناصر الأربعة الأخرى بالمجموعة هاليدات أحادية، إلا أن العديد منها غير مستقر، (مثل AlF ، GaF ، InF ؛ كلها غازات غير مستقرة)؛ فالأول مثلا ينحل:



ولكن الهاليدات الأخرى (غير الفلوريد) تكون أكثر استقرارا، خصوصا للثاليوم. وعموما يمكن تحضير الهاليدات الأحادية بتسخين الهاليدات الثلاثية مع فلز:



عناصر المجموعة الرابعة (مجموعة الكربون)

Diagram illustrating the periodic table structure, showing the arrangement of elements and their corresponding electron configurations. The table is divided into blocks representing different groups of elements, with the configuration ns^2np^2 highlighted for the p-block elements.

تتضمن المجموعة الرابعة خمسة عناصر هي الكربون C، والسليكون Si، والجرمانيوم Ge، والقصدير Sn، والرصاص Pb. خواص هذه المجموعة تُبرز دوريتها، فالكربون لا فلز، والسليكون والجرمانيوم شبه فلزين، والقصدير والرصاص فلزين. وعناصر هذه المجموعة هامة في الصناعة وفي الكائنات الحية. الكربون؛ هو المكوّن الأساسي لكل المواد العضوية، ويوجد بالقشرة الأرضية بنسبة ضئيلة؛ حوالي ٠,٠٢%. ولكنه يوجد مرتبطا بالهيدروجين والأكسجين في كل الأنسجة الحية بالملكتين الحيوانية والنباتية، وفي النفط. ويتواجد على هيئة CO₂ بالغلاف الجوي، وعلى هيئة كربونات بالصخور والمعادن.. كما يوجد كعنصر حر على هيئة فحم وماس وجرافيت.

السِّلْكُون مكوّن هام للمادة غير العضوية، وهو العنصر الأكثر وفرة بعد الأكسجين، وتصل نسبته بالقشرة الأرضية إلى حوالي ٢٦% على هيئة سليكا وسليكات. ويتواجد الجِرْمَنِيوم بكميات ضئيلة، ويتواجد القصدير أساسا على هيئة SnO_2 بخامته المعروفة باسم جَرّ القصدير.. بينما يتواجد الرصاص على هيئة PbS بخامته المعروفة باسم جالينا.

كلا من السلِّكون والجرمانيوم يستخدم في صنع الأجهزة الإلكترونية الحديثة. وقد عرف القصدير والرصاص واستخدما منذ زمن طويل.

الخواص العامة للمجموعة:

الخواص الفيزيائية: سبق شرحها في باب سابق.

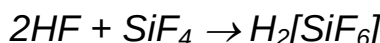
(١) طبيعة الارتباط بمركبات المجموعة:

عناصر هذه المجموعة، وبناء على طاقات تأينها العالية؛ لا تكون كاتيونات رباعية M^{4+} مستقرة.. كما أن السالبية الكهربائية منخفضة لدرجة لا تسمح بتكوين أنيونات مستقرة.

الكربون له قابلية لتكوين أيونات C_2^{2-} ، كما في الكريدات.. لذا فكرييد الكالسيوم مركب أيوني يمكن تمثيله هكذا ($Ca^{2+} C_2^{2-}$). وكل العناصر (خصوصا C، Si) تظهر ترابطا تساهميا رباعيا. العناصر الثلاثة الأخيرة (Pb، Sn، Ge) لها قابلية لتكوين أيونات M^{2+} ، M^{4+} ، ولكنها تفضل الحالة M^{2+} . لذلك ف Sn^{2+} ، Pb^{2+} يتواجدان كأيونان مستقران.. وهما أكثر شيوعا من Sn^{4+} ، Pb^{4+} .

(٢) تكوين مترابطات (معقدات complexes):

قابلية العنصر لتكوين مترابط تزداد بالآتي: حجم صغير للذرة أو الأيون- شحنة عالية- وجود أفلاك فارغة ذات طاقة مناسبة. كل عناصر المجموعة (ما عدا C) لها أفلاك d فارغة؛ تسمح بتكوين روابط تساندية مع الذرات أو الأيونات الأخرى التي تمتلك أزواجا منفردة من الإلكترونات. فمثلا رباعي فلوريد السليكون، وهو مركب رباعي تساهمي، يمكن أن يكون مترابطات مثل $[\text{SiF}_6]^{2-}$:



وبالمثل؛ فالعناصر الأخرى بالمجموعة يمكنها أيضا أن تمتلك تكافؤا تساهميا سداسيا بسبب إتاحة أفلاك d، مثل في $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ، $[\text{PbCl}_6]^{2-}$.

(٣) القابلية لتكوين سلاسل Catenation:

الكربون C يظهر هذه الخاصية جيدا، Si له قابلية أقل، Ge أقل وهكذا تقل القابلية بالترتيب: $\text{C} > \text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$. لذا فذرات C يمكن أن ترتبط معا لتكوين سلاسل مستقيمة أو متفرعة، بل وتكوين حلقات بأحجام مختلفة. تعتمد قابلية العنصر لتكوين سلاسل على قوة رابطة العنصر- للعنصر (طاقة الرابطة)؛ وهي الأعلى في حالة الكربون:

الرابطة	C-C	Si-Si	Ge-Ge	Sn-Sn
طاقة الرابطة KJ/mol	٣٥٤	٢٢٢	١٦٧	١٥٥

(٤) التآصل:

أغلب عناصر المجموعة الرابعة بها تآصل.. الكربون يتواجد في شكلين تآصليين (الماس والجرافيت)، وهناك أيضا أشكال أخرى مثل؛ الفحم، والكوك، والفحم النباتي، أسود الكربون.. وكلها لها تركيبات جرافيتية دقيقة. Si موجود في أشكال بلورية وعديمة الشكل، Ge أيضا يتواجد في شكلين بلوريين.. أما Sn فهو موجود في ٣ أشكال صلبة (القصدير الرمادي، القصدير الأبيض، القصدير معيني الشكل).

مقارنة بين الكربون والسليكون:

قبل البدء في دراسة كل من الكربون والسليكون لأهميتهما، فيما يلي مقارنة سريعة بينهما:

بسبب تشابه الترتيب الإلكتروني، فهما يكونان هيدريدات متشابهة؛ مثلا CH_4 , SiH_4 & C_2H_6 , (Si_2H_6) .. وأيضا هاليدات متشابهة؛ مثلا $(\text{CCl}_4, \text{SiCl}_4)$. وعلى الرغم من هذه التماثلات، فالعنصران ومركباتهما يختلفان اختلافا بينا عن بعضهما في عدة وجوه.. أغلب هذه الاختلافات تنشأ من العوامل التالية: الفرق في الحجم (C أصغر كثيرا من Si)، عدم وجود أفلاك d للكربون، C له قابلية كبيرة لتكوين سلاسل. الاختلافات الهامة هي:

- الكربون C أكثر صلابة، وله نقطتي انصهار و غليان أعلى من Si.
- الكربون C (الجرافيت) موصل جيد للكهرباء، على عكس Si.
- بسبب صغر حجمه؛ C يمكن أن يكون روابط π مع الأكسجين.. بينما Si لا يستطيع بسبب كبر حجمه.

- بسبب القابلية العالية لتكوين سلاسل؛ C له آلاف المركبات، أما Si فأقل بكثير.
- الكربون C مكوّن أساسي بالكائنات الحية الحيوانية والنباتية، Si مكوّن أساسي للمواد غير الحية مثل الصخور، والتربة، والخامات.. الخ.

وتختلف مركبات الكربون والسليكون أيضا في عدة وجوه:

الهيدريدات:

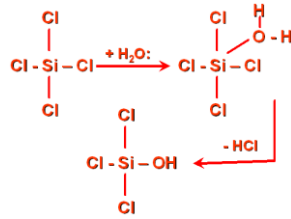
هيدريدات C عديدة؛ مثلا (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)، هيدريدات Si قليلة (SiH_4 , Si_2H_6 , ..).

الأكاسيد:

الكربون C يكوّن أكسيدين متشابهين (CO_2 , CO)؛ كلاهما غاز عند الظروف العادية.. أما Si فيكوّن أكسيذا واحدا (SiO_2)؛ وهو صلب (يتواجد على هيئة جزيء عملاق) له درجتان انصهار وجليان عاليتين. ويعزى هذا الفرق بين أكاسيد الكربون والسليكون إلى الفرق في الحجم بينهما؛ فالكربون بحجمه الصغير به إلكترونات خارجية منجذبة إلى النواة بشدة، فلا تستطيع الارتباط مع ذرة أخرى إضافية.. على عكس السليكون كبير الحجم.

الهاليدات:

رباعي كلوريد الكربون لا يتميه في الماء، ولا يكون مركبات إضافية.. ولكن رباعي كلوريد السليكون يتميه، ويكون مركبات إضافية؛ وهذا بسبب وجود أفلاك d فارغة في Si:



أيضا؛ الكربون لا يكوّن مركبات ثنائي الهاليد، ولكن السلكون يكوّن هذه المركبات.

السلكونات:

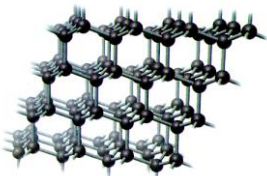
السلكون له القدرة على تكوين سلكونات مترابطة تقاطعيا cross-linked أثناء تميئه هاليداته.. وتستخدم هذه المركبات للتشحيم، وكمواد طاردة للماء، وللعزل.. ولا يوجد مثلها للكربون. وفيما يلي دراسة مفصلة للعنصرين الهامين: الكربون، والسليكون:

الكربون

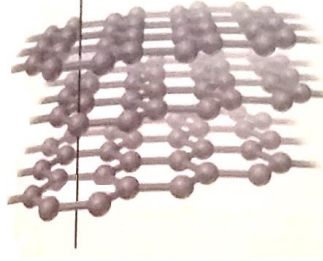
يتميز الكربون بإمكانية تكوين روابط متعددة (ثنائية وثلاثية) في عدد من مركباته. كما يتميز بخاصية تكوين سلاسل، لذا فهو يكوّن آلاف المركبات التي تتصل فيها ذرات الكربون ببعضها. وعلى الرغم من أنه ثاني أكثر العناصر وفرة بالكائنات الحية، فالكربون لا يمثل سوى حوالي ٠,٠٢% من كتلة القشرة الأرضية.

يوجد الكربون في المعادن الكربونية مثل الحجر الجيري CaCO_3 ، وفي الوقود الأحفوري مثل الفحم والنفط والغاز الطبيعي. ويوجد حرا في الماس والجرافيت:

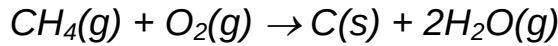
- الماس.. يتواجد على هيئة شبكة ثلاثية الأبعاد مرتبطة بروابط قوية، حيث تستخدم كل ذرة دارات مهجنة sp^3 ، لذا فهو المادة الأكثر صلابة، وله أعلى درجة انصهار معروفة (3300°C). ونظرا لأن إلكترونات التكافؤ مثبتة في الروابط σ ، فليس لها حرية الحركة، لذا فالماس عازل كهربيا.



- الجرافيت.. له تركيب ثنائي الأبعاد حيث تستخدم كل ذرة دارات مهجنة sp^2 لتكوين روابط σ مع ٣ ذرات كربون مجاورة، وتستخدم كل ذرة الدارة p الباقية لتكوين رابطة π . ونظرا لأن كل ذرة C يجب أن تشارك بالرابطة π مع جيرانها الثلاثة، فالإلكترونات π تكون حرة الحركة. لذا فالجرافيت موصل جيد للكهرباء، ويستخدم في صناعة الإلكتروود.



يتواجد الكربون في صور عديدة تشبه الجرافيت، منها الكوك، والفحم النباتي، وأسود الكربون. يتكون الكوك بتسخين الفحم بمعزل عن الهواء، ويستخدم كعامل مختزل في صناعة الصلب. ويتكون الفحم النباتي بتسخين الخشب بمعزل عن الهواء؛ ونظرا لأن الفحم النباتي له تركيب مسامي يشبه الإسفنج، ومساحة سطحه واسعة (~ ٢٥ م^٢/جم)، لذا فهو يتميز بأن له خواص امتزاز قوية ويستخدم في المرشحات لإزالة جزيئات الروائح الكريهة من الهواء والماء. ويستخدم أسود الكربون في صنع أحبار الطباعة وإطارات السيارات، ويحضر بتسخين هيدروكربون مثل الغاز الطبيعي CH_4 في جو قليل الأكسجين:



مركبات الكربون:

للكربون ملايين المركبات، أغلبها عضوية.. وهناك فقط CO , CO_2 , $CaCO_3$, HCN , CaC_2 وقليل من المركبات الأخرى، تعتبر غير عضوية.

أكاسيد الكربون:

يوجد للكربون أكسيدان؛ هما CO , CO_2 :

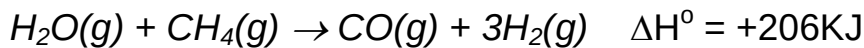
* أول أكسيد الكربون CO :

غاز سام عديم اللون والرائحة، يتكون عند حرق الكربون أو الوقود الهيدروكربوني في جو شحيح الأكسجين. في وجود زيادة من الأكسجين، يحترق CO ليعطي CO_2 :



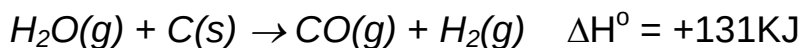
يصنع CO ، هو والهيدروجين، بتسخين هيدروكربون أو الكوك مع بخار الماء:

1100°C



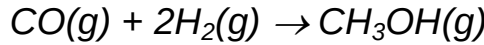
Ni

1000°C



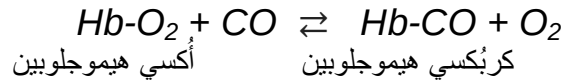
من أهم استخدامات CO؛ تصنيع الكحول الميثيلي:

400°C



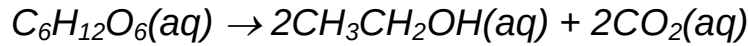
ZnO/Cr₂O₃

تنتج السمية العالية لـ CO من قدرته على الارتباط بقوة بذرة الحديد الثنائية بهيموجلوبين الدم، الذي له قابلية للارتباط بـ CO أكبر من O₂ بـ ٢٠٠ مرة. لذا فالتركيزات القليلة من CO بالدم يمكن أن تحول الهيموجلوبين المرتبط بالأكسجين- يعرف بـ (أكسي هيموجلوبين)- إلى هيموجلوبين مرتبط بـ CO (كربوكسي هيموجلوبين)، فتعزل قدرة الهيموجلوبين على حمل الأكسجين إلى الأنسجة:



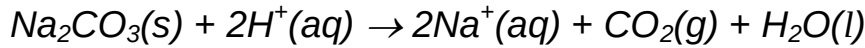
* ثاني أكسيد الكربون CO₂:

غاز عديم اللون والرائحة وغير سام، ينتج من حرق الوقود، وهو الناتج النهائي للتمثيل الغذائي للطعام بالإنسان والحيوان. تجارياً؛ ينتج CO₂ كمنتج ثانوي عند تخمر السكر:

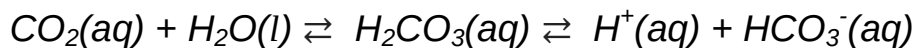


ويمكن الحصول على CO₂ أيضاً بتسخين الكربونات الفلزية، وينتج بالمعمل عند معالجة الكربونات بحمض قوي:

Δ



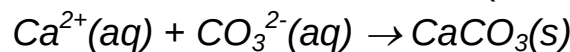
يستخدم CO₂ في المشروبات الغازية، وفي إطفاء الحرائق. الاستخدام في المشروبات بسبب الحمضية المتوسطة لمحلول CO₂ (pH ≈ 4) والتي تنتج من تحويل حوالي ٠,٣% من CO₂ الذائب إلى حمض الكربونيك H₂CO₃:



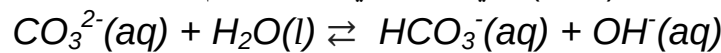
ويستخدم CO₂ في إطفاء الحرائق لأنه غاز غير قابل للاشتعال، وأعلى كثافة من الهواء (١,٥ مرة). يستخدم CO₂ الصلب (التج الجاف) في التبريد؛ يتسامى عند -٧٨°م.

الكربونات:

حمض الكربونيك H₂CO₃ لا يفصل كمادة نقية، ولكنه يكون مجموعتين من الأملاح: الكربونات CO₃²⁻، والبيكربونات HCO₃⁻. تستخدم كربونات الصوديوم في صناعة الزجاج والمنظفات. ويستخدم أيون الكربونات في إزالة كاتيونات الـ (Ca²⁺, Mg²⁺) من الماء العسر:



كما يستخدم كقاعدة يعطي أيونات (OH⁻) التي تساعد في إزالة الشحم من الأنسجة:

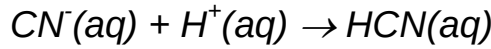


بيكربونات الصوديوم NaHCO₃؛ تسمى صودا الخبيز لأنها تتفاعل مع المواد الحمضية بالخبز لإنتاج فقاعات من غاز CO₂ تسبب انتفاخ الخبز:



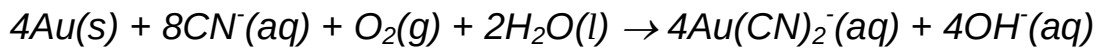
سيانيد الهيدروجين والسيانيدات:

حمض الهيدروسيانيك (HCN) مادة طيارة (درجة الغليان ٢٦ م°)، سامة جدا، تنتج عند تحميض محاليل سيانيد الفلز:

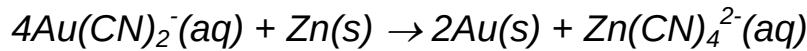


المحاليل المائية لـ HCN حمضية ضعيفة جدا ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$). يسمى أيون السيانيد (أيون هاليد زائف) لأنه يسلك سلوكا مشابها لأيون (Cl^-) في تكوين ملح فضة أبيض غير ذائب AgCN. وفي الأيونات المترابكة، مثل $Fe(CN)_6^{3-}$ ، يعمل (CN^-) كقاعدة لويس، مرتبطا بالفلزات الانتقالية خلال الزوج المنفرد من الإلكترونات على الكربون.

يرجع السبب في سمية HCN (والسيانيدات) إلى الارتباط القوي لـ CN^- بالحديد الثلاثي في إنزيم (سيتوكروم أكسيداز)، فيكون غير قادر على أداء وظيفته، فيتوقف إنتاج الطاقة الخلوية وتحدث الوفاة سريعا. يستفاد من ارتباط CN^- بالذهب والفضة في استخراجهما من خاماتهما، حيث تعالج الصخور المجروشة بمحلول سيانيد مهوى (ممزوج بالهواء):

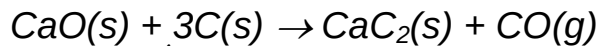


ثم يسترد الفلز من المترابك بالاختزال مع الخارصين (الزنك):

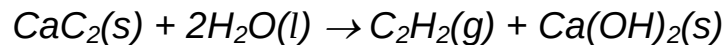


الكربيدات:

يكون الكربون عددا من المركبات ثنائية العنصر تسمى (كربيدات)، حيث تكون لذرة الكربون حالة أكسدة سالبة، مثل كربيد الكالسيوم CaC_2 ؛ وهو مادة صلبة عديمة اللون، نقطة انصهاره عالية، ويحضر بتسخين الجير (CaO) والكوك (C) عند ٢٢٠٠ م°:

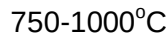
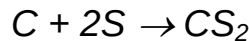


ويستخدم (CaC_2) في تحضير الأسثلين (C_2H_2) لعملية اللحام بالأكسي أسثلين:

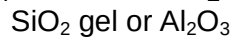
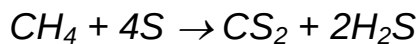
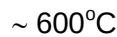


ثاني كبريتيد الكربون CS_2 :

يحضر بالتسخين المباشر للكبريت مع الكوك في معوجة حديدية عند ٧٥٠-١٠٠٠ م°:

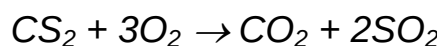


كما يُحضر من الغاز الطبيعي:

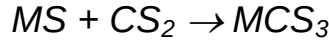


خواصه:

ثاني كبريتيد الكربون CS_2 النقي سائل متطاير، عديم اللون، يغلي عند ٤٦,٢ م°، ويتجمد عند -١١١,٦ م°، وأبخرته سامة، وهو يشتعل في الهواء ليعطي CO_2 ، SO_2 :



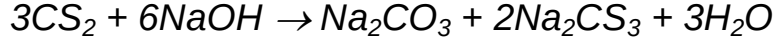
➤ يتحد بالكبريتيدات الفلزية ليعطي ثيوكربونات:



حيث M فلز ثنائي التكافؤ.

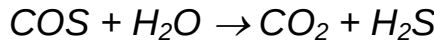
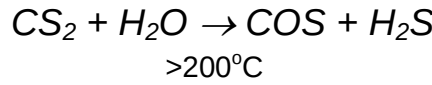
• مع NaOH:

يعطي ثيوكربونات الصوديوم:



• مع الماء:

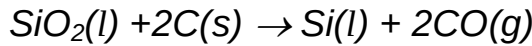
عند ٢٠٠°م، يعطي ثيو ثاني أكسيد الكربون، وعند حرارة أعلى يعطي CO_2 ، H_2S :
200°C



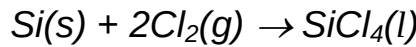
السِّلْكُون

مادة صلبة رمادية شبه موصلة، تنصهر عند ١٤١٠°م. يتبلور إلى شكل شبيه بالماس، ولكنه لا يكون شبيها للجرافيت بسبب التداخل الضئيل لأفلاك π للسِّلْكُون. في الطبيعة؛ يوجد السِّلْكُون عموما مرتبطا بالأكسجين على هيئة (SiO_2) وفي معادن السِّلْكَاَت المتنوعة. للحصول على السِّلْكُون في صورته العنصرية؛ يختزل رمل السِّلْكَا (SiO_2) بالكوك في فرن كهربائي:

Δ

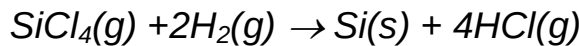


السِّلْكُون المستخدم في صناعة أجهزة أشباه الموصلات (مثل الترانزستور، رقائق الحاسوب، والخلايا الشمسية، ...) يجب أن يكون فائق النقاوة، بحيث تكون الشوائب أقل من ١ (ج ف ب) ($10^{-10}\%$). وهو ينقى للتطبيقات الإلكترونية بتحويله إلى السائل المتطاير $SiCl_4$ (ن غ ٥٨ م)، حيث يمكن فصله عن الشوائب بالتقطير التجزيئي:



ثم يحول إلى عنصر السِّلْكُون بالاختزال مع الهيدروجين:

Δ



ثم يخضع السِّلْكُون إلى تنقية إضافية؛ بطريقة تسمى التكرير النطاقي zone refining حيث يصهر وتفصل الشوائب.

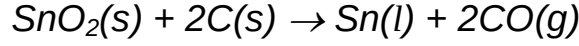
السِّلْكَاَت:

تبلغ نسبة السِّلْكَاَت بالقشرة الأرضية حوالي ٩٠%، وهي مركبات أيونية تحتوي على أنيونات أكسوسِّلْكُون (SiO_4^{4-}) بالإضافة إلى كاتيونات موجبة مثل (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} or Ca^{2+}) لمعادلة الشحنة السالبة للأنيونات. والتركيب البنائي الأساسي للسِّلْكَاَت هو SiO_4 رباعي الأوجه.

الجرْمَنِيوم والقصدير والرصاص:

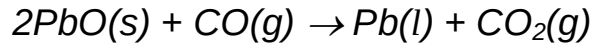
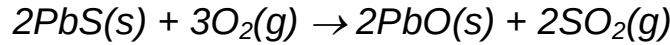
هذه العناصر الثلاثة لها وفرة منخفضة نسبياً بالقشرة الأرضية، ولكن القصدير والرصاص يوجدان مركزيين في رواسب تسمح باستخلاصهما من خاماتهما.

يتم الحصول على القصدير من معدن كَسْتِيرَايت (SnO_2) بالاختزال مع الكربون:



يستخدم القصدير كطبقة حماية فوق الصلب عند تصنيع علب القصدير، وهو مكوّن هام للسبائك كالبرونز (10%Sn, 90%Cu) وغيره.

يتم الحصول على الرصاص من خام الجالينا (PbS) بتحميصه في الهواء واختزال الأكسيد الناتج (PbO) بـ (CO) في فرن لافج:



ويستخدم الرصاص في صنع الأنابيب والكابلات والأصباغ والإكترود البطاريات.

وعلى الرغم من أن القصدير والرصاص معروفان منذ أكثر من ٥٠٠٠ سنة، فالجرْمَنِيوم لم يكتشف إلا عام ١٨٨٦ في ألمانيا، ويستخدم في صناعة الترانزستور وأنواع خاصة من الزجاج لأجهزة الأشعة تحت الحمراء. والجرْمَنِيوم؛ درجة انصهاره عالية نسبياً، شبه موصل، هش، له نفس التركيب البلوري مثل الماس والسلّكون. ويتواجد القصدير في صورتين تأصيليتين: الصورة الفلزية المعتادة ذات اللون الفضي الأبيض (تسمى القصدير الأبيض)، وصورة هشة شبه موصلة، لها تركيب الماس تسمى القصدير الرمادي. القصدير الأبيض هو الشكل المستقر عند درجة حرارة الغرفة، ولكنه يتفتت إلى القصدير الرمادي إذا ما حفظ لفترات طويلة عند درجة حرارة ١٣°م، وهي ظاهرة تعرف بمرض القصدير:

١٣°م

قصدير أبيض ⇌ قصدير رمادي

كلا من القصدير الأبيض، والرصاص فلز لين، قابل للطرق، درجة انصهاره منخفضة.

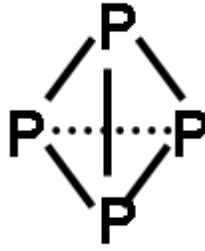
العناصر الأثقل (As، Sb، Bi) تحترق؛ فقط عند تسخينها في الهواء أو الأكسجين لتكوين أكاسيد. الفرق يمكن أن يُعزى بدرجة كبيرة إلى الفرق في السالبية الكهربية للعناصر الخمسة.
الاتحاد بالفلزات:

تتحد كل عناصر المجموعة مع الفلزات مكونة مركبات بالتكافؤ العادي (الثلاثي)؛ مثلاً: N_2 يكون نيتريدات (Mg_3N_2) ، P يكون فسفيدات (Ca_3P_2) ، As يكون زرنيخيدات (Na_3As) ، Sb يعطي أنتيمونيدات (Zn_3Sb_2) ، ويعطي Bi بزمثيدات (Mg_3Bi_2) .

الفرق بين النيتروجين وباقي عناصر المجموعة:

يختلف N_2 كالعادة عن باقي زملائه بسبب صغر حجمه، و السالبية الكهربية العالية، وخلوه من أفلاك d، وفيما يلي أهم نقاط الاختلاف:

- (١) النيتروجين غاز، وباقي العناصر صلبة.
- (٢) النيتروجين جزيء ثنائي الذرة، والذرتان مرتبطتان معا بقوة، بمشاركة ٣ أزواج إلكترونية ($N \equiv N$).
العناصر الأخرى تكون جزيئات رباعية الذرة (P_4 ، As_4 ، Sb_4)، حيث تحدث المساهمة بزواج إلكترونات واحد بين أي ذرتين:



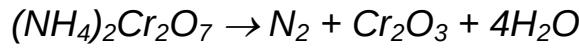
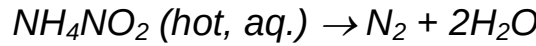
- (٣) النيتروجين N_2 يظهر عددا كبيرا من حالات الأكسدة: (من -٣ إلى +٥)، والعناصر الأخرى لا تظهر هذا التنوع في حالات الأكسدة.
- (٤) فيما عدا NF_3 ، الهاليدات الثلاثية للنيتروجين (NCl_3 ، NBr_3 & NI_3) غير مستقرة، وتنفجر بقوة بسبب السالبية الكهربية العالية للنيتروجين. أما هاليدات العناصر الأخرى فهي مستقرة.
- (٥) هيدريدات النيتروجين مستقرة (NH_3)، وهيدريدات العناصر الأخرى غير مستقرة.
- (٦) كلا من ثلاثي وخماسي أكسيد النيتروجين (N_2O_3 ، N_2O_5) أحادي الجزيء، وللعناصر الأخرى ثنائي الجزيء (P_4O_{10} ، P_2O_6).
- (٧) N_2 يكون أكاسيد (مثل N_2O ، NO & N_2O_4)، ولا تتكون مثل هذه الأكاسيد للعناصر الأخرى.
- (٨) N_2 يختلف عن باقي العناصر في تركيبه الإلكتروني، حيث لا توجد أفلاك d.. لذا فبينما N_2 لا يمكن أن يتقبل أية أزواج إلكترونية، فكل العناصر الأخرى تقبل. مثلاً P يكون بسهولة PCl_5 بتسكين زوج من الإلكترونات من ذرتي كلور في أفلاك d الفارغة، والمركب المقابل في حالة النيتروجين غير معروف.
- (٩) نظراً لأن N_2 هو أحد أعلى العناصر في السالبية الكهربية (بعد O_2 ، F_2) فهو يكون رابطة هيدروجينية في مركباته الهيدروجينية، والعناصر الأخرى لا تكون.

تحضير عناصر المجموعة الخامسة:

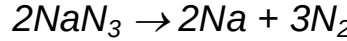
(أ) النتروجين:

النتروجين N_2 موجود في الطبيعة بحالتيه الحرة والمركبة. حوالي أربعة أخماس الهواء عبارة عن N_2 حر. وفي حالته المركبة؛ يتواجد النتروجين غالبا على هيئة نترات. ويحتوي الفحم على مركبات تنتج النشادر عند تقطيرها، والنشادر مركب هام من مركبات النتروجين. أيضا N_2 مكون أساسي بكل الخلايا الحية الحيوانية والنباتية على هيئة بروتين يحتوي على حوالي ١٦% نتروجين.

يُحضّر النتروجين بالمعمل بتسخين نترات الأمونيوم أو ثنائي كرومات الأمونيوم:



ويمكن الحصول على N_2 نقيًا بتسخين أزيد الصوديوم عند ٣٠٠°م:



على المستوى الصناعي: نظرا لأن النتروجين (نقطة الغليان -١٩٦°م) هو أكثر مكونات الهواء المسيل تطايرا، لذا فهو يفصل بسهولة من العناصر الأقل تطايرا بالتقطير التجزيئي؛ الأكسجين (نقطة الغليان -١٨٣°م)، الأرجون (نقطة الغليان -١٨٦°م).

(ب) الفُسْفُور:

الفُسْفُور عنصر نشط جدا، ولا يتواجد حرا بالطبيعة، ولكن يوجد على هيئة مركبات بصورة واسعة: فُسْفَات في الصخور والتربة، فُسْفُوبروتينات في كل الكائنات الحية. والمعادن الأساسية المحتوية على الفُسْفُور هي: الفُسْفُورائيت $Ca_3(PO_4)_2$ ، الأباتيت $3Ca_3(PO_4)_2CaF_2$ ، والكلورأباتيت $3Ca_3(PO_4)_2CaCl_2$. وتتواجد مجموعات الفُسْفَات بالأحماض النووية DNA، RNA التي تنقل المعلومات الوراثية من جيل إلى جيل.

والفُسْفُور هام أيضا في الأنظمة الحية، وهو سادس العناصر وفرة بجسم الإنسان؛ فالعظام في أغلبها $Ca_3(PO_4)_2$ ، ومينا الأسنان غالبا عبارة عن $Ca_5(PO_4)_3OH$ نقي. وهو موجود أيضا بالدم والمخ وأجزاء أخرى بالجسم، كما أنه أساسي أيضا لنمو النباتات. ويحتوي رماد العظام (الفحم الحيواني) على حوالي ٨٠% فُسْفَات كلسيوم.

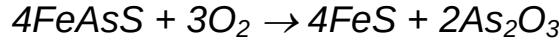
يصنع الفُسْفُور بتسخين رماد العظام أو الفُسْفُورائيت $Ca_3(PO_4)_2$ مع الرمل (SiO_2) وفحم الكوك (C) في فرن كهربائي:



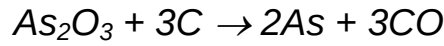
(ج) الزرنيخ:

يتواجد الزرنيخ نادرا في الحالة الحرة، ويوجد على نطاق واسع متحدا مع الكبريت والأكسجين والحديد بخاماته: رَهْج الغار Realgar (ثاني كبريتيد الزرنيخ الطبيعي As_4S_4)، الرَّهْجُ الأصفر orpiment (As_2S_3)، بيريت الزرنيخ arseno pyrites ($FeAsS$).

ويستخلص العنصر عموما من بيريت الزرنيخ ($FeAsS$)، التي تنتج عند تحميصها أكسيد الزرنيخوز المتطاير As_2O_3 ، الذي يتكاثف على هيئة مادة صلبة بيضاء:

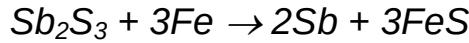


ويُنتج عنصر الزرنيخ بتسخين أكسيد الزرنيخوز مع الفحم النباتي في بوتقة:



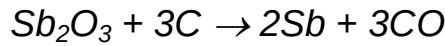
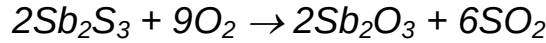
(د) الأنتيمون:

لا يتواجد حرا إلا بكميات صغيرة فقط، والمصدر الرئيس له هو خام الكبريتيد stibnite (Sb_2S_3) حيث يسخن مع الحديد للحصول على عنصر الأنتيمون:



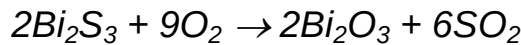
يطفو FeS الأخف، فوق طبقة Sb ؛ ويمكن بالتالي فصله.

وهناك طريقة بديلة بتحميم خام الكبريتيد في الهواء لتحويل Sb_2S_3 إلى Sb_2O_3 ، ثم تسخين الأخير مع الفحم النباتي في بوتقة لاختزاله إلى Sb :

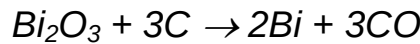


(هـ) البزمُث:

يتواجد حرا، كما يتواجد متحدا بالطبيعة. ويفصل بتحميم خام الكبريتيد في تيار من الهواء حيث يحترق الكبريت متصاعدا على هيئة SO_2 ، ويتكون أكسيد البزمُث:



ويختزل الأكسيد بالتسخين مع الكربون:



خواص عناصر المجموعة الخامسة:

(أ) النتروجين:

غاز لا لون له ولا طعم ولا رائحة، لا يساعد على الاحتراق أو التنفس، ولكنه ليس ساما. يذوب بشح في الماء؛ لتر الماء يذيب فقط ٢٣ سم^٣ من الغاز. والنتروجين السائل عديم اللون، يغلي عند -١٩٥,٨°م. ويتكون النتروجين الطبيعي من نظيرين ^{14}N , ^{15}N .

الخواص الكيميائية:

في أغلب الأحوال، جزيء N_2 خامل لأن كمية كبيرة من الطاقة مطلوبة لكسر رابطة الثلاثية القوية:



نتيجة لذلك، فالتفاعلات التي تشمل N_2 غالبا لها طاقة تنشيط عالية و/أو ثابت اتزان غير مفضل؛ مثلا N_2 ،

O_2 لا يتحدان لتكوين أكسيد النترريك عند ٢٥ °م لأن ثابت الاتزان K_c للتفاعل يبلغ 4.5×10^{-31} :

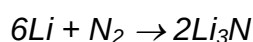


ولكن التفاعل يتم عند درجات حرارة أعلى، لأنه ماص للحرارة؛ ويزاح الاتزان إلى اليمين بزيادة الحرارة. ويعتبر تكوين NO من الهواء عند درجات الحرارة العالية (في محركات المركبات) مصدرا رئيسيا لتلوث الهواء. ويتفاعل N_2 ، O_2 بالهواء الجوي أيضا لتكوين NO أثناء العواصف، حيث يمد التفريغ الناجم عن الصاعقة بالطاقة اللازمة للتفاعل (الماص للحرارة).

وفيما يلي التفاعلات الهامة:

(١) مع الفلزات عالية الكهروموجبية:

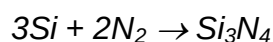
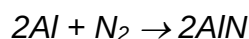
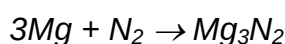
يتحد N_2 بسهولة مع عناصر المجموعة الأولى، حتى عند درجة حرارة الغرفة، ليعطي نتريدات؛ مثلا:



هذه النتريدات عبارة عن مركبات أيونية متبلورة لها نقط انصهار عالية، ويتواجد N على هيئة أنيون ثلاثي سالب N^{3-} ؛ لذا يمكن تمثيل نتريد الليثيوم هكذا: $(Li^+)_3 N^{3-}$.

(٢) مع الفلزات منخفضة الكهروموجبية:

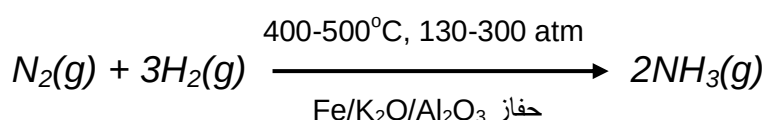
يتحد النيتروجين مع (Mg, Ca, Sr, Ba) بالتسخين حتى الاحمرار، ومع (B, Al) بالتسخين حتى الاحمرار الساطع، ومع (Si) بالتسخين حتى اللون الأبيض؛ لتكوين النتريدات المقابلة:



النتريدات المتكونة مع فلزات المجموعة الثانية هي عموما أيونية، ولكن تلك المتكونة مع عناصر المجموعتين الثالثة والرابعة تكون ذات خواص تساهمية. أما النتريدات المتكونة مع الفلزات الانتقالية (مثل Fe, Mn, Mo & W) فتكون مركبات خلالية interstitial، حيث تشغل ذرات N الفراغات interstices الفاصلة في تركيبات الفلز. هذه النتريدات صلبة جدا، ولها نقط انصهار عالية، ولمعان فلزي، وتوصيلية فلزية.

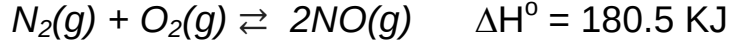
(٣) مع الهيدروجين:

يتفاعل N_2 مع الهيدروجين لتصنيع النشادر، عند درجة حرارة وضغط عاليين، وفي وجود حفاز:



(٤) مع الأكسجين:

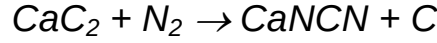
يتحد النتروجين مع الأكسجين ليعطي أكسيد النتريك:



التفاعل ماص للحرارة ويحدث عند درجات حرارة عالية (حوالي ٣٠٠٠ م°)، ورغم ذلك فالنتائج من NO لا يزيد عن ٥% حجماً.

(٥) مع كربيد الكالسيوم CaC_2 :

بتسخين كربيد الكالسيوم إلى حوالي ١٠٠٠ م° في تيار من N_2 ؛ يتكون سياناميد الكالسيوم:

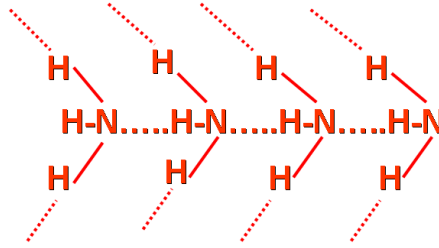


(٦) تكوين سلاسل:

للنتروجين بعض القابلية لتكوين سلاسل، وإن كانت ضعيفة جداً مقارنة بالكربون. وتوجد مركبات بها سلاسل من ٣ ذرات N أو أكثر مثل: $(R-N=N-NR_2)$ ، $(R_2N-N=N-NR_2)$ حيث تمثل R شق ألكيل أو أريل، وفي بعض المركبات تمثل H.. إلا أن هذه المركبات ليست مستقرة لأن طاقة الرابطة لكل من (N-N)، (N=N) منخفضة.

(٧) الترابط الهيدروجيني:

نظراً لأن N_2 يعتبر واحداً من أكثر العناصر سالبة (يلي O_2 ، F_2)، لذا فهو يدخل في تكوين الرابطة الهيدروجينية في مركباته الهيدروجينية:



النتروجين النشط:

ينتج بفعل التفريغ الكهربائي على غاز N_2 عند ضغوط منخفضة، وتصاحب العملية بتوهج أصفر لعدة ساعات يوضح انطلاقاً بطيئاً للطاقة. هذا النتروجين له نشاط كيميائي عالي: يتفاعل مع Hg، ومع أبخرة Na، ومع As، P... الخ؛ ويعطي تتريدات. إن طبيعة هذا النتروجين النشط ليست مفهومة بالضبط، وهناك بعض الأدلة تبين أنه يحتوي على بعض N بالحالة الذرية. يفقد هذا النتروجين نشاطه بالتصادم مع حوائط الإناء، وتصاحب هذه العملية بانطلاق طاقة على هيئة توهج أصفر.

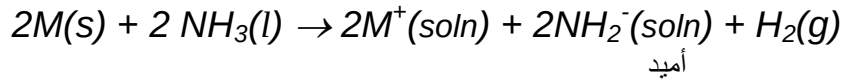
مركبات النتروجين:

من المناسب تقسيم مركبات النتروجين طبقاً لحالات الأكسدة، كالتالي:

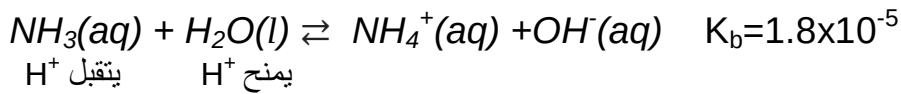
الصيغة	المركب	حالة الأكسدة
NH_3	النشادر	٣-
N_2H_4	الهيدرازين	٢-
NH_2OH	هيدروكسيل الأمين	١-
N_2O	أكسيد النتروز	١+
NO	أكسيد النتريك	٢+
HNO_2	حمض النتروز	٣+
NO_2	ثاني أكسيد النتروجين	٤+
HNO_3	حمض النتريك	٥+

• النشادر NH_3 :

هي المدخل لكيمياء النتروجين لأنها المادة الأولية لتصنيع المواد الأخرى الهامة من مركبات النتروجين مثل حمض النيتريك، وتستخدم في صناعة المخصّبات. والنشادر عبارة عن غاز لاذع عديم اللون يتكون من جزيء قطبي (هرمي مثلثي) له زوج إلكترونات منفرد على ذرة النتروجين. وبسبب الترابط الهيدروجيني، فالنشادر يذوب جيدا في الماء، كما يسهل تكثيفه إلى NH_3 سائل، ويغلي عند (-33°C) . مثل الماء؛ فالنشادر السائل مذيب ممتاز للمركبات الأيونية، كما يذيب الفلزات القلوية:



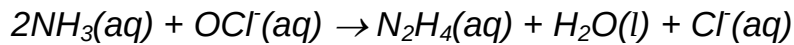
نظرا لأن النشادر قاعدة (برونستد-لوري)، فمحاليلها المائية عبارة عن قلوي ضعيف:



معادلة النشادر المائية NH_4OH بالأحماض ينتج أملاح الأمونيوم، التي تشبه (في ذوبانها) أملاح الفلزات القلوية.

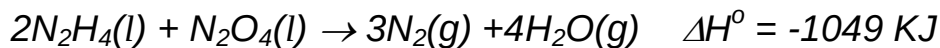
• الهيدرازين $(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2)$:

يمكن اعتباره مشتقا من NH_3 بإحلال مجموعة أمينو (NH_2) محل H ، ويحضر بتفاعل النشادر مع محلول قاعدي من تحت كلوريت الصوديوم (NaOCl) :



لذا ينصح بعدم خلط منظفات المنزل لمنع حدوث تفاعلات طاردة للحرارة، وتكوّن مواد خطيرة.

الهيدرازين النقي سائل عديم اللون، سام، له رائحة النشادر، يتجمد عند (2°C) ويغلي عند (114°C) . ويمكن للهيدرازين النقي أن ينفجر في وجود الهواء أو العوامل المؤكسدة الأخرى، ويستخدم كوقود للصواريخ؛ فمثلا المركبة أبولو كان وقودها يتكون من الهيدرازين وأحد مشتقاته مع رباعي أكسيد ثنائي النتروجين (N_2O_4) كمؤكسد، وهو تفاعل طارد للحرارة:



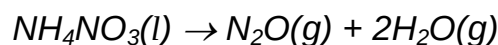
ويمكن تداول الهيدرازين بأمان في المحاليل المائية، حيث يسلك كقاعدة ضعيفة $(K_b = 8.9 \times 10^{-7})$. وهو عامل مختزل متعدد الأغراض؛ فمثلا يختزل (Fe^{3+}) إلى (Fe^{2+}) ، (I_2) إلى (I^-) ، (Ag^+) إلى (Ag) .

• أكاسيد النتروجين:

للنتروجين عدد كبير من الأكاسيد، منها أكسيد النتروز N_2O ، وأكسيد النيتريك NO ، وثاني أكسيد النتروجين NO_2 :

- أكسيد النتروز N_2O (nitrous oxide):

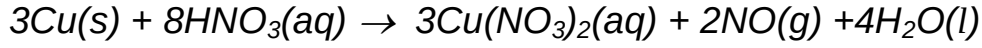
غاز عديم اللون، له رائحة حلوة، ينتج عند التسخين الهادئ لمصهور نترات الأمونيوم عند حوالي 270°C :



ويلاحظ أن التسخين القوي يمكن أن يؤدي إلى انفجار. هذا الغاز يعرف بالغاز المضحك لأن جرعة صغيرة منه تسبب سُكرا خفيفا. ويستخدم كمخدر للأسنان.

- أكسيد النترريك NO (nitric oxide):

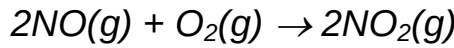
غاز عديم اللون، ينتج بالمعمل عند تفاعل النحاس مع حمض النترريك المخفف:



وهو يحضر بكميات كبيرة بالأكسدة المحفزة للنشادر، وهي الخطوة الأولى في تحضير حمض النترريك. وقد وجد حديثا أن أكسيد النترريك هام في العمليات الحيوية، حيث يلعب دورا في نقل الرسائل بين الخلايا العصبية، وفي قتل الكائنات الدقيقة الضارة. أيضا؛ يساعد في حماية القلب من نقص مستويات الأكسجين بتوسيع الأوعية الدموية.

- ثاني أكسيد النتروجين NO₂ (nitrogen dioxide):

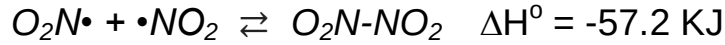
غاز سام، بني اللون؛ يتكون بسرعة عند تعرض NO للهواء:



كما ينتج أيضا عند تفاعل النحاس مع حمض النترريك المركز:



ويتميز NO₂ بأن له عدد فردي من الإلكترونات (٢٣)، لذا فهو متوازي المغنطيسية (paramagnetic)؛ ويرتبط كل جزيئين معا (dimerize) مكونا N₂O₄ المغاير للمغنطيسية (diamagnetic) عديم اللون:

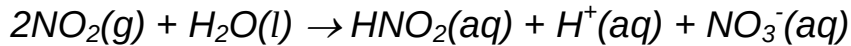


عديم اللون بني

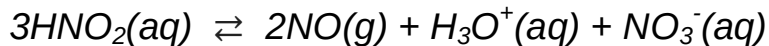
ويتواجد الغازان في حالة اتزان، ونظرا لأن تكوين N₂O₄ طارد للحرارة، لذا فـ N₂O₄ يسود عند درجات الحرارة المنخفضة، ويسود NO₂ عند درجات الحرارة العالية؛ لذلك فلون الخليط يبهت عند التبريد، ويغمق عند التسخين.

• حمض النتروز HNO₂ (nitrous acid):

يتفاعل NO₂ مع الماء لإنتاج خليط من حمضي النتروز والنترريك:



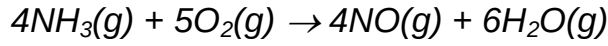
حمض النتروز حمض ضعيف (K_a = 4.5 × 10⁻⁴)، لا يفصل كمركب نقي:



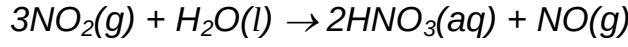
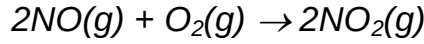
• حمض النترريك HNO₃ (nitric acid):

أحد أهم الأحماض غير العضوية، يستخدم أساسا لصنع نترات الأمونيوم للأسمدة، كما يستخدم في صنع المتفجرات، والبلاستيك، والأصباغ. يُنتج حمض النترريك صناعيا بطريقة (أستوالد) في ٣ خطوات كالآتي:

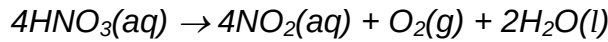
850°C



حفاز Pt/Rh

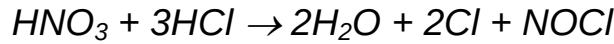


بتقطير الناتج (HNO_3) المائي، يُزال بعض الماء وينتج حمض نيتريك مركز (15M)، وهو عبارة عن خليط ($\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$) به ٦٨,٥% بالكتلة من HNO_3 . وللحصول على حمض نيتريك نقي؛ يتطلب الأمر إزالة مزيد من الماء، والحمض النقي سائل عديم اللون يغلي عند ٨٣°م. إن اللون (بنّي-أصفر) الذي يلاحظ على حمض النيتريك سببه وجود NO_2 الذي ينتج من تحلل كمية بسيطة من الحمض:

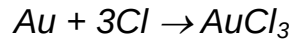


حمض النيتريك حمض قوي، يتفكك في الماء كاملاً، وهو أيضاً عامل مؤكسد قوي، ويمكنه أن يؤكسد الفلزات الخاملة نسبياً مثل النحاس والفضة التي لا تتأكسد بـ HCl المائي. وهناك العامل المؤكسد الأقوى من HNO_3 ، وهو الماء الملكي (خليط من HCl مركز، HNO_3 مركز بنسبة ١:٣ حجماً)، الذي يمكن أن يؤكسد الفلزات الخاملة مثل الذهب؛ الذي لا يتفاعل مع أي من الحمضين على انفراد:

الماء الملكي يحتوي على (Cl) حر:



هذا الكلور يهاجم الذهب والبلاتين مكوناً كلوريدات ذائبة تكوّن مترابكات مع HCl :



Aurochloric acid

استخدامات النتروجين:

يستخدم غاز النتروجين كجوّ واقٍ خامل في العمليات الصناعية، ويستخدم النتروجين السائل كمبرّد، أما الاستخدام الأكثر أهمية فهو في صناعة النشادر.

(ب) الفُسْفُور:

يتواجد الفُسْفُور في عدد من أشكال التآصل: الفُسْفُور الأبيض، الفُسْفُور الأحمر، الفُسْفُور القرمزي scarlet، الفُسْفُور الفلزي (أو الأسود-α)، الفُسْفُور الأسود-β، الفُسْفُور البنفسجي. الأشكال التآصلية الرئيسية هي: الفُسْفُور الأبيض، الفُسْفُور الأحمر، الفُسْفُور الأسود.

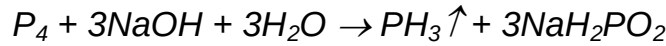
الفُسْفُور الأبيض:

يتم الحصول عليه بالتبريد السريع لأبخرة الفُسْفُور. عندما يكون نقياً؛ يكون مادة صلبة شمعية نصف شفافة. وهو يذوب بسهولة في ثاني كبريتيد الكربون، وعند تبخير المحلول تنتج بلورات ثمانية السطوح من الفسفور. ينصهر عند ٤٤,١°م، ويغلي عند ٢٨٠°م. درجة حرارة الاشتعال منخفضة جداً (حوالي ٣٠°م). عند تعرضه للهواء تحدث أكسدة تتسبب في رفع درجة الحرارة تدريجياً حتى يشتعل عندما تزيد درجة الحرارة عن ٣٠°م.. لذا فهو يحفظ تحت الماء.

يتوهج الفُسْفُور الأبيض في الظلام بسبب تأكسده البطيء، وتعرف هذه الظاهرة بالتفسفر.. ويعطي أثناء التأكسد رائحة تشبه رائحة الثوم. ومن أهم خواصه أنه سام جدا.. لأن جرعة قدرها ٠,١٥ جم أو أقل؛ تكون قاتلة، ولكن الجرعة الصغيرة جدا من أبخرته تفعل فعل المنبه. وهو يذوب بسهولة في الإثير.

الفُسْفُور الأحمر:

مسحوق بنفسي- أحمر، يتكون في جزء منه من بلورات صغيرة وجزء آخر عديم الشكل. يحضر بتسخين الفُسْفُور الأبيض عند ٢٥٣°م في إناء حديدي على هيئة بيضة، حيث يتم إحلال ثاني أكسيد الكربون محل الهواء. والفُسْفُور الأحمر الناتج قد يحتوي على بعض الفُسْفُور الأبيض، وهذا تتم إزالته بالغلي مع محلول NaOH حيث يتحول الفُسْفُور الأبيض إلى فسفين، ولا يتأثر الأحمر:



ثم يغسل بعد ذلك عدة مرات بالماء الساخن ويجفف.

الفُسْفُور الأحمر يختلف كثيرا عن الأبيض، فهو مستقر عند الظروف العادية، لا يشتعل تلقائيا في الهواء، غير سام. يتسامى عند التسخين إلى أبخرة، وعند تكثف الأبخرة ينتج الفُسْفُور الأبيض. لا يحدث له تفسفر، وينصهر عند حوالي ٦١٠°م، تحت ضغط، متحولا إلى سائل أصفر يعطي بالتبريد فسْفُور أبيض. ولا يذوب في ثاني كبريتيد الكربون والمذيبات العضوية الأخرى.

لا يعتبر الفُسْفُور الأحمر كشكل تأسلي محدد للفُسْفُور لأنه ليست له نقطة انصهار محددة، كما أن كثافته متغيرة. ويعتقد أنه محلول صلب للفُسْفُور القرمزي في الفُسْفُور الفلزي، وطبيعته بالضبط غير مؤكدة.

الفُسْفُور الفلزي (الأسود- α):

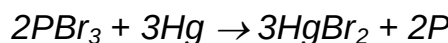
يحضر بإذابة الفُسْفُور الأحمر في رصاص منصهر عند ٤٠٠°م في أنبوب مغلق لوقت كاف، وعند التبريد نحصل على بلورات من الفُسْفُور الأسود، ويذاب الرصاص بمعالجته بحمض النتريك المخفف. وهو شكل تأسلي مستقر جدا للفُسْفُور، ولا يتأكسد في الهواء إلا إذا سخن بقوة شديدة جدا، ولا يوصل الكهرباء.

الفُسْفُور الأسود- β:

يتم الحصول عليه بتسخين الفُسْفُور الأبيض عند ٢٠٠٠°م، تحت ضغط عالي جدا (حوالي ٤٠٠ جوي)، ويمكن أيضا بالتسخين عند ٢٢٠-٣٧٠°م لمدة ٨ أيام في وجود الزئبق كعامل حفاز. وهذا هو الشكل الوحيد للفُسْفُور المعروف تركيبه تماما، فهو بلوري الشكل يتكون من ألواح مجمدة، كل ذرة P ترتبط تساهميا بـ ٣ ذرات أخرى مجاورة، له نقطة انصهار محددة (٥٨٧°م). وهو شكل مستقر للفسفور، لا يحترق في الهواء حتى عند ٤٠٠°م. ويوصل الكهرباء، مثل الجرافيت.

الفُسْفُور القرمزي:

يتم الحصول عليه على هيئة مسحوق قرمزي عديم الشكل بعلّي محلول ١٠% من الفُسْفُور في ثلاثي بروميد الفُسْفُور لمدة حوالي ١٠ ساعات. ويمكن الحصول عليه نقيًا بتسخين ثلاثي بروميد الفُسْفُور مع الزئبق عند ٢٤٠°م:



هذا الشكل من الفسفور؛ يشبه الفسفور الأحمر في خواصه الفيزيائية، ويشبه الفسفور الأبيض في خواصه الكيميائية.. إلا أنه يتأكسد في الهواء ببطء.

الفسفور البنفسجي:

يتم الحصول عليه بتسخين الفسفور الأبيض مع قليل من الصوديوم عند ٢٣٠°م تحت ضغط عالٍ، وتركيبه متبلور.

الخواص الكيميائية للفسفور:

الفسفور عنصر نشط؛ يتحد مباشرة مع O_2 ، S ، والهالوجينات.. ويتحد كذلك مع عدد من العناصر الفلزية. الفسفور الأبيض هو الشكل الأكثر نشاطا للفسفور، مقارنة بالأشكال الأخرى؛ لذا فهو الشكل الأقل استقرارا. وفيما يلي بعض الخواص الكيميائية الهامة:

(١) الاحتراق:

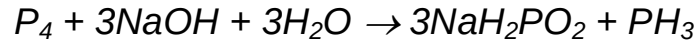
يحترق الفسفور في الهواء مكونا ثلاثي وخماسي أكسيد الفسفور.

(٢) التفسفر:

الفسفور الأبيض يحدث له تأكسد تلقائي بطيء بالهواء ليعطي وهجا مَخْضِرا يُرى في الظلام، وهو ما يعرف بالتفسفر.. والنتاج الرئيس لذلك هو ثلاثي أكسيد الفسفور.

(٣) التفاعل مع القلويات الكاوية:

يتفاعل الفسفور الأبيض مع المحاليل الساخنة من الصودا أو البوتاسا الكاوية ليعطي الفسفين:



الفسفور الأحمر لا يؤدي هذا التفاعل، لذا يمكن استخدام هذا التفاعل لفصل الفسفور الأحمر من الفسفور الأبيض.. كما أسلفنا.

(٤) مع الهالوجينات:

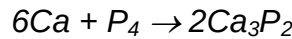
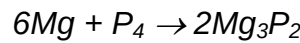
يتفاعل مكونا ثلاثي الهاليد أولا، ثم خماسي الهاليد. الفسفور الأبيض يتفاعل بشدة أكثر من الفسفور الأحمر؛ فمثلا يعطي الفسفور الأبيض لهبا تلقائيا في الكلور مكونا ثلاثي وخماسي الكلوريد.. ولكن الفسفور الأحمر يحتاج إلى تسخين ليفعل ذلك.

(٥) مع الكبريت:

يتحد الفسفور مع الكبريت بانفجار عنيف مكونا عددا من الكبريتيدات مثل (P_2S_3 , P_2S_5 , P_4S_3 & P_4S_7).

(٦) مع الفلزات:

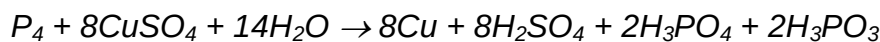
يتحد الفسفور مع عدد من الفلزات مكونا فسفيدات، مثلا:



الصوديوم والبوتاسيوم يتفاعلان بشدة، ويصحب التفاعل وميض لامع.

(٧) الخواص الاختزالية:

نظرا لأن الفسفور الأبيض يمكن أن يتأكسد بسهولة؛ لذا فهو يعتبر عاملا مختزلا قويا: يختزل حمض النتريك إلى ثاني أكسيد النتروجين، ويختزل حمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت، كما يختزل محاليل أملاح النحاس والفضة والذهب إلى فلزاتها، فمثلا:



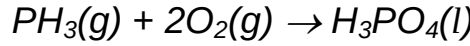
لذا يمكن تحضير محلول غروي من الذهب باختزال محلول كلوريد الذهب بالفسفور المذاب في الإثير.

مركبات الفسفور:

مثل النتروجين، الفسفور يكوّن مركبات في كل حالات الأكسدة بين -٣، +٥؛ ولكن الحالة +٣ (PCl_3)، (P_4O_6, H_3PO_3) ، والحالة +٥ ($PCl_5, P_4O_{10}, H_3PO_4$) هما الأكثر أهمية. ومقارنة بالنتروجين؛ فالفسفور له احتمالية أكثر للتواجد في حالة أكسدة موجبة، بسبب ساليته الكهربية الأقل.

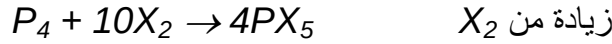
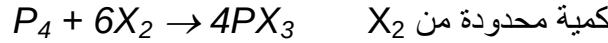
الفوسفين PH_3 (phosphine):

غاز سام عديم اللون، تركيبه الفراغي يشبه NH_3 . يختلف عن NH_3 في أن محاليله المائية متعادلة. ونظرا للسالبية الكهربية المنخفضة للفسفور، الفوسفين يتأكسد بسهولة، محترقا في الهواء لتكوين حمض الفسفوريك:

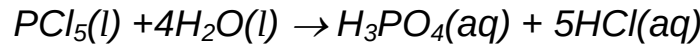
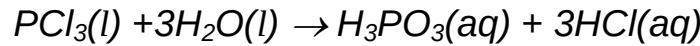


هاليدات الفسفور:

يتفاعل الفسفور مع كل الهالوجينات، مكونا هاليدات الفسفور الثلاثية (PX_3) أو الخماسية (PX_5) ؛ ($X = F, Cl, Br, I$)، ويعتمد ذلك على الكميات النسبية للمفاعلات:

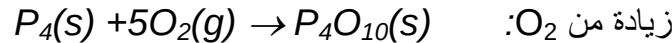
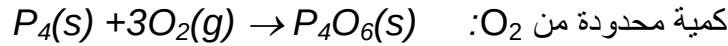


إن PCl_3 ، PCl_5 يدخان في الهواء الرطب بسبب التفاعل مع الماء الذي يكسر الروابط P-Cl محولا PCl_3 إلى حمض الفسفوروز، PCl_5 إلى حمض الفسفوريك:

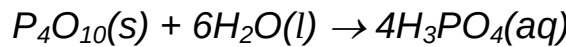
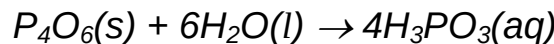


الأكاسيد والأحماض الأكسجينية:

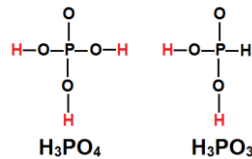
عند احتراق الفسفور في الهواء أو الأكسجين، ينتج سادس أكسيد رباعي الفسفور (P_4O_6) أو عاشر أكسيد رباعي الفسفور (P_4O_{10}) تبعا لكمية الأكسجين الموجودة:



كلا الأكسيدين حمضي، يتفاعل مع الماء لتكوين محاليل مائية لحمضي الفسفوروز والفسفوريك:



نظرا لأن P_4O_{10} له قابلية كبيرة للماء، فهو يستخدم كعامل تجفيف للغازات والمذيبات العضوية. إن H_3PO_3 حمض ضعيف ثنائي البروتون لأن ذرتي H فقط (من الثلاثة) مرتبطتان بالأكسجين، والذرة المرتبطة بالفسفور مباشرة ليست حمضية لأن الروابط P-H ليست قطبية.

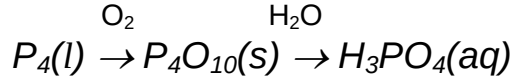


في H_3PO_4 ، ذرات H الثلاثة مرتبطة بالأكسجين،

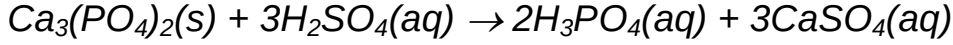
لذا فحمض الفسفوريك حمض ضعيف ثلاثي البروتون:

حمض الفسفوريك النقي عبارة عن مادة صلبة متبلورة؛ درجة انصهاره منخفضة (٤٢°م)، عديم اللون، ولكن الحمض المتاح تجاريا بالمعامل عبارة عن محلول مائي يحتوي على حوالي ٨٢% بالكتلة H_3PO_4 . تعتمد طرق تصنيع حمض الفسفوريك على الغرض من استخدامه:

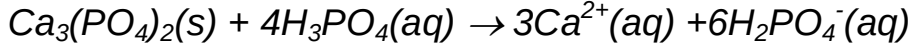
- للاستخدام في المواد الغذائية، يصنع حمض الفسفوريك النقي بحرق الفسفور المصهور في خليط من الهواء وبخار الماء:



- للاستخدام في صنع الأسمدة، يُنتج الحمض غير النقي بمعالجة صخر الفوسفات بـ حمض الكبريتيك:



تفاعل حمض الفسفوريك مع صخر الفوسفات يعطي $Ca(H_2PO_4)_2$ ، وهو سماد يذوب في الماء ويسمى السوبر فوسفات الثلاثي:



حمض الفسفوريك يسمى أحيانا حمض الأورثوفسفوريك لتمييزه من الأحماض الأخرى التي تنتج عند تسخين H_3PO_4 ، فمثلا عند ارتباط جزيئين من H_3PO_4 ينتج ثنائي حمض الفسفوريك (حمض البيروفسفوريك $H_4P_2O_7$)، بإزالة الماء من الجزيئين.

استخدامات الفسفور:

يستخدم الفسفور لصنع حمض الفسفوريك؛ وهو أحد أهم ١٠ كيماويات صناعية، وأيضا في تحضير مركبات مثل كلوريدات الفسفور، وتحت الفوسفيتات المستخدمة في الصناعة والطب. كما يستخدم في صنع أعواد الثقاب، وكسّم للفران، وفي صنع البرونز الفسفوري، والطلاقات الكاشفة، والقنابل الحارقة، وقنابل الدخان.

(ج) الزرنيخ:

يتواجد الزرنيخ في ٣ أشكال تأصلية: الرمادي، والأصفر، والأسود. وهو شبه فلز، وأكاسيده مترددة. يُكوّن هيدريد (AsH_3) مثل NH_3 ، PH_3 .

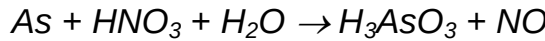
الخواص الكيميائية:

- يعتبر الزرنيخ (بالمقارنة) مادة خاملة عند درجات الحرارة العادية.

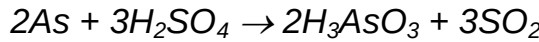
- يحترق في الهواء بلهب مزرق مكونا سحبا بيضاء من أكسيد الزرنيخوز (As_2O_3).

- ويتحد بسهولة مع كل من Cl_2 ، S مكونا كلوريد وكبريتيد الزرنيخ، بالترتيب.

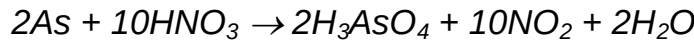
- لا يتأثر بأي من الحمضين المخففين HCl أو H_2SO_4 . أما حمض HNO_3 المخفف؛ فليس له تأثير عند درجات الحرارة العادية.. ولكن عند التسخين يؤكسد الزرنيخ إلى حمض الزرنيخوز:



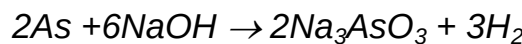
وكذلك يفعل حمض H_2SO_4 المركز الساخن:



ويؤكسد حمض النيتريك المركز الزرنيخ إلى حمض الزرنيخيك:



عند صهر الزرنيخ مع القلويات؛ يكوّن الزرنيخيت:



استخدامات الزرنيخ:

يستخدم في تكوين السبائك مع فلزات عديدة؛ سببته مع الرصاص أصلب من الرصاص، وتستخدم في صنع طلاقات الرصاص. ويستخدم الزرنيخ مع الجاليوم في صنع أشباه الموصلات، مثل $GaAs$. وتستخدم مركبات الزرنيخ كمبيدات، وفي إبادة الأعشاب الضارة، وفي الطب.

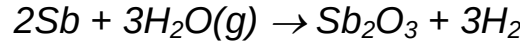
(د) الأنتمون:

يتواجد هو أيضا في عدد من الأشكال التآصلية: الشكل الفلزي، الأنتمون الأصفر (أو α)، الأنتمون الأسود (أو β).

الخواص الكيميائية:

- (١) لا يتأثر بالهواء الجاف، ولكنه يتأكسد ببطء ويفقد بريقه في الهواء الرطب. وعند تسخينه في الهواء أو الأكسجين يحترق بلهب أزرق، مكونا ثلاثي ورباعي أكسيد الأنتمون (Sb_2O_3 ، Sb_2O_4).
- (٢) لا يتأثر بالماء، ولكنه يحل بخار الماء عند التسخين للاحمرار:

Red heat



- (٣) يحترق في الكلور مكونا ثلاثي كلوريد الأنتمون $SbCl_3$ ، ويعطي $SbCl_5$ بالمعالجة الممتدة. أما مع البروم واليود؛ فيتكون فقط ثلاثي الهاليد: SbI_3 ، $SbBr_3$.
- (٤) يتحد بسهولة مع S، P مكونا الكبريتيد والفسفيد.
- (٥) لا يتأثر بالأحماض المخففة.. ولكنه يتأثر بـ HCl المركز ويتحرر H_2 ، وبـ H_2SO_4 المركز الساخن ليعطي ثاني أكسيد الكبريت، أما مع حمض HNO_3 المركز فهو يتأكسد إلى حمض ميتا أنتمونيك:



استخدامات الأنتمون:

الاستخدام الرئيس في صنع السبائك؛ حوالي نصف إنتاج العالم من الأنتمون يستخدم في صنع البطاريات المخزنة الرصاصية، لأن الرصاص المحتوي على كمية صغيرة من الأنتمون يكون أكثر صلابة ومقاومة للأحماض من الرصاص العادي. ويستخدم الأنتمون في تلوين الفخار والملابس والورق، كما يستخدم في صنع الزجاج وتصليد المطاط.

(هـ) البيزْمُث:

لا توجد له أشكال تآصلية، وله لمعان فلزي واضح. هَش، ينصهر عند $271,3^\circ\text{م}$ ، ويغلي عند 1420°م . ويوصل الكهرباء.

الخواص الكيميائية:

- (١) لا يتأثر بالهواء عند درجات الحرارة العادية، ولا يفقد لمعانه، ولكن عند تسخينه يحترق في الهواء لتكوين ثلاثي أكسيد البيزْمُث Bi_2O_3 .
- (٢) يتحد بالكلور مكونا ثلاثي كلوريد البيزْمُث $BiCl_3$.
- (٣) لا يتأثر بـ HCl المخفف أو H_2SO_4 المخفف، ولكنه يذوب في HNO_3 المخفف مكونا نترات البيزْمُث $Bi(NO_3)_3$.. أما H_2SO_4 المركز الساخن فيهاجم البيزْمُث ليعطي ثاني أكسيد الكبريت.

استخدامات البيزْمُث:

يستخدم على نطاق واسع في صنع السبائك ذات درجات الانصهار المنخفضة، وهي السبائك القابلة للانصهار؛ وتستخدم في صنع المنصهرات الكهربائية الآلية، والتحذير الآلي بالحريق، وغيرها.

عناصر المجموعة السادسة (مجموعة الأكسجين)

تحتوي المجموعة السادسة على خمسة عناصر هي: الأكسجين O_2 ، والكبريت S، السيلينيوم Se، والتلوريوم Te، البُولُونِيوم Po، وسميت كذلك (مجموعة الأكسجين) على اسم العنصر الأول بها. وبالنظر إلى خواص هذه المجموعة، تظهر جليا دوريتها، فالأكسجين والكبريت لا فلزين، السيلينيوم والتلوريوم لهما أساسا خواص لا فلزية رغم أن الشكل التآصلي الأكثر استقرارا للسيلينيوم مادة صلبة لامعة شبه موصلة، والتلوريوم أيضا شبه موصل ويصنف كشبه فلز.

البُلوئيوم، عنصر مشع يوجد بكميات ضئيلة في خامات اليورانيوم، وهو عبارة عن فلز أبيض- فضي. والعناصر الأربعة الأولى تعرف بالـ (تشالكوجينات) بمعنى مكون الملح، وذلك نظرا لأن خامات فلزية عديدة توجد على هيئة أكاسيد، كبريتيدات... الخ.

الأكسجين؛ هو العنصر الأكثر وفرة على سطح الأرض.. ويتواجد كعنصر حر، ويتواجد مرتبطاً بمركبات لا تعد ولا تحصى، ويكوّن ٢٣% بالوزن من الغلاف الجوي، ٤٦% من اليابسة، وأكثر من ٨٥% من الغلاف المائي. ويعتقد أيضاً أنه العنصر الأكثر وفرة على سطح القمر.

بترتيبها الإلكتروني (ns^2np^4)؛ تحتاج المجموعة إلى إلكترونين فقط لإكمال ترتيب الغازات النبيلة، لذا فحالة الأكسدة السائدة هي (-٢)، ويتناقص استقرارها بزيادة الخاصية الفلزية. ونظرا لأن السالبية الكهربائية لعناصر (S, Se, Te) أقل بكثير من الأكسجين، عادة ما تتواجد هذه العناصر في حالة أكسدة موجبة، خصوصا +٤ (SF_4, SO_2, H_2SO_3)، +٦ (SF_6, SO_3, H_2SO_4).

الاستخدامات التجارية لـ (Po، Te، Se) محدودة، ويستخدم Se في صنع الزجاج الأحمر وفي أجهزة نسخ المستندات وكدواء، ويستخدم Te في السبائك لتحسين قدراتها الميكانيكية، كما استخدم (^{210}Po) كمصدر حراري في معدات الفضاء وكمصدر لجسيمات α في البحث العلمي.

الخواص العامة للمجموعة:

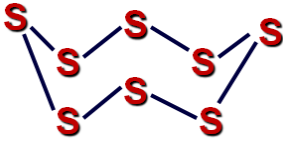
الخواص الفيزيائية: سبق شرح أغلبها في باب سابق.

- التركيب الجزيئي لعناصر المجموعة:

يتواجد O_2 على هيئة جزيء ثنائي الذرة مستقر، لذا فهو (مقارنة بزملائه) غاز. العناصر التالية لها جزيئات أكثر تعقيدا وتتواجد في حالة صلبة. فمثلا الكبريت والسليونيوم يتواجدان على هيئة جزيئات (S_8) ، (Se_8) عند درجة حرارة الغرفة، ولهما تركيب حلقي متجدد.

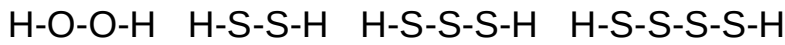
- لماذا يكون الأكسجين جزيئا ثنائيا فقط (O_2) ولذلك فهو غاز، بينما يكون الكبريت جزيئا ثمانيا (S_8) ولذلك فهو صلب؟

الإجابة تتلخص في قابلية ذرة الأكسجين لتكوين رابطة مزدوجة مع نفسها، وعدم قابلية ذرة الكبريت لذلك. طاقة الرابطة المزدوجة ($O=O$) كبيرة، وتصل إلى حوالي ٣ أضعاف طاقة الرابطة المفردة ($O-O$). ومن ناحية أخرى، فالرابطة ($S=S$) ليست قوية جدا، وطاقة الرابطة لها أقل من ضعف قيمة الرابطة المفردة ($S-S$). نتيجة لذلك، فالسلسلة ($-O-O-O-$) تكون أقل استقرارا إذا ما قورنت بالجزيء ($O=O$)، بينما السلسلة ($-S-S-S-$) تكون أكثر استقرارا مقارنة بالجزيء ($S=S$). لذلك، فعند درجة حرارة الغرفة؛ يتواجد الأكسجين على هيئة غاز ثنائي الذرة، بينما يتواجد الكبريت على هيئة مادة صلبة (S_8).



- تكوين سلاسل Catenation:

العنصران الأول والثاني (O_2 ، S) لهما خاصية تكوين سلاسل، والكبريت S يمتلك هذه الخاصية لمدى أوسع.. لذا فهناك مركبات مستقرة عديدة الأكسيد، وعديدة الكبريتيد، منها مثلا:



- التأصل:

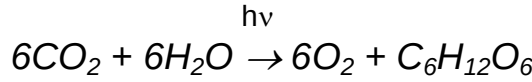
كل عناصر المجموعة بها تأصل.. الأكسجين يتواجد في شكلين تأصيليين (O_2 و O_3)، ويتواجد الكبريت في عدد من أشكال التأصل مثل: المعيني ($\alpha-S$)، أحادي الميل ($\beta-S$)، البلاستيك ($\gamma-S$)، الغروي ($\delta-S$)، ($\mu-S$)، ($\lambda-S$).. وكلها لا فلزات. ويتواجد السليونيوم في شكلين: الأحمر (لا فلزي)، والرمادي (فلزي). ويتواجد الثلوريوم في شكلين، أحدهما فلزي والآخر لا فلزي، والبولونيوم أيضا يتواجد في شكلين (ألفا، بيتا) كلاهما فلزي.

وفيما يلي بيان تفصيلي لأهم عنصرين بالمجموعة: الأكسجين، والكبريت:

الأكسجين

هو العنصر الأكثر وفرة على سطح الأرض، والأساس للحياة الإنسانية، فهو موجود في الهواء والماء والطعام. وهو العامل المؤكسد في الحرق الأيضي للطعام، ومكوّن هام للجزيئات الحيوية: حوالي 1/4 الذرات بالكائنات الحية أكسجين. الأكسجين أيضا هو العامل المؤكسد في عمليات الاحتراق التي تمد العالم بالطاقة الكهربائية والحرارية. ويشكل الأكسجين ٢٣% وزنا (٢١% حجما) بالغلاف الجوي، ٤٦% بالقشرة الأرضية، وأكثر من ٨٥% بالغلاف المائي.

في الغلاف الجوي، الأكسجين موجود أساسا على هيئة O_2 ، وفي الغلاف المائي H_2O ، وهناك أيضا O_2 ذائب لحفظ الحياة المائية. وفي القشرة الأرضية يوجد الأكسجين مرتبطا مع العناصر الأخرى بالصخور على هيئة سيليكات، كربونات، أكاسيد، والمعادن الأخرى المحتوية على الأكسجين. إن كمية الأكسجين بالغلاف الجوي تبقى ثابتة عند حوالي 1.1×10^{18} كجم لأن عمليات الاحتراق والتنفس التي تستهلك O_2 تُوازن بالتخليق الضوئي:



إن أيض الكربوهيدرات بأجسامنا لإنتاج CO_2 وماء هو أساسا عكس تفاعل التخليق الضوئي؛ الطاقة الشمسية الممتصة في عملية التخليق الضوئي (الماص للحرارة) تنطلق عند حرق أو أيض المادة العضوية إلى CO_2 وماء. هذا التدوير للأكسجين بين الغلاف الجوي والغلاف الحيوي يستخدم كآلية لتحويل الطاقة الشمسية إلى حرارة وإلى طاقة كيميائية مطلوبة لعمليات الأيض.

الخصائص المميزة للأكسجين:

يختلف الأكسجين عن بقية زملائه بالمجموعة بسبب: الحجم الصغير - السالبية الكهربائية العالية - عدم وجود أفلاك d فارغة. وفيما يلي أهم نقاط الاختلاف:

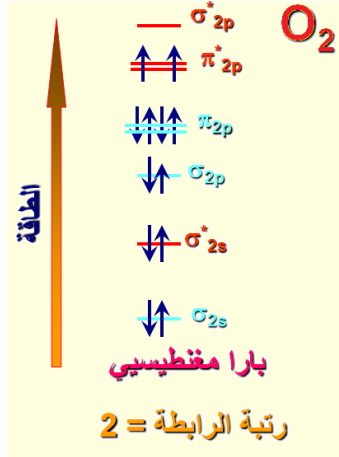
- (١) الأكسجين غاز، بينما بقية زملائه جوامد.
- (٢) O_2 ثنائي الذرة، وباقي العناصر لها تركيبات جزيئية معقدة؛ مثلا: (S)، (Se) يوجدان على هيئة (S_8) ، (Se_8) .
- (٣) بسبب السالبية الكهربائية العالية:

- الأكسجين أكثر أيونية في مركباته من بقية المجموعة، لذا فالأنيون O^{2-} معروف تماما، بينما S^{2-} ، Se^{2-} أقل شيوعا.
- الأكسجين يظهر حالة أكسدة (-٢) فقط، ولا يظهر أية حالة أكسدة موجبة عدا OF_2 ، حيث يكون الأكسجين (+٢).. أما باقي العناصر فتظهر حالتها التأكسدية الموجبة والسالبة، والأولى أكثر وضوحا.
- يدخل الأكسجين في عملية تكوين الرابطة الهيدروجينية، والعناصر الأخرى لا تكون هذه الرابطة.. لذا فهيدريد الأكسجين (H_2O) سائل نقطة غليانه عالية، وهيدريدات العناصر الأخرى (H_2S ، H_2Se ،...) غازات نقط غليانها منخفضة جدا.

(٤) أقصى تكافؤ تساهمي للأكسجين هو (٢) لأنه لا يمكن امتداد فلك تكافؤه خارج غلافه بسبب عدم وجود أفلاك d فارغة. والعناصر الأخرى بالمجموعة يمكنها الوصول إلى التكافؤين ٤، ٦. (٥) يتميز الأكسجين عن باقي عناصر مجموعته بسلوكه متوازي المَغْنَطِيسِيَّة (paramagnetic) في حالاته الغازية والسائلة والصلبة.

(٦) جزيء O_2 مستقر تماما، إذ تبلغ طاقة تفكك الرابطة ٤٩٤,٦ ك ج/مول.. لذا يرتبط الأكسجين بالعناصر الأخرى (فلزات أو لا فلزات) عند درجات حرارة عالية فقط، ويتطلب التفاعل طاقة تنشيط عالية. وهذا هو السبب في أن خامات الأكاسيد في الطبيعة أقل من خامات الكبريتيدات.

تركيب جزيء الأكسجين:



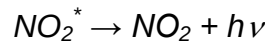
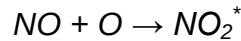
التركيب الإلكتروني: $O::O$: للجزيء (بدون إلكترونات مفردة) فشل في تفسير السلوك متوازي المَغْنَطِيسِيَّة (paramagnetic) للأكسجين، رغم أنه يفسر طاقة التأين العالية جدا. إن التفسير المناسب لوجود إلكترونين مفردين، وبالتالي السلوك متوازي المَغْنَطِيسِيَّة، بالإضافة إلى طاقة التفكك العالية جدا لجزيء O_2 ؛ تم تقديمه بواسطة نظرية الفلك الجزيئي. وطبقا لهذه النظرية؛ فرتبة الرابطة قيمتها ٢، لذا فجزيء الأكسجين يحتوي على رابطة مزدوجة، وهذا يفسر الطاقة العالية لتفكك الرابطة. كما تفسر النظرية أيضا وجود السلوك متوازي المَغْنَطِيسِيَّة بوجود إلكترونين مفردين.

الأكسجين الذري:

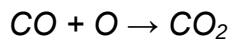
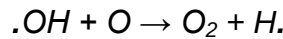
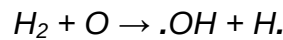
جزيء الأكسجين مستقر تماما؛ يتفكك لمدى بسيط فقط عند تسخينه لدرجة حرارة عالية جدا، والتفاعل ماص للحرارة بدرجة عالية:



ولكن عند إمرار تفريغ كهربائي خلال O_2 عند ضغط منخفض جدا، يتفكك بنسبة حوالي ٢٠%. والأكسجين الذري يؤكسد الكلور إلى (Cl_2O) ، والبروم إلى (BrO_2) ، ويؤكسد (HBr) إلى بروم وماء. كما يتفاعل بعنف مع الكحولات الأليفاتية مثل الميثانول والإيثانول، ومع الهيدروكربونات مثل الميثان والأسيتلين والبنزين. ويتفاعل مع أكسيد النيتريك ليعطي وميضاً أبيضاً مخضراً متميزاً يستخدم لتمييز وجود الأكسجين الذري:



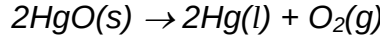
NO_2^* تعني جزيئات NO_2 مثارة، تتحول إلى NO_2 عادي بعد إصدار طاقة $h\nu$ على هيئة إشعاع كهرومغناطيسي. والأكسجين الذري يتفاعل ببطء مع (H_2) ، (CO) :



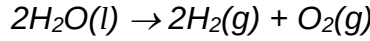
تحضير الأكسجين:

يمكن تحضير الأكسجين بالتحلل الحراري لبعض الأكاسيد غير المستقرة (مثل HgO ، Ag_2O)، والأملاح الغنية بالأكسجين (مثل KNO_3 ، KClO_3 ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.. الخ)، كما يتحرر الأكسجين بتسخين بعض الأكاسيد العليا (مثل KMnO_4 ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) مع حمض الكبريتيك.

قديمًا، حُضِرَ الأكسجين بالتحلل الحراري لأكسيد الزئبق:

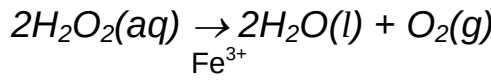


كما تم تحضيره بالتحليل الكهربائي للماء:



أما في المعامل فيحضر كالآتي:

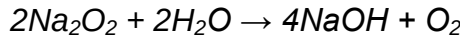
حفاز



Δ



أو بتفاعل الماء مع فوق أكسيد الصوديوم:



ويتم إنتاجه صناعيًا (مع النتروجين والأرجون) بالتقطير التجزيئي للهواء المسال. كما يُحصل عليه تجاريًا بالتحليل الكهربائي للماء أيضًا.

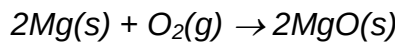
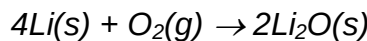
خواص الأكسجين:

الخواص الفيزيائية:

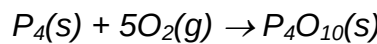
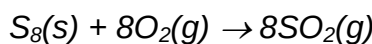
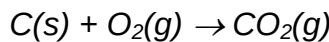
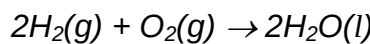
غاز لا لون له ولا طعم ولا رائحة، يذوب قليلاً في الماء. وهو أثقل قليلاً من الهواء، ويمكن تسيله بالضغط والتبريد لأقل من درجة حرارته الحرجة. السائل أزرق باهت، ومغناطيسي قوي.. يغلي عند (-183°C) ، ويتجمد إلى مادة صلبة لونها أبيض مزرق عند (-219°C) .

الخواص الكيميائية:

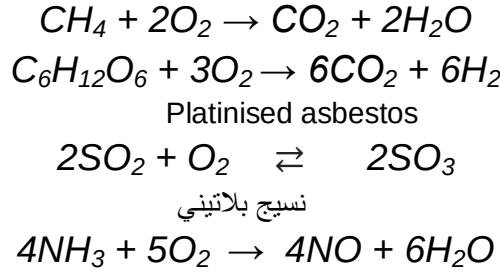
تُعزى فعالية الأكسجين إلى ترتيبه الإلكتروني $(1s^2 2s^2 2p^4)$ وساليته الكهربائية العالية $(3,5)$ ؛ فهو يحتاج إلى إلكترونين فقط لتحقيق ترتيب النيون. لذا فهو إما أن يكتسب إلكترونين من فلز نشط، وإما بالمشاركة خلال رابطة تساهمية. لذا فالأكسجين يتفاعل مع الفلزات النشطة مثل (Li, Mg) ليعطي أكاسيد أيونية:



كما يكون أكاسيد تساهمية مع اللا فلزات مثل $(\text{H}_2, \text{C}, \text{S}, \text{P})$:

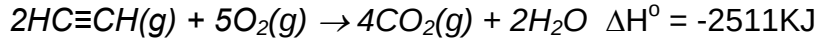


في المركبات التساهمية، يكون الأكسجين رابطتين مفردتين (H-O-H) أو رابطة مزدوجة واحدة (O=C=O)؛ وهو يكون رابطة مزدوجة مع الذرات الصغيرة مثل C، والنتروجين نظرا للتشابه الجيد لأفلاك p. في الذرات الكبيرة مثل Si يكون التشابه ضعيفا بسبب طول الرابطة وكبر الأفلاك. الأكسجين يتفاعل مباشرة مع كل عناصر الجدول الدوري (عدا الغازات النبيلة وبعض الفلزات الخاملة مثل البلاتين والذهب). ومن فضل الله أن معظم هذه التفاعلات بطيئة عند درجة حرارة الغرفة، وإلا فإن السيارات والآلات سوف تصدأ بسرعة أكبر، وعناصر كثيرة سوف تشتعل تلقائيا. أما عند درجات الحرارة الأعلى، فالأكسجين يكون فعالا جدا، وهو يؤكسد مركبات عضوية وغير عضوية عديدة عند التسخين، في وجود عامل حفاز:



استخدامات الأكسجين:

أكثر من ثلثي الأكسجين المنتج صناعيا يستخدم في صناعة الصلب للتخلص من الشوائب، بتحويلها إلى أكاسيد.. كما يستخدم في معالجة مياه الصرف الصحي لإزالة المركبات كريهة الرائحة، وفي تبييض الورق لأكسدة المركبات ذات الألوان غير المرغوبة. ويستخدم في لحام وقطع المعادن بالأكسجين:

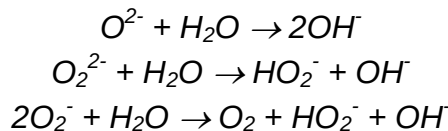


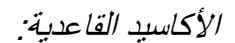
الأهمية الرئيسية للأكسجين هي في الإمداد بالعمليات الحيوية مثل التنفس والاحتراق، ويستخدم للتنفس الصناعي بخلطه بـ CO₂ أو He، وأيضا في توفير جو مناسب للتنفس في أعماق البحار، وفي الطائرات التي تصعد لارتفاعات عالية. ويستخدم الأكسجين السائل، المخلوط بالكربون الناعم، كبديل للديناميت في أعمال المناجم. وكذلك يستخدم الأكسجين السائل، المخلوط بالوقود السائل (كحولي أو نفطي)، في دفع الصواريخ.

الأكاسيد:

هناك أكاسيد أيونية مثل أكاسيد العناصر القلوية وعناصر القلويات الأرضية، وأكاسيد تساهمية مثل CO₂، SO₂، SO₃.

- تسمى مركبات الأكسجين في حالة الأكسدة (-٢) أكاسيد (O²⁻).
 - وفي حالة الأكسدة (-١) فوق أكاسيد (O₂²⁻).
 - وفي حالة الأكسدة (-١/٢) أكاسيد فائقة superoxides (O₂⁻).
- وعلى الرغم من أن دراسات الأشعة السينية أثبتت أن هذه الأيونات موجودة بصورة متفردة، إلا أنها لا يمكن أن توجد بالمحلول المائي بسبب تفاعلات الإماهة الآتية:

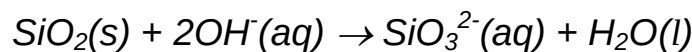



$$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq)$$
$$MgO(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

الأكاسيد الحمضية:

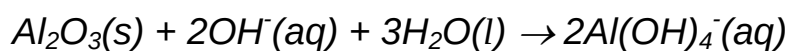
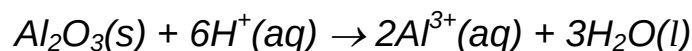
$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \rightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$$

الأكاسيد الحمضية التي لا تذوب في الماء مثل SiO_2 ، تذوب في القواعد القوية:



الأكاسيد المترددة:

هذه الأكاسيد تُظهر كلا من الخواص الحمضية والخواص القاعدية؛ مثلا (Al_2O_3) لا يذوب في الماء و يذوب في الأحماض القوية والقواعد القوية.. وهي تسلك كقاعدة عند التفاعل مع الأحماض لتعطي (Al^{3+})، ولكنها تسلك كحمض عند التفاعل مع القواعد، لتعطي أيون الألومينات $\text{Al}(\text{OH})_4^-$:



إن العناصر التي تكوّن أكاسيد مترددة، لها سالبية كهربية متوسطة، والروابط في أكاسيدها لها خاصية أيونية-تساهمية متوسطة.

أكاسيد أخرى:

هناك أكاسيد أخرى، بعضها خامل نسبياً، لا تذوب في الأحماض ولا في القواعد (مثل N_2O , CO , PbO_2 & MnO_2). عند تفاعل PbO_2 , MnO_2 مع الأحماض (مثل HCl مركز)، فإن هذا التفاعل يحدث على أساس (أكسدة/اختزال) وليس تفاعل (حمض/قاعدة):



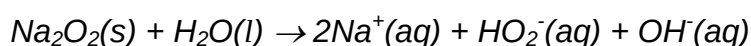
- فوق الأكاسيد، والأكاسيد الفائقة:

عند تسخين العناصر الأثقل بالمجموعتين ١١، ١٢ في مزيد من الأكسجين، تتكون إما فوق أكاسيد (مثل Na_2O_2 , BaO_2)، وإما أكاسيد فائقة (مثل KO_2 , RbO_2 , CsO_2). وعند الظروف نفسها تكوّن العناصر الأخف أكاسيد عادية (مثل Li_2O , MgO , CaO , SrO). وكل هذه المركبات عبارة عن جوامد أيونية، وتعتمد طبيعة الناتج على كمية O_2 الموجودة، ودرجة الحرارة، وأحجام الأيونات.

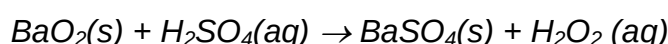
تحتوي فوق أكاسيد الفلزات على الأيون (O_2^{2-}) ، وتحتوي الأكاسيد الفائقة على أيون الأكسيد الفائق (O_2^-) . أيون فوق الأكسيد مغاير للمغناطيسية (diamagnetic)، وله رابطة (O-O) طولها ١٤٩ بم. أيون الأكسيد الفائق، بالإلكترون منفرد واحد، متوازي المغناطيسية (paramagnetic).. وله رابطة (O-O) طولها ١٣٣ بم (وسط بين طول رابطة أيون فوق الأكسيد، وطول الرابطة المزدوجة $\text{O}=\text{O}$ في O_2 ، والتي تساوي ١٢١ بم). هذا يقترح رتبة رابطة قدرها ١,٥ للأيون (O_2^-) . إن هذا التوافق بين طول الرابطة ورتبتها تم شرحه بطريقة جيدة في نظرية الفلّك الجزيئي، والجدول التالي يبين المقارنة:

الشق	عدد e^- π^*	عدد e^- المفردة	رتبة الرابطة	طول الرابطة (بم)	الخواص المغناطيسية
O^{2-}	٢	٢	٢	١٢١	متوازي
O_2^-	٣	١	١,٥	١٣٣	متوازي
O_2^{2-}	٤	٠	١	١٤٩	مغاير

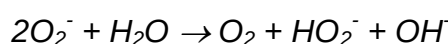
أيون فوق الأكسيد عبارة عن أنيون قاعدي. عند إذابة فوق أكسيد فلز بالماء، يلتقط أيون O_2^{2-} بروتونا من الماء مكوناً HO_2^- ، OH^- ؛ مثل إذابة Na_2O_2 :



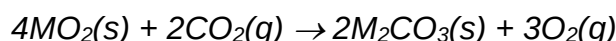
في وجود الأحماض القوية، يتحد أيون O_2^{2-} مع بروتونين مكوناً H_2O_2 ؛ مثلاً:



الأكسيد الفائق يتفاعل مع الماء:

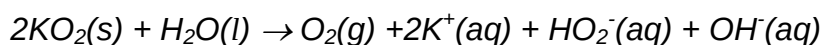


ومع CO_2 :



وهو تفاعل يستخدم لتوليد الأكسجين في أنظمة مغلقة.

عند إذابة أكسيد فائق لفلز، مثل KO_2 ، بالماء، ينحل مع تصاعد O_2 :



هذا التحلل هو تفاعل (أكسدة/ اختزال).. فالأكسجين في KO_2 يتأكسد ويُختزل في الوقت نفسه: يتأكسد من حالة تأكسد $(-1/2)$ في O_2^- إلى الحالة صفر في O_2 ، ويُختزل من $(-1/2)$ في O_2^- إلى (-1) في HO_2^- . يسمى هذا التفاعل (حيث تتأكسد المادة وتُختزل في الوقت نفسه) تفاعل غير متناسب أو غير متجانس disproportionation.

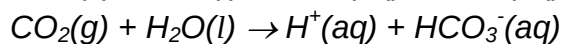
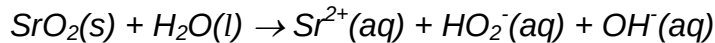
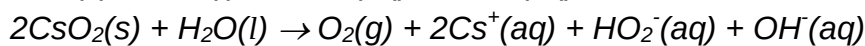
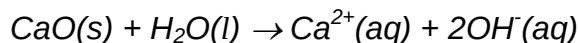
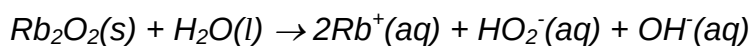
إن إحدى الاستخدامات المفيدة لتفاعل KO_2 في الماء هي إمكانية استخدام الأكسيد الفائق للبيوتسيوم كمصدر مناسب للأكسجين في أقنعة عمال الإطفاء، حيث ينتج الأكسجين من تفاعل KO_2 مع بخار الماء الموجود بالزفير.

تمرين:

ما هو رقم تأكسد الأكسجين في كل من المركبات الآتية؛ وأيهم أكسيد أو فوق أكسيد أو أكسيد فائق؟:



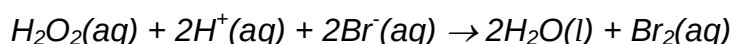
اكتب المعادلات الموزونة لتفاعل هذه المركبات مع الماء.



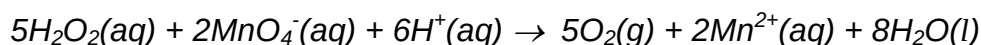
- فوق أكسيد الهيدروجين (HO_2H):

يباع للاستخدام المنزلي على هيئة محلول مائي ٣%. أما للاستخدامات الصناعية والمعملية فيكون تركيزه ٣٠%. وبسبب خواصه المؤكسدة؛ فهو يستخدم كمطهر، وكمبيض للمنسوجات والورق والشعر. وفي المحاليل المائية، يسلك H_2O_2 كحمض ضعيف؛ يتفكك جزئياً ليعطي أيونات H^+ ، HO_2^- .

فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 يحمل صفتي العامل المؤكسد، والعامل المختزل القوي. عندما يعمل كعامل مؤكسد، يُختزل الأكسجين من (-1) في H_2O_2 إلى (-2) في H_2O (أو OH^-)؛ فمثلاً: H_2O_2 يؤكسد (Br^-) إلى (Br_2) في محلول حمضي:

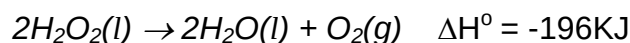


وعندما يعمل كعامل مختزل، يتأكسد الأكسجين من (-1) في H_2O_2 إلى (0) في O_2 :



نظراً لأن H_2O_2 عامل مؤكسد قوي، وعامل مختزل قوي؛ فهو يمكن أن يؤكسد ويختزل نفسه، لذا فهو غير

مستقر ويتحلل ببطء (في غياب عامل حفاز):



ونظرا لأن التحلل يسرَّع بالضوء، فإن H_2O_2 يُخزن في زجاجات غامقة اللون. ويفضل تداوله في محاليل مائية مخففة لأن المحاليل المركزة، والسائل النقي؛ يعتبران من المواد الخطرة.

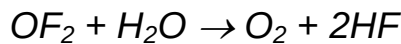
في الصناعات الكيميائية، يستخدم فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 كمادة بادئة لتخليق مركبات أخرى تحتوي على (-O-O-)، يستخدم بعضها في صناعة البلاستيك. و H_2O_2 النقي عبارة عن سائل عديم اللون غالبا، يتجمد عند $(-0.4^\circ C)$ ، وقدرت درجة غليانه بـ $150^\circ C$ ، ولم تعرف القيمة بالضبط لأن H_2O_2 النقي ينفجر عند تسخينه. هذه الدرجة العالية المقدرة للغليان تبين وجود ترابط هيدروجيني قوي في جزيئات السائل.

فلوريدات الأكسجين:

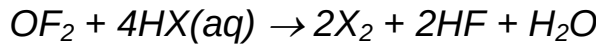
معظم مركبات الأكسجين تسمى عادة أكاسيد، لذا فهي تدرس ضمن كيمياء العناصر الأخرى. ونظرا لأن الفلور له سالبية كهربية أعلى من الأكسجين؛ فمن المنطقي دراسة فلوريدات الأكسجين في هذه الوحدة، ومن الأفضل تسميتها كذلك (فلوريدات الأكسجين) بدلا من أكاسيد الفلور.

- ثنائي فلوريد الأكسجين (OF_2):

غاز أصفر باهت، سام، نقطة غليانه $145^\circ C$. يمكن تحضيره بإمرار F_2 بسرعة خلال محلول ٢% $NaOH$. ويمكن خلطه دون تفاعل مع H_2 ، أو CH_4 أو CO ، ولكن الشرارة الكهربائية في هذه المخاليط تسبب انفجارا عنيفا. وعند خلطه مع الكلور أو البروم أو اليود؛ ينفجر عند درجة حرارة الغرفة. وهو يتفاعل ببطء مع الماء فقط، ولكنه ينفجر مع بخار الماء.



وهو يطرد الهالوجينات الأخرى من أحماضها أو أملاحها:



ويؤكسد OF_2 معظم الفلزات واللا فلزات، ويتفاعل حتى مع Xe في تفريغ كهربائي يعطي فلوريدات الزينون، وفلوريد أكسيد الزينون.

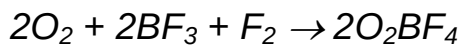
- ثنائي فلوريد ثنائي الأكسجين (O_2F_2):

مركب صلب لونه أصفر- برتقالي، ونقطة انصهاره ($109.7 K$). يخضر بالتفريغ الكهربائي عالي الجهد على مخاليط O_2 ، F_2 عند درجة حرارة وضغط منخفضين. ويتحلل إلى عنصره عند $-50^\circ C$. وهو عامل مُفلور، وعامل مؤكسد فعال.. وتتفجر مواد عديدة عند التعرض له، حتى عند الضغوط المنخفضة.

الكاتيون ثنائي الأكسجين (O_2^+):

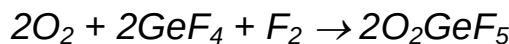
تم الحصول على الأيون (O_2^+) لأول مرة بتفاعل الأكسجين مع (PtF_6)، والذي أعطى المركب الصلب برتقالي اللون (O_2PtF_6). وهناك أملاح أخرى يمكن الحصول عليها بتفاعلات مثل:

$h\nu$

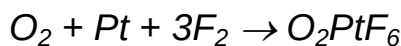


$-78^\circ C$

$h\nu$



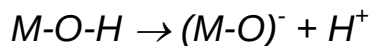
$280^\circ C$



هذا الأيون (O_2^+) له صفات متوازي المغنطيسية (paramagnetic).

الأحماض الأكسجينية:

هي أحماض تحتوي على H، O، وعلى الأقل عنصر واحد آخر M. عند استخدام مذيب قطبي مثل الماء؛ تتحلل المجموعة (M-O-H) بإحدى الطريقتين التاليتين:



عندما تكون M عنصر كهروسلبي؛ يجتذب إلكترونات الأكسجين، فتضعف الرابطة O-H، ويكون التأين وفقا للمعادلة الأولى، ويكون MOH في هذه الحالة حمض أكسجيني. وعندما تكون M فلز كهروموجبي؛ يحدث التأين وفقا للمعادلة الثانية، ويكون MOH هيدروكسيد قاعدي. ويكون MOH مترددا، حيث يفضل التفكك وفقا للأسلوب الأول بوجود قاعدة تلتقط أيونات H^+ ، بينما يفضل التفكك وفقا للأسلوب الثاني بوجود حمض. وتظهر الصفات المترددة عندما تكون M فلز كهروموجبي ضعيف.

غالبا ما يكون العنصر قادرا على تكوين أكثر من حمض أكسجيني واحد، فالكبريت مثلا يكوّن الحمضين H_2SO_4 ، H_2SO_3 .. وهما يختلفان في حالة الأكسدة للكبريت (+6 في الأول، +4 في الثاني)، وكذلك في عدد ذرات الأكسجين.

للتذكير: عند تسمية هذه الأحماض؛ يعطى الحمض الذي به العنصر في حالة الأكسدة الأعلى المقطع (-).
(يك)، الحمض الذي به العنصر في حالة الأكسدة الأدنى المقطع (-و):

➤ حمض الكبريتيك H_2SO_4

➤ حمض الكبريتوز H_2SO_3

المركبات الناتجة من معادلة الأحماض الأكسجينية تكون بها أيونات تنتهي بـ (-ات)؛ إذا كانت مشتقة من أحماض تنتهي بـ (-يك).. وتنتهي بـ (-يت) إذا كانت مشتقة من أحماض تنتهي بـ (-و):

➤ H_2SO_4 حمض الكبريتيك ← SO_4^{2-} كبريتات

➤ H_2SO_3 حمض الكبريتوز ← SO_3^{2-} كبريتيت

➤ HNO_3 حمض النيتريك ← NO_3^- نترات

➤ HNO_2 حمض النيتروز ← NO_2^- نترت

➤ $HClO_3$ حمض الكلوريك ← ClO_3^- كلورات

➤ $HClO_2$ حمض الكلوروز ← ClO_2^- كلوريت

بعض اللا فلزات (خصوصا الهالوجينات) تكوّن أكثر من حمضين أكسجينيّين، ينطبق ذلك على الكلور والبروم واليود. لهذه الأحماض نستخدم المقطع "تحت-" للأحماض التي بها أكسجين "أقل" من الحمض المنتهي بـ (-و)، والمقطع "فوق" للأحماض التي بها أكسجين "أكثر" من الحمض المنتهي بـ (-يك)؛ مثلا:

➤ حمض تحت الكلوروز $HClO$ ← تحت الكلوريت ClO^-

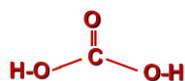
➤ حمض الكلوروز $HClO_2$ ← كلوريت ClO_2^-

➤ حمض الكلوريك $HClO_3$ ← كلورات ClO_3^-

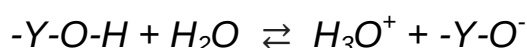
➤ حمض فوق الكلوريك $HClO_4$ ← فوق كلورات ClO_4^-

قوة الأحماض الأكسجينية:

يمكن أن نعطي الأحماض الأكسجينية المعادلة العامة $YO_m(OH)_n$ ، حيث Y ذرة لا فلزية مثل (C, N, S, Cl)، n, m عددين صحيحين. الذرة Y مرتبطة دائما إلى مجموعة أو أكثر من (OH)، ويمكنها الارتباط



كذلك بذرة O أو أكثر.. مثلا؛ حمض الكربونيك $\text{CO(OH)}_2 \leftarrow$ ونظرا لأن تفكك الحمض الأكسجيني يشمل كسر الرابطة (O-H)، لذا فإن أي عامل يُضعف هذه الرابطة أو يزيد قطبيتها، سوف يؤدي إلى زيادة قوة الحمض. والعاملان المؤثران هنا هما السالبية الكهربائية، ورقم التأكسد لـ Y ، في المعادلة العامة:



في الأحماض الأكسجينية التي تحتوي على نفس العدد من مجموعات (OH)، ونفس العدد من ذرات O؛ تزيد قوة الحمض بزيادة السالبية الكهربائية لـ Y . فمثلا قوة الحمض لأحماض تحت الهالوز HOY ($Y = \text{Cl, Br, I}$) تزيد بزيادة السالبية الكهربائية للهالوجين:

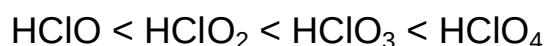
الحمض	H-O-Cl	H-O-Br	H-O-I
	تحت الكلوروز	تحت البروموز	تحت اليودوز
ثابت التأيين (K_a)	3.5×10^{-8}	2.0×10^{-9}	2.3×10^{-11}
السالبية الكهربائية للهالوجين	٣,٠	٢,٨	٢,٥

كلما كان الهالوجين أكثر سالبية كهربية؛ تُسحب كمية متزايدة من الكثافة الإلكترونية من الرابطة (O-H) تجاه الهالوجين، لذا تضعف الرابطة O-H وتزيد قطبيتها. والنتيجة أن البروتون يسهل انتقاله إلى جزيء المذيب (الماء)، وتزيد بالتالي قوة الحمض.

في الأحماض الأكسجينية التي تحتوي على نفس الذرة Y ، ولكن مع أعداد مختلفة من ذرات O، تزيد قوة الحمض بزيادة رقم تأكسد Y ، الذي يزيد بزيادة عدد ذرات الأكسجين. مثلا؛ الأحماض الأكسجينية للكلور:

الحمض	$\text{ClO}_3(\text{OH})$	$\text{ClO}_2(\text{OH})$	$\text{ClO}(\text{OH})$	$\text{Cl}(\text{OH})$
	فوق كلوريك	كلوريك	كلوروز	تحت كلوروز
ثابت التأيين (K_a)	كبير جدا	~1	1.2×10^{-2}	3.5×10^{-8}
رقم التأكسد ON	+7	+5	+3	+1

بزيادة عدد ذرات O؛ تسحب كمية متزايدة من الكثافة الإلكترونية من ذرة Cl تجاه ذرة O ذات السالبية الكهربائية الأعلى.. وتزيد بالتالي كمية الشحنة الموجبة الفعلية على ذرة Cl بزيادة رقم تأكسدها. الشحنة الموجبة المتزايدة على ذرة Cl تجذب بالتالي كمية متزايدة من الكثافة الإلكترونية من الرابطة (O-H)، فتضعف وتزيد قطبيتها. والنتيجة أن البروتون يسهل انتقاله إلى جزيء المذيب (الماء)، كلما زاد عدد ذرات O بالمتتالية:



ويمكن توضيح ذلك أيضا بالنظر إلى قوة الحمضين الأكسجنيين للكلوريت؛ حيث H_2SO_4 أقوى من H_2SO_3 . بالعودة إلى المعادلة العامة $YO_m(OH)_n$ ، يمكن تعيين قوة الحمض وفقا لقيمة m :

- عندما تكون (m=0)، يكون الحمض ضعيفا جدا، مثل H_3BO_3 حمض البوريك $B(OH)_3$.
 - عندما تكون (m=1)، يكون الحمض متوسط القوة، مثل H_2SO_3 حمض الكبريتوز $SO(OH)_2$ ، وحمض H_3AsO_4 الزرنيخيك $AsO(OH)_3$ ، وحمض HNO_2 النتروز $NO(OH)$.
 - عندما تكون (m=2)، يكون الحمض قويا، مثل HNO_3 حمض النتريك $NO_2(OH)$ ، حمض $HClO_3$ الكلوريك $ClO_2(OH)$ ، حمض H_2SO_4 الكبريتيك $SO_2(OH)_2$.
 - عندما تكون (m=3)، يكون الحمض قويا جدا، مثل $HClO_4$ حمض فوق الكلوريك $ClO_3(OH)$.
- نظائر الأكسجين:

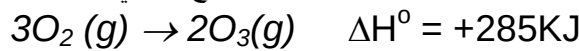
^{13}O	^{14}O	^{15}O	^{16}O	^{17}O	^{18}O	^{19}O	^{20}O	^{12}O	^{22}O	^{23}O	^{24}O

للأكسجين ٣ نظائر مستقرة، ٩ نظائر مشعة أعمارها أقل من ٣ دقائق. النظائر المستقرة هي: ^{16}O (99.762%)، ^{18}O (0.2%) & ^{17}O (0.038%)

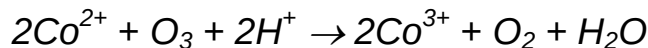
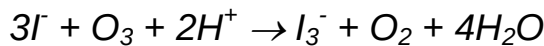
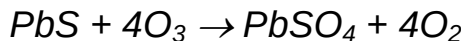
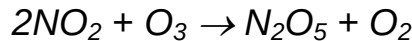
الأوزون O_3

هو الشكل التآصلي الثاني للأكسجين، بالإضافة إلى O_2 . وهو غاز سام، أزرق باهت، مغاير للمغناطيسية (diamagnetic)، له رائحة حادة مميزة، وسمي كذلك بسبب رائحته، ويمكن التعرف عليه من رائحته بتركيزات ضئيلة (0.01 ppm). يمكن تكثيف الأوزون إلى سائل أزرق غامق (نقطة غليانه -٩، ١١١ م°)، وإلى صلب بنفسجي مسودّ (نقطة انصهاره -١٩٢، ٥). وكلا من السائل والصلب متفجر بسبب التحلل إلى O_2 الغازي. وينتج الأوزون عندما يمر تفريغ كهربائي خلال O_2 ، حيث يمد بالطاقة اللازمة للتفاعل الماص للحرارة:

تفريغ كهربائي



والأوزون غير مستقر، ويتحلل إلى O_2 طاردا للحرارة. والتحلل بطيء للغاز المخفف، ولكن الغاز المركز والأوزون السائل والأوزون الصلب يمكن أن يتحلل بانفجار. وهو عامل مؤكسد قوي جدا، لذا يستخدم أحيانا لقتل البكتيريا بمياه الشرب. كما أنه نشط جدا:



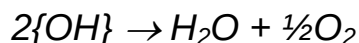
- الأوزونيدات:

من التفاعلات الهامة للأوزون؛ تكوين الأوزونيدات MO_3 ، وقد اكتشف الأنيون (O_3^-) عام ١٩٤٩. تُحضر الأوزونيدات بفعل الأوزون الغازي O_3 على المسحوق الجاف لـ MOH عند درجة حرارة أقل من $(-١٠^\circ م)$ ، ثم الاستخلاص بالأمونيا السائلة:



والأوزونيدات عبارة عن مواد صلبة لونها أحمر- بني، متوازية المَغنَطيسية.. ويقل استقرارها بالترتيب: $(Cs > Rb > K > Na)$ ، أما $M^{II}(O_3)_2$ فيقل استقرارها بالترتيب: $(Ba > Sr > Ca)$. وعند درجة حرارة أعلى من حرارة الغرفة، يتحلل MO_3 إلى الأكسيد الفائق MO_2 :

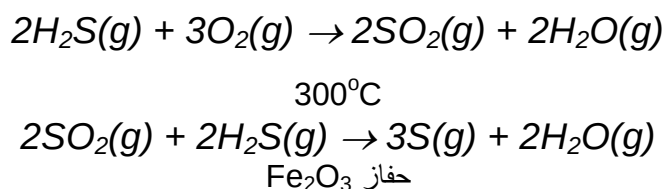
تدفئة



الكبريت

يحتل الكبريت المرتبة ١٦ بالعناصر الأكثر وفرة بالقشرة الأرضية، وتبلغ نسبته ٠,٠٢٦% بالكتلة. ويتواجد في صورة عنصرية في رواسب واسعة تحت الأرض، كما يوجد بمعادن متعددة مثل البيريت (FeS_2)، الجالينا (PbS)، سينابار (HgS)، والجبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). ويوجد أيضا بالغاز الطبيعي على هيئة (H_2S)، وفي النفط الخام على هيئة مركبات عضوية كبريتية. وفي النباتات والحيوانات، يتواجد الكبريت بالعديد من البروتينات، وهو أحد العناصر العشرة الأكثر وفرة بجسم الإنسان. ويتم الحصول على الكبريت من الرواسب تحت الأرضية، كما يشتق من الغاز الطبيعي والنفط الخام.

مركبات الكبريت بالغاز والنفط؛ تُحوّل أولا إلى H_2S ، يحرق ثلثه ليعطي SO_2 ؛ ثم يتفاعل الأخير مع باقي الـ H_2S ليعطي عنصر الكبريت:

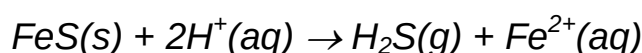


يتواجد الكبريت في عدة أشكال تأصلية، ولكن أكثرها استقرارا عند 25°C هو الكبريت المعيني، وهو مادة صلبة صفراء متبلورة تحتوي على حلقة تاجية S_8 .

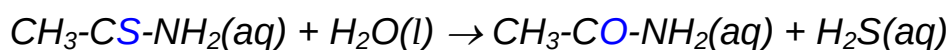
مركبات الكبريت

كبريتيد الهيدروجين H_2S :

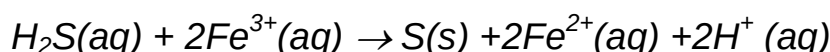
غاز عديم اللون، له رائحة كريهة قوية (رائحة البيض الفاسد)، سام جدا. يمكن تحضيره بالمعمل باستخدام حمض كبريتيك مخفف:



للاستخدام في التحليل الكيفي؛ يمكن توليد H_2S بالمحلول بحلّمة (التحلل المائي) الثيوأسيتميد؛ الذي يتحول إلى أسيتميد:



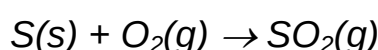
وهو حمض ضعيف جدا، وعامل مختزل متوسط. في تفاعله مع العوامل المؤكسدة المتوسطة، يتأكسد H_2S إلى معلق أبيض لبني من عنصر الكبريت:



الأكاسيد والأحماض الأكسجينية:

للكبريت أكاسيد عديدة أهمها ثاني وثالث أكسيد الكبريت SO_2 ، SO_3 .

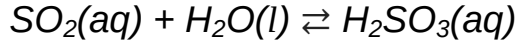
ثاني أكسيد الكبريت SO_2 غاز سام، عديم اللون، له رائحة حادة خانقة؛ يتكون عند حرق الكبريت في الهواء:



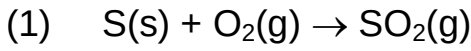
ويتأكسد SO_2 ببطء بالهواء الجوي إلى SO_3 حيث يذوب في مياه الأمطار ليعطي حمض الكبريتيك. ويحضر SO_2 بالمعمل باستخدام حمض مخفف مع كبريتيت الصوديوم:



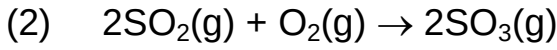
ونظرا لأن SO_2 سام للكائنات الدقيقة فهو يستخدم لتعقيم الفواكه المجففة. إن كلا من SO_2 ، SO_3 حمضي، لذا فالمحاليل المائية من SO_2 تحتوي أساسا على SO_2 ذائب وقليل من حمض الكبريتوز:



حمض الكبريتوز، مثل حمض الكربونيك، لا يفصل في صورة نقية. أما حمض الكبريتيك H_2SO_4 فهو يعتبر من أهم الكيماويات الصناعية في العالم، ويحضر كالاتي:



Δ



V_2O_5

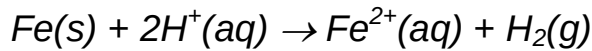


في الخطوة الثالثة، يمتص SO_3 في حمض كبريتيك مركز (بدلا من الماء) بسبب بطء ذوبانه في الماء، ثم يضاف الماء بعد ذلك لتحقيق التركيز المطلوب.

حمض الكبريتيك المركز التجاري عبارة عن ٩٨% بالكتلة (18 M). حمض الكبريتيك الخالي من الماء (١٠٠%) عبارة عن سائل لزج عديم اللون. وهو حمض قوي، ومثل الأحماض ثنائية البروتون، يكون سلسلتين من الأملاح: بيكبريتات (مثل $NaHSO_4$)، وكبريتات (مثل Na_2SO_4).

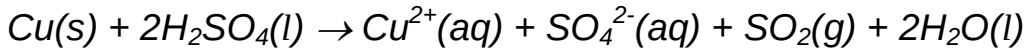
تعتمد الخواص المؤكسدة لحمض الكبريتيك على تركيزه، وعلى درجة الحرارة:

➤ في المحاليل المخففة، وعند درجة حرارة الغرفة، H_2SO_4 يسلك مثل (HCl)، حيث يؤكسد الفلزات التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية:



➤ الحمض المركز الساخن عامل مؤكسد أفضل من المخفف البارد، ويمكن أن يؤكسد فلزات مثل

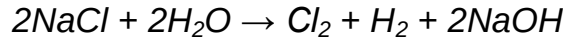
النحاس الذي لا يتأكسد بـ $H^+(aq)$ ، ويختزل H_2SO_4 إلى SO_2 :



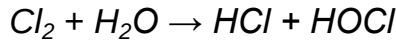
أول إنتاج تجاري للفلور كان في مشروع مناهاتن لصنع القنبلة الذرية في الحرب العالمية الثانية، حيث استخدم سداسي فلوريد اليورانيوم (UF_6) لفصل نظيري اليورانيوم (^{238}U & ^{235}U).. ويستخدم الآن لإغناء اليورانيوم بطريقتي الانتشار الغازي، والطرد المركزي. ويستخدم في إنتاج التفلون والفريون، وأكثر من ١٠٠ مركب فلوري. وتضاف بعض الفلوريدات لمعجون الأسنان للمساعدة في منع تسوّس الأسنان. والفلور ١٠ نظائر (^{16}F - ^{25}F)، منها واحد فقط طبيعي ^{19}F (١٠٠%).

يتواجد الكلور على هيئة $NaCl$ ، KCl ، $MgCl_2$.. وهكذا؛ في مياه البحار والبحيرات المالحة، وعلى هيئة رواسب مصدرها التبخير على مر الزمن للبحيرات المالحة. تشكل الكلوريدات ١,٩% من كتلة مياه البحر، وتزيد عن ذلك في البحر الميت. وقد سمي الكلور كذلك من الإغريقية ($\chi\lambda\omega\rho\varsigma = Chloros$) بمعنى أصفر مخضر، إشارة إلى لونه.

يتم الحصول على الكلور بالتحليل الكهربائي للماء المالح:



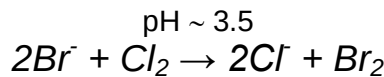
والكلور عبارة عن غاز مخضر اللون، يذوب في الماء بدرجة متوسطة.. حيث يتفاعل معه:



يستخدم الكلور في تنقية المياه وتطهير حمامات السباحة، وفي التبييض، وفي صنع غاز المُستارد، وفي إنتاج الورق والمبيدات والأصباغ والبلاستيك والأدوية والمنسوجات وغيرها.

وللكلور ٩ نظائر (^{32}Cl - ^{40}Cl)، منها ٣ فقط تتواجد طبيعياً: ٢ مستقران؛ ^{35}Cl (75.77%)، ^{37}Cl (24.23%)، ١ مُشع ^{36}Cl .

يتواجد البروم بكميات صغيرة جداً، على هيئة بروميدات برفقة الكلوريدات، ويتم الحصول عليه من الماء المالح بالتفاعل:



وهو السائل الوحيد ضمن اللا فلزات عند درجة حرارة الغرفة. والبروم عبارة عن سائل كثيف، متحرك، لونه أحمر غامق، عند درجة حرارة الغرفة. سمي البروم بهذا الاسم من الإغريقية ($Bromos$) بمعنى رائحة نتنة. يذوب في الماء بدرجة متوسطة، ويمتزج بالمذيبات غير القطبية مثل CS_2 ، CCl_4 . ويستخدم في صناعة عدد كبير من مركبات البروم المستخدمة في الصناعة والزراعة. وللبروم نظائر كثيرة (^{72}Br - ^{92}Br)، منها ٢ فقط مستقران: ^{79}Br (50.69%)، ^{81}Br (49.31%).

يتواجد اليود على هيئة يوديد في الماء المالح، وعلى هيئة يودات في الملح الصخري الشيلي. وهناك أشكال متعددة من الحياة البحرية تركز اليود. وقد سمي كذلك من الإغريقية ($Iodes$) بمعنى بنفسجي. وهو عبارة عن مادة صلبة سوداء اللون، لها بريق بسيط. ويتسامى اليود عند الضغط الجوي، دون انصهار.

يتم إنتاج اليود إما بأكسدة I^- ، وإما باختزال اليودات إلى I^- (ثم أكسدته).. وعادة يستعمل محلول حمضي لـ MnO_2 كمؤكسد. واليود يذوب في المذيبات غير القطبية مثل CS_2 ، CCl_4 . في المذيبات القطبية، والهيدروكربونات غير المشبعة، و SO_2 السائل؛ تتكون محاليل بنية اللون. ومن خواص اليود أنه يكون متراكبا أزرقا مع النشا. ومركبات اليود هامة في مجال الكيمياء العضوية ومفيدة جدا في الطب، ويستخدم يوديد البوتاسيوم في التصوير.

لليود نظائر كثيرة (^{115}I - ^{142}I)، منها 1 فقط مستقر: ^{127}I .. ويستخدم النظير الصناعي ^{131}I ($t_{1/2} = 8 \text{ d}$)، المشع لجسيمات بيتا، في علاج السرطان، وأمراض الغدة الدرقية.

عُرف الأسأت كمُنْتَج قصير العمر في سلسلة الانحلال الإشعاعي الطبيعي لليورانيوم والثوريوم. وقد سمي بهذا الاسم من الإغريقية (astatos) بمعنى غير مستقر. وتم الحصول عليه لأول مرة، بكميات كافية للدراسة، من التفاعل: $^{211}At (\alpha, 2n) ^{209}Bi$.

وللأسأت حوالي ٢٠ نظيرا معروفا، ولكن أطولهم عمرا عمره ٨,٣ ساعة.. لذا لم يمكن فصل كميات كبيرة لأغراض تخليقية، رغم أن هناك مركبات أمكن تحديدها بمطياف الكتلة مثل: $HAAt$, CH_3At , AtI , $AtBr$ & $AtCl$. يسلك الأسأت كيميائيا، كما هو متوقع، كامتداد لخواص الهالوجينات الأخرى، فهو متطاير إلى حد ما، ويزوب في الماء جزئيا. وهناك مركبات عضوية معروفة للأسأت، مثل: $C_6H_5AtO_2$, C_6H_5At & $C_6H_5AtCl_2$.

الخصائص العامة للهالوجينات:

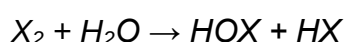
الخواص الفيزيائية: سبق شرحها في باب سابق.

التفاعل مع الفلزات واللا فلزات:

كل الهالوجينات تتفاعل مع الفلزات، وأيضا مع العديد من اللا فلزات لتكوين هاليدات. والفلور هو الأكثر فاعلية، وتتناقص الفاعلية بالاتجاه إلى أسفل المجموعة. مثلا؛ مع الكبريت: الفلور يكون سداسي الفلوريد (SF_6)، ويكون الكلور رباعي الكلوريد (SCl_4)، ويكون البروم ثنائي البروميد (SBr_2).. ولا يتفاعل اليود على الإطلاق.

التفاعل مع الماء:

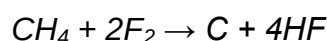
يمثل تفاعل الهالوجينات مع الماء توضيحا إضافيا لتدرج الخواص بزيادة العدد الذري. فالفلور يحل decompose الماء بفاعلية شديدة، والكلور والبروم بفاعلية أقل، طبقا للمعادلة:



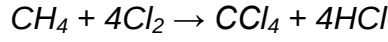
ولكن اليود يتفاعل مع الماء نادرا وبصعوبة.

التفاعل مع الهيدروكربونات:

كل الهالوجينات تتفاعل مع الهيدروكربونات، ولكن الفاعلية تقل بزيادة العدد الذري. والفلور هو الأكثر فاعلية، ويحدث تحللا للهيدروكربون:



الكلور، يحل محل ذرات الهيدروجين:



البروم مثل الكلور، ولكن بمعدل أقل.. أما اليود فلا يفعل ذلك غالبا.

تحضير عناصر الهالوجينات:

تحضير الفلور:

نظرا لنشاطه غير العادي، فهو لا يوجد حرا في الطبيعة.. لذا فمحاولة فصله واجهت صعوبات كثيرة، وحيرت الكيميائيين لما يقرب من قرن. فهو يهاجم الماء ويعطي أكسجين، لذا لا يصلح إنتاجه بالتحليل الكهربائي للمحلول المائي. كما يهاجم الزجاج والكربون وأغلب الفلزات بما فيها البلاتين.. لذا لا يصلح استخدام هذه المواد في جهاز لفصله.

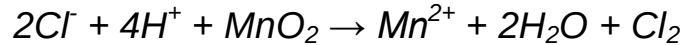
تم حل هذه المشكلة عام ١٨٨٦ بواسطة Moissan، الذي حضر الفلور بالتحليل الكهربائي لمحلول من فلوريد البوتاسيوم هيدروجين (KHF₂) في فلوريد هيدروجين غير مائي، مستخدما جهاز مصنوع من سبيكة (Pt-Ir)، وإلكترودين من السبيكة نفسها. وبعد سنوات توصل العالم نفسه إلى إمكانية استخدام النحاس بدلا من هذه السبيكة؛ لأنه يغطي بطبقة من فلوريد النحاس تقاوم هجوم الفلور.

وللتحضير في المعمل؛ يستخدم فلوريد البوتاسيوم هيدروجين جاف في أنبوب ثقيل من النحاس، حيث يصهر قبل التحليل الكهربائي. أما التحضير التجاري فقد أصبح ميسورا، باستخدام محلول كهربي (electrolytic) من (KHF₂) في فلوريد هيدروجين غير مائي، حيث يصهر في خلية كهربية بها أنود من الكربون، وكاثود من النحاس أو الصلب. ويضغط الفلور الناتج في اسطوانات من الصلب عند ضغط ٢٦ جوي، لحين الاستخدام.

تحضير الكلور:

يُحضّر أساسا من كلوريد الصوديوم:

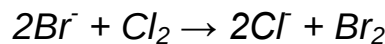
في المعمل: يحضر بأكسدة أيون (Cl⁻) في وسط حمضي باستخدام (MnO₂) أو أيون البرمنجنات (MnO₄⁻) كعامل مؤكسد:



في الصناعة: يحضر بالتحليل الكهربائي لماء البحر، الذي يُجرى أساسا لتحضير هيدروكسيد الصوديوم.. وينتج معه الكلور. كما ينتج أيضا من عملية تحضير الصوديوم بالتحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم المصهور، ويمكن أيضا استخدام (كلوريد المغنسيوم، أو كلوريد الكالسيوم).

تحضير البروم:

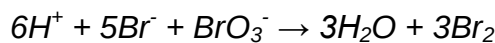
يحضر في المعمل بأكسدة أيون (Br⁻)، مثل ما سبق في حالة الكلور. ولتحضيره تجاريا؛ يمرر غاز الكلور في ماء البحر المحتوي على بروميدات بكميات كافية:



وينفخ البروم الناتج بالهواء، ويذاب في محلول كربونات الصوديوم ليعطي بروميد الصوديوم، وبرومات الصوديوم:

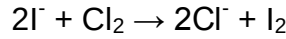


ويتم الحصول على البروم من هذا المحلول بالتحميص:



تحضير اليود:

يحضر من رماد عُشب البحر (kelp)، حيث يوجد على هيئة يوديدات، ومن الملح الصخري الذي يوجد على هيئة يودات. ويستخلص رماد عُشب البحر بالماء، وهو يحتوي على حوالي ٠,١% يود على هيئة يوديدات. ويركز المستخلص، حيث تفصل الكبريتات والكلوريدات (أقل ذائبية)، وتبقى اليوديدات بالمحلول (يسمى المحلول الأم). بإمرار الكلور خلال المحلول الأم، يتم الحصول على اليود، وينقى بالتسامي:

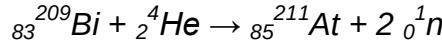


أما من الملح الصخري، فيتم الحصول على اليود باختزال اليودات باستخدام بيكبريتيت الصوديوم:



تحضير الأستات:

لا يوجد الأستات ضمن نواتج الانحلال الإشعاعي الطبيعي، والنظير ^{211}At هو الأطول عمرا (٧,٥ ساعة).. ويحضر بقذف البزموت بجسيمات ألفا:



يفصل من البزموت بالتسامي التفريغي.

خواص الهالوجينات:

- خواص الفلور:

الخواص الفيزيائية:

غاز أصفر مخضر فاتح، أحيانا أفتح من الكلور. له رائحة حادة لاذعة تشبه رائحة خليط من الأوزون والكلور. ويمكن تكثيفه إلى سائل أصفر يغلي عند -١٨٨ م، وإلى مادة صلبة صفراء فاتحة تنصهر عند -٢٢٣ م.

الخواص الكيميائية:

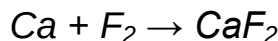
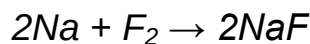
كيميائيا؛ الفلور هو أكثر العناصر نشاطا، وأكثر تفاعلاته أهمية هي:

(١) الاتحاد بالهيدروجين:

يتفاعل الفلور مباشرة وبعنف مع الهيدروجين، حتى في الظلام، مكونا فلوريد الهيدروجين.

(٢) مع الفلزات:

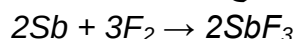
الفلور يهاجم كل الفلزات مكونا فلوريدات.. وتعتمد شدة الهجوم على طبيعة الفلزات؛ لذا فالفلزات القلوية، والقلويات الأرضية؛ تشتعل لحظيا في وجود الفلور:



وفلزات مثل (Mg, Al, Ni & Ag) تتطلب تسخيننا هينا لبدء التفاعل. وفلزات مثل الذهب والبلاتين؛ لها مقاومة بسيطة.. وتهاجم عند التسخين لحوالي ٣٠٠ م. وفلزات مثل النحاس والصلب والنيكل؛ تغطي بطبقة خارجية منية من الفلوريد، حيث تقاوم استمرار الهجوم. لذا تستخدم في صنع الأواني اللازمة لتحضير وتخزين الغاز. وفلزات مثل البالاديوم والإرديوم تهاجم عند حوالي ٥٠٠ م.

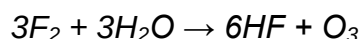
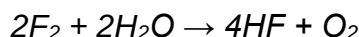
(٣) مع اللا فلزات:

اللا فلزات مثل (C, S, P, Br₂, I₂, B & Si) تشتعل في الفلور مكونة الفلوريدات الأعلى (PF₅، SF₆، SiF₄، ...). وأشبه الفلزات مثل الزرنيخ والأنتيمون، تشتعل في الغاز مكونة الفلوريدات الأدنى:



(٤) مع الماء:

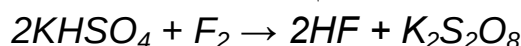
يتفاعل الفلور بشدة ليعطي أكسجين، وأوزون:



في الوقت نفسه؛ يتكون بعض فلوريد الأكسجين (OF₂). وفي جو من الفلور؛ تحترق نافورة من بخار الماء كغاز مضىء.

(٥) كعامل مؤكسد:

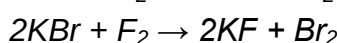
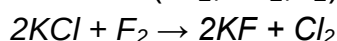
الفلور هو أقوى عامل مؤكسد.. فهو يؤكسد الكلورات إلى فوق كلورات، وأملاح الكروميك إلى ثنائي الكرومات، ومحلل ساخن من بيكرينات البوتاسيوم إلى فوق كبريتات البوتاسيوم:



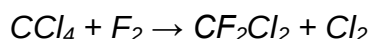
وهو يؤكسد بعنف كل العوامل المختزلة الشائعة.

(٦) مع مركبات الهالوجينات الأخرى:

يحل الفلور محل الهالوجينات الأخرى (Cl₂, Br₂, I₂) من هاليدات المقابلة:



ويحل محل الكلور، حتى من رابع كلوريد الكربون:

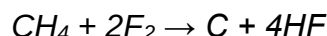


(٧) تأثيره على الزجاج والكوارتز والنحاس:

الفلور يهاجم الزجاج والكوارتز مكونا فلوريد السليكون (SiF₄)، ولكن التفاعل بطيء جدا. ويهاجم النحاس مكونا فلوريد نحاس، حيث يفعل فعل العامل الحفاز.. والناتج عبارة عن خليط من المركبات الفلورية.

(٨) تأثيره على الهيدروكربونات:

معظم المركبات العضوية تحترق أو تنفجر عندما تلامس الفلور، وتفاعل الفلور مع الهيدروكربونات متفجر أيضا.. فمثلا التفاعل الأولي في حالة الميثان هو:



إلا أنه بتخفيف الفلور بالنتروجين يمكن إجراء عملية الفلورة للهيدروكربون بنجاح. ولهذا الغرض يمرر خليط من الهيدروكربون والفلور والنتروجين خلال أنبوب معدني معبأ بنسيج من النحاس عند درجة حرارة ١٦٠-٣٥٠ م. الميثان مثلا ينتج خليطا من: CH₃F, CH₂F₂, CHF₃, CF₄, C₂F₆ & C₃F₈. إن هذه المركبات الفلورية لها أهمية صناعية كمبردات وتكييف الهواء.

(٩) تأثيره على مركبات أخرى:

يتفاعل الفلور أيضا مع النشادر ليعطي نتروجين، وكمية صغيرة من NF₃ وبعض المركبات الأخرى. كما ينحل كلا من SO₂، H₂S بالفلور. ولا يتفاعل مع عنصر الأكسجين أو النتروجين، حتى عند درجات الحرارة العالية جدا.

(١٠) مع الهالوجينات:

يتفاعل الفلور مع الهالوجينات الأخرى مكونا عددا من المركبات تعرف بمركبات الهالوجينات البينية؛ فمثلا: يتفاعل مع الكلور عند ٢٥٠ م° مكونا أحادي فلوريد الكلور (CIF).. ومع زيادة من الفلور ينتج ثلاثي فلوريد الكلور (CIF₃)؛ وكلاهما غاز شفاف. ويتفاعل مع البروم مكونا ثلاثي فلوريد البروم (BrF₃)، وهو سائل شفاف.. ومع زيادة من الفلور ينتج خماسي فلوريد البروم (BrF₅)، وهو مادة صلبة شفافة. ويهاجم اليود أيضا مكونا خماسي فلوريد اليود (IF₅)، وهو مادة صلبة شفافة.. ومع زيادة من الفلور وعند ٣٠٠ م° يتكون سباعي فلوريد اليود (IF₇).

خصوصية الفلور.. أول عناصر المجموعة:

مثل العضو الأول في كل مجموعة، يختلف الفلور عن باقي العناصر بسبب الخصائص التالية: حجم صغير- سالبية كهربية عالية- عدم وجود أفلاك d. أوجه الاختلاف:

لأنه الأكثر سالبية، فهو يظهر حالة تأكسد سالبة فقط (-١)، ولا توجد حالات موجبة.. باقي العناصر لها حالات تأكسد موجبة كما أسلفنا. والفلور هو الأكثر فاعلية بسبب انخفاض طاقة الرابطة F-F. هذه الرابطة ضعيفة بسبب التنافر بين الإلكترونات غير الرابطة بالجزء. والرابطة X-X أقوى بكثير في (Cl₂, Br₂ & I₂).. وهذا بسبب تهجين الفلكين p, d.

وبسبب ارتفاع سالبيته الكهربائية؛ فالفلور يكون رابطة هيدروجينية، وباقي عناصر المجموعة (بسالبيتها الأقل) لا تكون هذه الرابطة. لذا، فبينما (HCl, HBr, HI) غازات عند الظروف العادية؛ (HF) سائل (درجة غليانه ١٩,٥ م°)، بسبب الترابط الهيدروجيني.. ويتواجد كجزيء مترابط (HF)_n. هيدريد الفلور (HF) يسلك بالمحلول المائي كحمض ضعيف جدا، بينما الهيدريدات الأخرى (تحت الظروف نفسها) تسلك كأحماض قوية.

وتختلف أملاح الفلوريدات عن باقي الهاليدات.. فبينما يذوب فلوريد الفضة (AgF)، باقي هاليدات الفضة لا تذوب. وفلوريد الكالسيوم لا يذوب، وباقي هاليدات الكالسيوم تذوب.

بسبب الترابط الهيدروجيني، فأيون الفلوريد يكون الأنيون (HF₂⁻)، وباقي الهاليدات لا تكون مثله.. لذا فالمركب (KHF₂) {يكتب هكذا K⁺(F....H-F)⁻} معروف تماما، ولكن المركبات المقابلة (مثلا KHCl₂, KHBBr₂) غير معروفة.

أيون الفلوريد له قابلية كبيرة لتكوين أيونات مترابطة، مثلا: [AlF₆]³⁻، [FeF₆]³⁻.. والهاليدات الأخرى قابليتها صغيرة جدا.

خواص الكلور والبروم واليود، مقارنة بالفلور:

الخاصية	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
الاتحاد بـ H ₂	يتفاعل بعنف حتى في الظلام	يتحد بانفجار في ضوء الشمس، ويبطء في الظلام	يتحد بالتسخين فقط	يتحد بالتسخين وفي وجود عامل حفاز
مع اللا فلزات	يتحد مباشرة معها كلها، عدا N ₂	يتحد مباشرة معها كلها، عدا N ₂ , O ₂ & C	يتحد مباشرة معها كلها، عدا N ₂ , O ₂ , C & Si	يتحد فقط مع H ₂ , P, As & X ₂
مع الفلزات	معظمها يشتعل لتكوين فلوريدات	تشتعل عدة فلزات لتكوين كلوريدات	يهاجم أغلب الفلزات ويعطي بروميدات	يتحد مع الفلزات ليعطي يوديدات
مع الماء	يتحلل بسهولة معطيا HF, O ₂ & O ₃	يتحلل ببطء ليعطي HCl & O ₂	يتحلل ببطء شديد وفي ضوء الشمس ليعطي HBr & O ₂	قليل أو لا تفاعل
كعامل مؤكسد	يؤكسد بفاعلية	يؤكسد بسهولة	يؤكسد ببطء	قليل أو لا يؤكسد
مع العوامل المؤكسدة	لا تفاعل	لا تفاعل	يتفاعل مع O ₃ لمدى بسيط	يتأكسد بـ O ₃ , HNO ₃ ليعطي I ₂ O ₅ الذي يعطي مع الماء HIO ₃
مع القلويات	يتفاعل بشدة ليعطي فلوريدات، O ₂ ، ماء	يتفاعل بسهولة ليعطي كلوريدات وتحت كلوريتات على البارد، وكلوريدات وكلوراتات بالمحاليل الساخنة	يتفاعل بسهولة أقل ليعطي بروميدات وتحت بروميتات على البارد، وبروميدات وبروماتات بالمحاليل الساخنة	يتفاعل ببطء ليعطي يوديدات وحمض التحت أيودوز، ويودات
القدرة على التبييض	لا تفاعل	الكلور الرطب عامل تبييض جيد	البروم الرطب له فعل تبييض بطيء	لا يقوم بالتبييض
مع الهيدروكربونات	تتحلل الهيدروكربونات	يحدث إحلال لـ H ₂	يحدث إحلال لـ H ₂ ببطء	تأثيره بسيط جدا

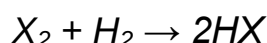
خواص الأستات:

كيمياء الأستات درست أساسا بتقنيات الأثارة (نذير tracer) المشعة بسبب طبيعته الإشعاعية وقصر فترة عمر النصف له. وهو يشبه اليود في أنه يذوب في المذيبات العضوية وفي تكوين (At⁻, AtO₃⁻)، مثل (I⁻, IO₃⁻)

مركبات الهالوجينات:الهيدريدات:

تكوينها:

كل الهالوجينات تتحد بالهيدروجين لتكوين هيدريدات (هاليدات الهيدروجين):



تتناقص سهولة الارتباط بالهيدروجين من الفلور إلى اليود، كما أسلفنا.

خواصها:

- (١) الحالة الفيزيائية: عند الظروف العادية؛ (HCl, HBr, HI) غازات، (HF) سائل (درجة غليانه ١٩,٥°م)، درجة الغليان العالية بسبب الترابط الهيدروجيني الناتج عن السالبية الكهربائية العالية للفلور.
- (٢) الاستقرار: استقرار الهيدريدات يتناقص هو الآخر بالاتجاه إلى أسفل المجموعة.

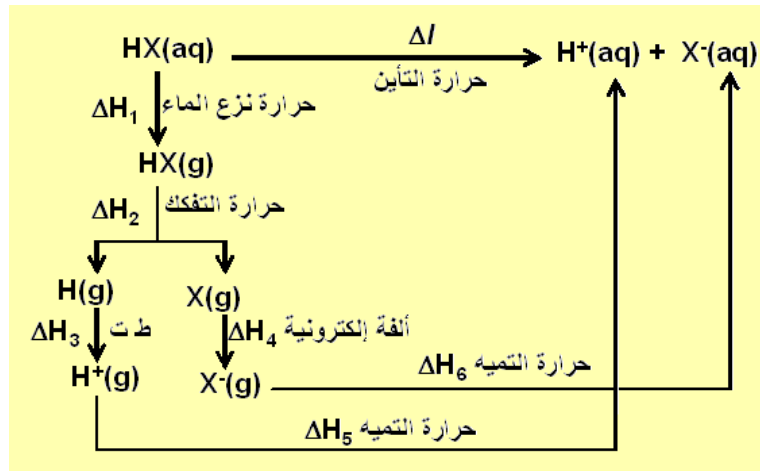
لذا ف HF هو الأكثر استقراراً، HI الأقل.. فمثلاً HF، HCl لا يتفككان حتى عند ١٢٠٠ م°، بينما يتفكك HBr (درجة ١%)، HI (درجة ٢٠%)، حتى عند ٤٠٠ م°.

(٣) خاصية الاختزال: نظراً لأن استقرار الهيدريدات يتناقص من أعلى المجموعة إلى أسفلها؛ فالخاصية الاختزالية تزيد بنفس الترتيب. لذا ف HF ليس عاملاً مختزلاً على الإطلاق، HCl عامل مختزل متوسط، HBr عامل مختزل أقوى، HI هو الأقوى كعامل مختزل.

(٤) طبيعة الروابط: كل الهاليدات هي أساساً مركبات تساهمية مع بعض الخاصية الأيونية. والخاصية الأيونية (التي تعتمد على الفرق في السالبية الكهربية بين H، ذرة الهالوجين) تتناقص بالترتيب: HF > HCl > HBr > HI.

(٥) القوة النسبية كأحماض:

هاليدات الهيدروجين في حالاتها الغازية هي أساساً تساهمية. في المحاليل المائية؛ تتأين هذه المركبات وتعمل كأحماض. (HF) فقط يتأين تأيئاً طفيفاً، ولكن (HCl)، (HBr)، (HI) غالباً تتأين بالكامل. باستخدام الميثانول كمذيب؛ وجد أن القوى النسبية تزيد بالتتابع (HF, HCl, HBr & HI).. أي أن HF هو الأضعف، HI هو الأقوى. وهذا شيء مدهش لأن F₂ هو الأعلى في السالبية الكهربية، والفرق فيها هو الأعلى في (HF)، ويجب أن يتناقص تدريجياً في اتجاه I₂. لذا ف (HF) يجب أن يكون أكثر أيونية من زملائه، ويجب بالتالي أن يكون الحمض الأقوى.. وفي الحقيقة أن الواقع هو العكس! ويمكن تفسير ذلك بمساعدة دورة بورن- هابر، آخذين في الاعتبار مختلف العوامل التي تحدد قوة الأحماض بالوسط المائي:



من الواضح أن المراحل التي تشمل نزع الماء من HX(aq)، تفكك HX(g) إلى H(g)، X(g)، وتحول H(g) إلى H+(g) سوف تصاحب بامتصاص حرارة. أما المراحل الأخرى التي تشمل تحول X(g) إلى X-(g) و H+(g) و X-(g) فسوف تصاحب بتصاد حرارة. إذاً حرارة التأين ΔI تساوي مجموع كل حدود الطاقة، وتعطى بالعلاقة:

$$\Delta I = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 - (\Delta H_5 + \Delta H_6)$$

هذه القيم (بالكيلو جول) موضحة بالجدول الآتي:

الحمض	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	$\Delta H_5 + \Delta H_6$	ΔI
HF	٤٨	٥٦٦	١٣١٢	٣٢٢-	١٦٠٦-	١٢-
HCl	١٨	٤٣١	١٣١٢	٣٨٤-	١٤٧٢-	٥٩-
HBr	٢١	٣٦٦	١٣١٢	٣٢٤-	١٤٣٨-	٦٣-
HI	٢٣	٢٩٩	١٣١٢	٢٩٥-	١٣٩٦-	٥٧-

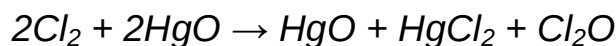
قيم ΔI يمكن أن تشرح بسهولة إمكانية التأين. كلما زادت القيمة السالبة لـ ΔI ، كلما زادت إمكانية التأين، وعليه زادت قوة الحمض. وبما أن قيم ΔI كلها سالبة، فهذا يعني أن الأحماض كلها يمكن أن تتأين بسهولة. ولكن قيمة HF هي الأقل مقارنة بباقي الأحماض، فهو الأضعف. القيم تشرح أيضا الزيادة التدريجية لقوة HCl، HBr.. ولكنها تفشل في شرح القوة النسبية لـ HI. وهذا التعارض يمكن شرحه على أساس التغير الإنتروبي (ΔS) الذي يصاحب عملية التأين. القراءة المتأنية للبيانات بالجدول تظهر أن انخفاض قوة HF مقارنة بزملائه هي بسبب ارتفاع قيمة طاقة تفكك الرابطة ΔH_2 .

أكاسيد الكلور:

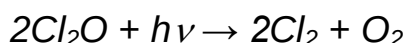
يكون الكلور عددا من الأكاسيد مثل (Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 & Cl_2O_7). كل هذه الأكاسيد شديدة الفعالية، وغير مستقرة.

- أكسيد ثنائي الكلور (Cl_2O):

يحضر بإمرار الكلور فوق أكسيد زئبقيك حديث التحضير:



وهو سائل برتقالي يغلي عند $2^\circ C$ ليعطي غاز بني مصفر، وعند درجات حرارة أعلى؛ ينفجر الغاز. وينحل بالضوء ليعطي أكسجين وكلور:



ويذوب في الماء لتكوين حمض تحت الكلوروز، وتنشأ بينهما حالة اتزان في المحلول المائي:



لذا يعتبر (Cl_2O) بمثابة حمض تحت كلوروز لا مائي. والخليط الغازي لـ (Cl_2O) مع النشادر ينفجر بعنف:

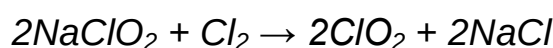


- ثاني أكسيد الكلور (ClO_2):

يحضر بمعالجة كلورات الفضة بالكلور الجاف عند $90^\circ C$:



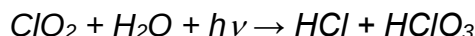
كما يمكن تحضيره بتفاعل الكلور مع كلوريت الصوديوم:



يستخلص (ClO_2) على هيئة غاز، متوازي المغنطيسية (paramagnetic)، أصفر مخضر، يكتف بالتبريد إلى سائل ملون (نقطة غليانه 11°م). وهو عامل مؤكسد ومُكلّور قوي، يذوب في الماء مطلقاً حرارة. ويتفاعل (ClO_2) مع القلويات مكوناً كلوريتات وكلوراتات، لذا يمكن اعتباره بمثابة خليط لا مائي لحمض الكلوروز (HClO_2) وحامض الكلوريك (HClO_3):

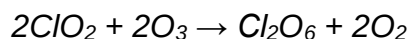


المحلول المائي لـ (ClO_2) ينحل بالضوء ليعطي خليطاً من حمضي الكلوريك والهيدروكلوريك:



- سادس أكسيد ثنائي الكلور (Cl_2O_6):

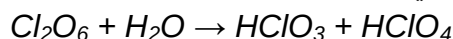
يمكن الحصول عليه بخلط ثاني أكسيد الكلور بالأوزون المخلوط بالهواء عند صفر م:



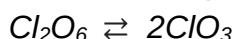
هذا الأكسيد عبارة عن سائل أحمر غامق، يتجمد عند 6°م ، وهو عامل مؤكسد قوي.. ويتفاعل مع القلويات ليعطي كلوراتات وفوق كلوراتات:



إمالة (Cl_2O_6) تنتج خليطاً من حمضي الكلوريك وفوق الكلوريك:

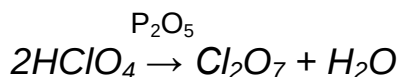


وهذا الأكسيد (Cl_2O_6)؛ عبارة عن سائل مغاير للمغنطيسية (diamagnetic)، يعطي محلولاً مغايراً للمغنطيسية في (CCl_4).. ولكن أبخرته متوازية المغنطيسية (paramagnetic) بسبب تفككه الجزئي إلى ثلاثي أكسيد الكلور الذي به إلكترون غير مزدوج:



- سباعي أكسيد الكلور (Cl_2O_7):

يحضر بنزع الماء (dehydration) من حمض فوق الكلوريك باستخدام خماسي أكسيد الفسفور:



وهو سائل زيتي شفاف، يذوب بالماء معطياً حمض فوق الكلوريك:



لذا فهو بمثابة لا مائي لحمض فوق الكلوريك. وبناء على الديناميكا الحرارية؛ فإن (Cl_2O_7) هو الأكثر ثباتاً بين كل أكاسيد الكلور. وهو ليس بالعامل المؤكسد القوي جداً مثل باقي أقرانه من أكاسيد الكلور. وهو أقل نشاطاً من الأكاسيد الدنيا للكلور.

الأحماض الأكسجينية للهالوجينات:

من بين المركبات الأكثر أهمية للهالوجينات في حالات الأكسدة الموجبة الأحماض الأكسجينية للكلور والبروم واليود، وأملحها المقابلة. لا يكون الفلور أحماضاً أكسجينية، لأنه أعلى سالبية كهربية من الأكسجين. في هذه المركبات، يشارك الهالوجين بالإلكترونات التكافؤ مع الأكسجين، ذو السالبية الكهربائية الأعلى. المعادلة العامة للحمض الأكسجيني الهالوجيني هي (HXO_n)، وحالة الأكسدة للهالوجين هي ($1+$ ، $3+$ ، $5+$ ، أو $7+$) تبعا لقيمة n .

حالة الأكسدة	الحمض والصيغة	الملح	كلور	بروم	يود
+١	تحت هالوز HXO	تحت هاليت	HClO	HBrO	HIO
+٣	هالوز HXO ₂	هاليت	HClO ₂	-	-
+٥	هاليك HXO ₃	هالات	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
+٧	فوق هاليك HXO ₄	فوق هالات	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ , H ₅ IO ₆

أربعة أحماض فقط من المبينة بالجدول، تم فصلها في حالة نقية: حمض فوق الكلوريك HClO₄، حمض اليودي HIO₃، وحمضي فوق أيودي، (ميتا فوق أيودي HIO₄، وبارا فوق أيودي H₅IO₆). الأحماض الأخرى تكون مستقرة فقط بالمحلول المائي، أو في أملاحها. إن قوة هذه الأحماض تزيد بزيادة حالة الأكسدة للهالوجين. ويلاحظ أن البروتون الحمضي مرتبط بالأكسجين وليس بالهالوجين. وكل هذه الأحماض وأملاحها عوامل مؤكسدة قوية.

يتكون حمض تحت الهالوز عند إذابة (Cl₂, Br₂ or I₂) بالماء البارد:



الهاليدات:

تحضير الهاليدات غير المائية:

(١) التفاعل المباشر مع العناصر:

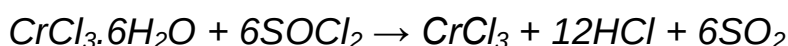
عادة تستخدم الهالوجينات نفسها لمعظم العناصر، ويمكن أيضا استخدام المركبات (HF, HCl & HBr) للفلزات. الفلورة المباشرة تعطي عادة فلوريدات في حالات الأكسدة الأعلى. تتفاعل معظم الفلزات واللا فلزات بشدة مع (F₂)، ومع اللا فلزات مثل (P₄).. التفاعل يمكن أن يكون متفجرا. وللتكوين السريع للكلوريدات، والبروميدات، واليوديدات (في تفاعلات جافة).. عادة ما يتطلب الأمر درجات حرارة مرتفعة.

(٢) نزع الماء للهاليدات المائية:

إن تفكيك الفلزات أو الأكاسيد أو الكربونات في أحماض هالوجينية مائية، متبوعا بالتبخير أو البلورة يعطي هاليدات مائية. وأحيانا يمكن نزع الماء من هذه الهاليدات المائية بالتسخين في جو مفرغ، ولكن هذا يؤدي غالبا إلى منتجات غير نقية أو هاليدات أكسجينية.

نزع الماء للكلوريدات يمكن أن يتم باستخدام كلوريد الثيونيل (thionyl chloride)، والهاليدات بصفة عامة

يمكن معالجتها بالمركب 2,2-dimethoxypropan:



عناصر المجموعة الثامنة (الغازات النبيلة)

Diagram illustrating the filling order of atomic orbitals (Aufbau principle) for the periodic table. The orbitals are represented by colored boxes: green for s, orange for d, pink for p, and light blue for f. The filling order follows the sequence: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p. The noble gases He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn are shown at the end of each period. The diagram is labeled with ns^2np^6 on the right side.

تماماً، مثل نظرة النبل عند الإنسان؛ جاء مصطلح الغازات النبيلة ليبدل على أن هذه الغازات (عموماً) لا تفعل أي شيء.. وتتجنب التفاعل مع العناصر الشائعة (العامة!). ورغم أنها تكون جزءاً لا يستهان به من الغلاف الجوي للأرض، وبسبب عدم فاعليتها، فالغازات النبيلة لم تكتشف قبل التعرف على غاز He من التحليل الطيفي لضوء الشمس، ثم فصله بعد ذلك بواسطة William Ramsay.

الغازات النبيلة الواقعة بالمجموعة ٨أ (هيليوم He، نيون Ne، أرجون Ar، كربتون Kr، زينون Xe، ورادون Rn) تختلف تماما عن العناصر الأخرى.. فهي ليست فلزات مثل معظم العناصر، ولا هي لا فلزات نشطة مثل الهالوجينات.. ولكنها غازات لا لون لها ولا رائحة، ولا نشاط لأغلبها. وترتيبها الإلكتروني ($1s^2$ للهيليوم، ns^2np^6 للعناصر الأخرى) يجعل من الصعب عليها اكتساب أو فقد إلكترونات، لذا فهذه العناصر لا تدخل في تفاعلات (أكسدة- اختزال)، ولا تكوّن مركبات كيميائية بسهولة.

كان يشار إلى الغازات النبيلة بـ (الغازات النادرة) أو (الغازات الخاملة).. وفي الحقيقة هذه الأسماء ليست دقيقة؛ لأن هذه العناصر ليست نادرة، وليست خاملة تماما. فالأرجون مثلا يكوّن ١% بالحجم من الهواء الجاف، وهناك مركبات عديدة معروفة للزينون والكريبتون، وإن كانت لا تتواجد طبيعيا. إن قوى الجذب بين ذرات الغازات النبيلة ضعيفة جدا.. هذا هو السبب في أنها كلها غازات في الظروف العادية، حتى تلك التي تمتلك ذرات أثقل كثيرا من الكثير من العناصر الصلبة.

وجودها:

الوجود الطبيعي للغازات النبيلة يعتمد على "أين ننظر". في الكون.. الهليوم هو ثاني أكثر العناصر وفرة بعد الهيدروجين (76% H, 23% He). وفي الأرض.. ورغم حقيقة أنها غازات، مما يعني أن وجود هذه العناصر قليل جدا بالقشرة الأرضية، إلا أنها موجودة:

الهليوم He يتواجد كمُكوّن ضئيل بالغاز الطبيعي، Ar يكوّن حوالي ١% بالهواء، وكما أسلفنا، باقي الغازات تتواجد بكميات صغيرة بالهواء، ويتم الحصول عليها منه بالتسييل والتقطير.

خواص الغازات النبيلة:

الغاز	نقطة الانصهار م	نقطة الغليان م	طاقة التأين الأولى	وجوده بالهواء (% حجم)
He	-٢٧٢,٢	-٢٦٨,٩	٢٣٧٢٣	$٥,٢ \times ١٠^{-٤}$
Ne	-٢٤٨,٧	-٢٤٦,١	٢٠٨٠,٦	$١,٨ \times ١٠^{-٣}$
Ar	-١٨٩,٢	-١٨٥,٧	١٥٢٠,٤	٠,٩٣
Kr	-١٥٦,٦	-١٥٢,٣	١٣٥٠,٧	$١,١ \times ١٠^{-٤}$
Xe	-١١١,٩	-١٠٧,١	١١٧٠,٤	$٩,٠ \times ١٠^{-٦}$
Rn	-٧١	-٦١,٨	١٠٣٧	أثارة (نذير)

استخدامات الغازات النبيلة:

النقص النسبي لفاعلية الغازات النبيلة يعني أن الاستخدامات التجارية الأساسية لها تكون في التطبيقات التي تتطلب جوا خاملا. الأرجون Ar مثلا يستخدم في اللحام بالقوس الكهربائي لحماية الفلز من الأكسجين. ويستخدم أيضا كغاز في مصابيح الإضاءة. الهليوم He السائل يستخدم في البحث العلمي كعامل تبريد للدراسات التي تتطلب درجات حرارة منخفضة جدا؛ لأنه يمتلك أقل نقطة غليان بين العناصر (-٢٦٨,٩٣ م).. أقل من أية مادة معروفة. ويستخدم أيضا في غاز الغوص في أعماق البحار: يستخدم خليط من (He-O₂) بدلا من (N₂-O₂) لأن N₂ يذوب في دم الغواص عند الضغوط العالية أسفل الماء، وينطلق على هيئة فقاعات مؤلمة عند الصعود إلى السطح.

الرادون Rn، أثقل الغازات النبيلة، اشتهر بين عامة الناس مؤخرا بسبب ما أشيع من أن التعرض لمستوى منخفض من الرادون المشع يزيد من خطر الإصابة بالسرطان. وهو مثل جاريه بالجدول الدوري (At & Fr)؛ عنصر مشع، يتواجد "طبيعيا" بكميات ضئيلة فقط، وينتج عن طريق الانحلال الإشعاعي للراديويم الموجود بكميات بسيطة في صخور جرانيتية عديدة، ويتسرب ببطء إلى المباني المغلقة حيث يبقى حتى يُستنشَق فيسبب ضررا إشعاعيا.

مركبات الغازات النبيلة:

حتى عام ١٩٦٢؛ اعتقد أغلب الكيميائيين أن هذه العناصر غير قادرة "كلياً" على تكوين مركبات (عدا عدة كلاثرات clathrates حيث تُحمَل ذرات الغاز النبيل في مواقع تشبه الأقفاس خلال الشبكة البلورية). ولهذا السبب أُطلق عليها اسم الغازات الخاملة.. والآن يُتحدث عنها كغازات نبيلة حرصاً على الدقة في الوصف لأن بعضها يتفاعل، وإن كانت الفاعلية منخفضة. فكلما تصبح الذرات أكبر؛ بالاتجاه إلى أسفل السلسلة، تتزايد الفاعلية.

وقد تبين أن الزينون يكوّن عدداً من المركبات مع الفلور:

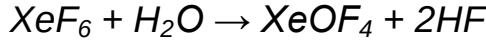
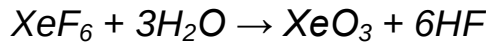
- في عام ١٩٦٢ قام Neil Bartlett بمفاعلة الزينون مع الفلور لينتج المركبات (XeF₂، XeF₄ & XeF₆).
- وقد تفاعل الرادون مع الفلور لتكوين فلوريد الرادون (RnF)، الذي يتوهج بلون أصفر في الحالة الصلبة.
- أيضا الكربتون؛ تفاعل مع الفلور لتكوين (KrF₂).

- كما أمكن تحضير المثنوي المثار (مثنى excimer) قصير العمر للزنيون، وهاليدات الغازات النبيلة مثل (XeCl) التي تستخدم في الـ excimer lasers. من أمثلة هذه المركبات كلوريد الزنيون (XeCl) حيث يتكون الجزيء فقط عندما تكون ذرة Xe في حالة مثارة (Xe*).

- في عام ٢٠٠٢ اكتشفت مركبات حيث يكون اليورانيوم جزيئات مع الأرجون والكربتون والزينون.. وهذا يدعو إلى الاعتقاد بأن الغازات النبيلة قد تكون قادرة على تكوين مركبات مع الفلزات الأخرى أيضا.

إن أول كيميائي حقيقية للغازات النبيلة اكتشفت عام ١٩٦٢ بواسطة (Neil Bartlett)، الذي وجد أن الأكسجين الجزيئي (O₂) يتفاعل مع (PtF₆) لتكوين مركب برتقالي محمر (O₂PtF₆) يحتوي على الأيون (O₂⁺).. على هيئة [O₂⁺][PtF₆⁻]. ونظرا لأن طاقتي التأين للأكسجين والزينون متقاربتان (O₂ 1210, Xe 1170 KJ/mol).. فقد توقع الرجل بأن Xe سوف يتفاعل بنفس الطريقة مثل O₂. وعندما فاعل Xe مع PtF₆، فصل مركبا أصفرا يحتوي على Xe، واعتقد أنه [Xe⁺][PtF₆⁻]، ولكن تبين بعد ذلك أنه أكثر تعقيدا. وبعد ذلك وجد أن الزنيون يتفاعل أيضا مباشرة مع F₂ عند درجات حرارة عالية، حيث تنتج سلسلة من الفلوريدات (XeF₂, XeF₄ & XeF₆).

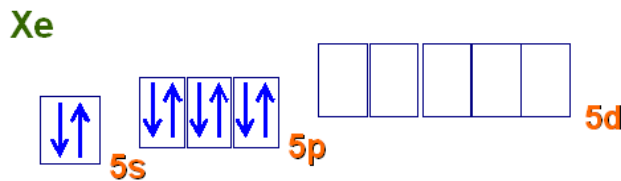
اكتشفت تفاعلات ومركبات أخرى، منها أكاسيد وفلوريدات أكسجينية وأملاح. وقد نتجت الأكاسيد والفلوريدات الأكسجينية من التحلل المائي للفلوريدات:



بعض هذه المركبات غير مستقر تماما؛ ويتحلل.. وهذا واقع بالنسبة للأكاسيد (XeO₄, XeO₃) التي تنفجر: XeO₃ له حرارة تكوين تبلغ (ΔH_f⁰ = +400 KJ/mol).

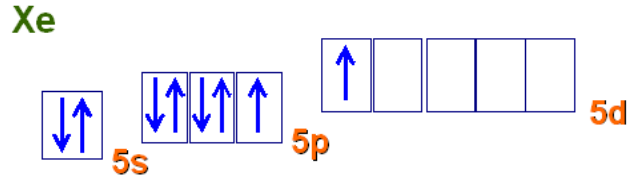
وهناك بعض المركبات المستقرة تماما؛ فمثلا CsXeF₈ لا يتحلل.. حتى عند تسخينه لدرجة ٤٠٠ م. كما أن الفلوريدات لها درجات انصهار عالية نسبيا، مما يعني درجة متوسطة من الثبات الحراري. تركيب وطريقة ارتباط هذه المركبات يبدو هاما:

نظرا لأن Xe له ٤ أزواج من الإلكترونات في غلاف تكافؤه (5s، 5p كاملة).. فللحصول على إلكترونات مفردة لإحداث ارتباط؛ نحتاج إلى فك أزواج الإلكترونات. لنأخذ جزيء XeF₂: التركيب الإلكتروني للزنيون يمكن تمثيله كالآتي:

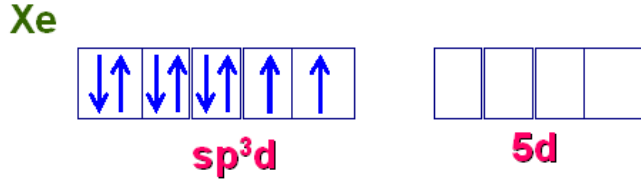


^١ المصطلح excimer (مثنى) مشتق من excited dimer (مثنوي مثار) وهي جزيئات قصيرة العمر ترتبط فقط عندما تكون في حالة إلكترونية مثارة، عمرها لا يتجاوز النانوثوان.. وعندما تعود إلى الحالة الأساس تتفكك مكونات الجزيء بقوة وتتنافر

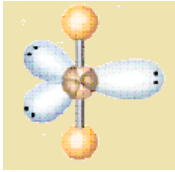
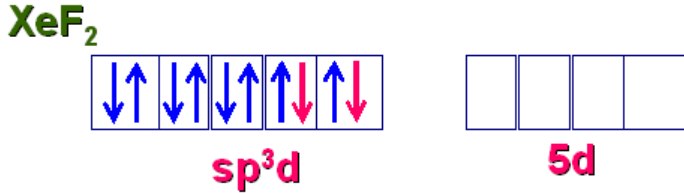
لتكوين XeF_2 يجب تصعيد إلكترون إلى الفلك 5d، متبوعا بتكوين فلك مهجن.. وأصغر مجموعة تهجين تناسب كل الإلكترونات هي (sp^3d) :



وهذه تعطي:



والآن يمكن للإلكترونين المنفردين أن يرتبطا بالفلور ليعطي:



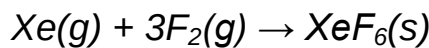
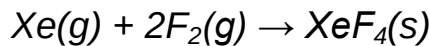
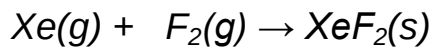
بهذا النوع من التهجين، وطبقا لنظرية (ت ز إ غ ت)، فإن الأزواج الثلاثة المنفردة سوف تضع نفسها في المستوى المثلاثي وذرتي الفلور أعلى وأسفل، لذا فجزء XeF_2 خطي.

ومعلوم الآن أن ٣ غازات نبيلة (Rn , Xe & Kr) تكوّن مركبات. أما الثلاثة الأخف

(He , Ne & Ar) فلا يبدو أنها قادرة على تكوين مركبات كيميائية بسبب طاقات تأينها العالية جدا.

تفاعلات الغازات النبيلة:

كما أسلفنا، فالغازات (He , Ne & Ar) ليس لها تفاعلات كيميائية، ولا تكوّن مركبات معروفة. اعتمادا على ظروف التفاعل، وعلى كميات المتفاعلات الموجودة، يمكن للزينون أن يكون ٣ فلوريدات مختلفة (XeF_2 , XeF_4 & XeF_6):



الفلوريدات الثلاثة عوامل مؤكسدة قوية، ولها تفاعلات (أكسدة- اختزال) كثيرة.

إن نقص فاعلية الغازات النبيلة ما هو إلا نتيجة لطاقات التأين الكبيرة فوق العادة، والألفة الإلكترونية المنخفضة فوق العادة.. واللذان ينتجان من الترتيب الإلكتروني لغلاف التكافؤ.

الهليوم:

كان أول ما تم تعيينه عام ١٨٦٨ كخط أصفر مضيء في طيف الشمس، وسمي كذلك على اسم الشمس helios بالإغريقية. وفي عام ١٨٩٥ تم فصله على الأرض بمعالجة معدن الـ cleveite (معدن مشع يحتوي على اليورانيوم، وُجد بالنرويج) بالأحماض المعدنية. وفي عام ١٩٠٥ تبين أن الهليوم يمكن استخلاصه من الغاز الطبيعي. وفي عام ١٩٠٧ تبين أن جسيمات ألفا عبارة عن نواة هليوم. وفي عام ١٩٠٨ تم تسيل الهليوم لأول مرة بتبريد الغاز إلى أقل من ١ كلفن. وفي عام ١٩٢٦ تم تجميد الهليوم. وفي عام ١٩٣٨ اكتُشف أن الهليوم ليست له لزوجة تقريبا عند درجة حرارة بالقرب من الصفر المطلق، وهي ظاهرة تعرف الآن بالسيولة الفائقة superfluidity.

للـهليوم ٨ نظائر معروفة، ولكن (^3He , ^4He) مستقران، والنظائر الأخرى مشعة وتحلل بسرعة إلى عناصر أخرى. والهليوم He هو ثاني أكثر العناصر وفرة بالكون بعد H، ويكوّن تقريبا ربع كتلة الكون، ويتركز في النجوم حيث يتكون من H بالاندماج النووي. ولكن تركيز الهليوم في الغلاف الجوي للأرض هو فقط جزء واحد في كل ٢٠٠٠٠٠ لأن أغلبه يهرب إلى الفضاء بسبب خموله وخفة وزنه. كل الهليوم بالأرض يعتبر نتيجة للانحلال الإشعاعي، والتركيز الأكبر في الأرض يوجد بالغاز الطبيعي، وهو مصدر معظم He التجاري. ويمكن تخليقه بقذف (Li) أو (B) بالبروتونات ذات السرعة العالية.

استخدامات الهليوم:

يستخدم He في المناطيد والبالونات، نظرا لأنه أخف من الهواء. ومن الطريف أن الشخص الذي يتنفسه مؤقتا يصير صوته مضخما لأن سرعة الصوت بالهليوم تبلغ ٣ أضعاف سرعته بالهواء. ويستخدم He كمبرد (بالمفاعلات، وأجهزة الرنين المغناطيسي ... الخ) لأن له درجتى انصهار وجليان منخفضتين جدا. وبسبب خموله، يستخدم He كغاز واقى في بلورات (Si، Ge) النامية، وفي إنتاج Ti، Zr، وفي اللحام بالقوس الكهربائي، وفي الاستشراب الغازي gas chromatography. ويستخدم في الوقود السائل المضغوط للصواريخ. كما يستخدم في أجهزة الليزر: الوسط في ليزر (النيون- هليوم) عبارة عن خليط من He، Ne. إن الهليوم غير نشط كيميائيا عند كل الظروف الطبيعية.. ولكن يمكن أن يكوّن مركبات مع (W, I, F, S, P) بالتفريغ الكهربى، أو القصف بالإلكترونات.

النيون:

اكتشف عام ١٨٩٨، واشتق اسمه من new. وجوده بالغلاف الجوي للأرض ١ جزء / ٦٥٠٠٠، وينتج بالتبريد الفائق للهواء، وتقطيره تجزيئيا. اللون البرتقالي محمّر الذي يصدره النيون في الأضواء النيون، يستخدم على نطاق واسع في الإعلانات. ويستخدم مع He في عمل نوع من ليزر الغاز. كما يستخدم في أنابيب التلغاف. ويستخدم تجاريا كمبرد اقتصادي في دراسات درجات الحرارة المنخفضة جدا، أقل تكلفة من He.

مركباته:

نشر حديثا أنه يمكن أن يكوّن مركبات مع الفلور بالمعمل.. وليس معروفا بالتأكيد إن كان هذا المركب (أو أي مركب للنيون) موجود طبيعيا، وهناك اقتراحات بإمكانية ذلك.

نظائره:

توجد ٣ نظائر مستقرة: ^{20}Ne (90.48%), ^{21}Ne (0.27%) & ^{22}Ne (9.25%). وهناك نظائر أخرى غير مستقرة: $^{17-19}\text{Ne}$ & $^{23-27}\text{Ne}$.

الأرجون:

كلمة أرجون تعني الخامل، توقع هنري كافنديش وجوده عام ١٧٨٥، لكنه لم يكتشف إلا عام ١٨٩٤ بواسطة وليم رامساي. وهو غاز لا لون له ولا رائحة في صورتيه السائلة والغازية.

يفصل الأرجون أثناء التقطير التجزيئي للهواء السائل، ويحتوي الهواء الجوي على ٠,٩٤% بالحجم، ١,٢٩% بالكتلة Ar. ويحتوي الغلاف الجوي للمريخ على ١,٦% ^{40}Ar ، 5ppm من ^{36}Ar . وذوبانية الأرجون في الماء تبلغ ٢,٥ مرة أكثر من النيتروجين.

لا توجد مركبات كيميائية معروفة تحتوي على Ar.. ولكنه يمكن أن يكون كلاً من الماء؛ حيث يتم اصطياد ذراته بواسطة شبكة جزيئات الماء. وقد نشر حديثاً عن تخليق هيدروفلوريد الأرجون (HArF) بواسطة باحثين في جامعة هلسنكي عام ٢٠٠٠. كما نشر مؤخراً عن مركب (غير مستقر تماماً) مع الفلور، ولكن لم يثبت حتى الآن.

يستخدم الأرجون في الإضاءة لأنه لا يتفاعل مع الفتيال في المصباح، حتى عند درجات الحرارة العالية. ويستخدم كوسط خامل في اللحام، وكخيمة غير نشطة في صناعة التيتانيوم والعناصر الأخرى النشيطة. ويستخدم النظير (^{39}Ar) في تأريخ المياه الجوفية.

نظائره:

يوجد للأرجون ١٥ نظيراً ($^{33-47}\text{Ar}$). النظائر الرئيسية التي وجدت بالأرض هي: ^{36}Ar & ^{38}Ar ، ^{40}Ar والنظير ^{40}Ar (١١,٢%) ينتج من انحلال النظير الطبيعي ^{40}K . وينتج النظير ^{37}Ar من انحلال ^{40}Ca كنتيجة للتفجيرات النووية أسفل الأرض.

الكربتون:

اكتشف عام ١٨٩٨ من متبقيات تبخير كل مكونات الهواء السائل. اشتق اسمه من كلمة kryptos وتعني المخفي hidden. وهو غاز عديم اللون، يتواجد بكميات (أثارية) بالغلاف الجوي، ويفصل بالتقطير التجزيئي للهواء السائل. تركيزه في الغلاف الجوي للأرض حوالي (1 ppm)، وهو أحد نواتج انشطار اليورانيوم. في الفترة ١٩٦٠-١٩٨٣ كان تعريف طول المتر القياسي بالنظام الدولي يعتمد على الضوء المنبعث من ذرات (^{86}Kr) المثارة.. (التعريف الآن: المسافة التي يقطعها الضوء في الفراغ خلال $1/299\,792\,485\text{ s}$). والكربتون خامل لمعظم الأغراض العملية، ولكنه يكون مركبات مع الفلور.. كما يكون كلاً من الماء؛ وتم تحضير كلاً من كلاً من الهيدروكينون والفينول. ونشر حديثاً عن بعض مركبات الكربتون؛ أنتج ثنائي فلوريد الكربتون بكمية تبلغ الجرام، ويمكن إنتاجه بطرق مختلفة. يستخدم الكربتون مع غازات نادرة أخرى في مصابيح الفلورسنت وفي مصابيح الفلاش بآلات التصوير، للتصوير السريع. ويستخدم (^{85}Kr) في التحليل الكيميائي.

نظائره:

للكربتون ٢٥ نظيراً ($^{72-95}\text{Kr}$ & ^{97}Kr). ويتكون الـ Kr الطبيعي من ٦ نظائر مستقرة. (^{81}Kr) نظير مشع ينتج عن تفاعلات بالغلاف الجوي مع نظائره الطبيعية الأخرى، عمره النصفى ٢٥٠٠٠٠ سنة. مثل (Xe)؛ يتطاير (Kr) عندما يكون قرب المياه السطحية، لذا يستخدم (^{81}Kr) في تأريخ المياه الجوفية القديمة. (^{85}Kr) غاز مشع عمره النصفى ١٠,٧٦ سنة، وينتج عن انشطار اليورانيوم والبلوتونيوم.

الزينون:

اكتشف عام ١٨٩٨ في متبقيات تبخير الهواء السائل، وسمي xenon بمعنى الغريب. وهو غاز ثقيل لا لون له ولا رائحة، يتواجد في الغلاف الجوي بكميات أثارية (جزء واحد في كل ٢٠ مليون). وكان جزءاً من أول مركب لغاز نبيل تم تخليقه. في الأنايبب المملوء بالغاز؛ يصدر الزينون وميضاً أزرقاً عند إثارته بالتفريغ الكهربائي. ويمكن للزينون أن يكون كلاً من الماء.

استخدم/ماتته:

يستخدم في مصابيح فلاش الزينون التي تستخدم في التصوير، كما يستخدم كمخدر عام (كُلّي). ويستخدم (^{129}Xe) في تصوير الرئتين بالرنين المغناطيسي MRI. والنظير (^{133}Xe) مفيد كنظير مشع. بعد عام ١٩٦٢ تبين أن للزينون مركبات منها: ثنائي ورباعي وسداسي الفلوريد، ديتيرات الزينون، والمركب المتفجر ثلاثي أكسيد الزينون. وقد ورد بالمنشورات العلمية حديثاً أنه يوجد على الأقل ٨٠ مركباً للزينون حيث يرتبط الفلور أو الأكسجين به. بعض مركبات الزينون ملونة، وأغلبها شفاف.

نظائره:

نظائر الزينون تصل إلى ٣٢ (^{113}Xe & $^{115-145}\text{Xe}$). النظائر الطبيعية تشمل ٨ نظائر مستقرة، ١ مشع ضعيف.. والباقي غير مستقر. النظير (^{129}Xe) ينتج من انحلال (^{129}I) بجسيمات بيتا، وهناك نظائر تنتج عن انشطار (^{235}U)، (^{239}Pu) وهي: ^{135}Xe & ^{133m}Xe ، ^{133}Xe ، ^{131m}Xe ، لذا تستخدم كدليل للتفجيرات النووية.

الرادون:

غاز مشع ينتج من انحلال الراديوم، و يعتبر من المواد الخطرة.. وهو من أثقل الغازات (أثقل غاز هو سداسي فلوريد التنجستن WF_6). اكتشف عام ١٩٠٠، وسمي رادون عام ١٩٢٣ من راديوم. ويوجد في المتوسط جزيء واحد من الرادون في كل ١٠^{٢١} جزيء من الهواء.

التربة عند عمق ١٥ سم يمكن أن يوجد بها تركيز محسوس من الراديوم، الذي ينحل إلى رادون فتنتقل كميات بسيطة منه إلى الجو. النظير الأكثر استقراراً هو (^{222}Rn)، وله فترة عمر نصف تبلغ ٣,٨ يوم؛ ويستخدم في العلاج الإشعاعي.

عند درجة الحرارة والضغط القياسيين (STP)، الرادون غاز لا لون له، ولكن عند تبريده إلى أقل من نقطة التجمد يكون له وميض فسفوري يتحول إلى أصفر مع خفض درجة الحرارة، ثم إلى برتقالي أحمر عند الدرجة التي يسيل فيها الهواء. وقد نشر مؤخراً أن الفلور يمكن أن يتفاعل مع الرادون لتكوين فلوريد الرادون.. وأنه يكون كلاترات الرادون.

تركيزات الرادون الطبيعي بالغلاف الجوي منخفضة جداً. المياه الجوفية بها تركيزات من (^{222}Rn) أعلى من المياه السطحية، لأنه يتبخر باستمرار من الأخيرة. ويُنتج في بعض المستشفيات للعلاج الإشعاعي. بسبب سرعة تبخره إلى الهواء؛ يستخدم الرادون في البحوث المائية التي تدرس التفاعل بين المياه الجوفية والسطحية والنهرية.. فوجود تركيز هام من الرادون في مياه النهر مثلاً يدل على وجود إمداد من مياه جوفية.

للرادون أكثر من ٢٠ نظيراً، أكثرها استقراراً (^{222}Rn)، وهو ناتج انحلال الراديوم، وفترة عمر النصف له ٣,٣٢٨ يوم، ويصدر جسيمات ألفا. النظير (^{220}Rn) هو ناتج انحلال طبيعي للثوريوم ويسمى ثورون ($t_{1/2} = 55.6 \text{ s}$) ويصدر جسيمات ألفا. النظير (^{219}Rn) يشتق من الأكتينيوم ويسمى أكتينون، ($t_{1/2} = 3.96 \text{ s}$) ويصدر جسيمات ألفا.

كيمياء الغازات النبيلة:

توجد الآن كيمياء موسعة للزينون بروابط مع الفلور والأكسجين، وهناك مركب واحد برابطة (Xe-N)، ولكن المركبات بروابط مع العناصر الأخرى غير مستقرة إطلاقاً. وهناك مركبات قليلة مع الكربتون: ثنائي فلوريد الكربتون (KrF_2)؛ يتم الحصول عليه بعمل تفريغ كهربائي خلال خليط من (Kr) و(F_2) عند (-١٨٠°م).. وهو مركب صلب أبيض متطاير، وغير مستقر. ومن المتوقع أن تكون للرادون كيمياء أكثر توسعاً من الزينون، ولكن نظراً لنشاطه الإشعاعي وقصر فترة عمر النصف لنظائره، فإن دراسة مركباته صعبة للغاية.

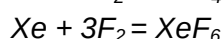
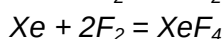
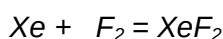
كيمياء الزينون:

من بين الغازات النبيلة؛ الزينون فقط يتفاعل مباشرة مع الفلور، ولكن مركبات الأكسجين يمكن الحصول عليها من الفلوريدات. توجد مركبات معينة مستقرة تماما، ويمكن إنتاجها بكميات كبيرة، الجدول الآتي يبين بعض المركبات الأكثر أهمية، وخواصها:

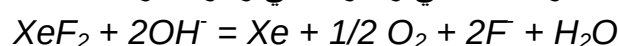
حالة الأكسدة	المركب	الحالة	نقطة الانصهار
II	XeF ₂	بلورات شفافة	١٢٩ م°
IV	XeF ₄	بلورات شفافة	١١٧ م°
VI	XeF ₆	بلورات شفافة	٤٩,٦ م°
	Cs ₂ XeF ₈	صلب أصفر	
	XeOF ₄	سائل شفاف	٤٦- م°
	XeO ₂ F ₂	بلورات شفافة	٣١ م°
	XeO ₃	بلورات شفافة	
VIII	XeO ₄	غاز شفاف	٣٥,٩- م°
	XeO ₆ ⁴⁻	أملاح شفافة	

فلوريدات الزينون:

دراسات الديناميكا الحرارية للتفاعلات:

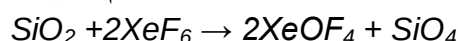


بينت وجود هذه الفلوريدات الثلاثة فقط، ويمكن أن تتم بسرعة (فقط عند درجة حرارة أعلى من ٢٥٠ م°). الفلوريدات الثلاثة عبارة عن مواد متطايرة، تتسامى بسهولة عند ٢٥ م°، ويمكن تخزينها في أوانٍ من النيكل، ولكن XeF₄، XeF₆ يتميهان بسهولة. (XeF₂) ينتج بتفاعل الزينون مع قليل من الفلور عند ضغوط عالية. وهذا المركب يتميه ببطء في المحلول الحمضي وبسرعة في وجود القواعد؛ بسبب التفاعل:



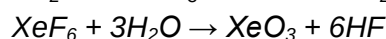
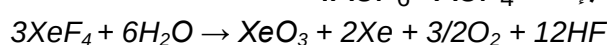
(XeF₄): هو أسهل الفلوريدات الثلاثة في التحضير؛ عند تسخين خليط (١:٥) من Xe، F₂ عند ٤٠٠ م°، وحوالي ٦ ضغط جوي لساعات قليلة، يتكون XeF₄ كمياً.

(XeF₆): ينتج بتفاعل XeF₄ مع F₂ تحت ضغط، أو مباشرة من Xe، F₂ عند درجات حرارة أعلى من ٢٥٠ م°، وضغط أكثر من ٥٠ جوي. هذا المركب نشط جداً، يهاجم حتى الكوارتز:

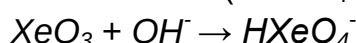


- مركبات الزينون-أكسجين:

يتكون ثلاثي أكسيد الزينون بإمالة XeF₄، XeF₆:



المحاليل المائية المستقرة (عديمة اللون والرائحة) للـ XeO₃، يظهر أنها تحتوي على جزيئات XeO₃. بتبخير الماء يتم الحصول على XeO₃ كمادة مائعة صلبة بيضاء، وهي مادة متفجرة خطيرة. في المحلول القاعدي؛ يتكون أيون الزينات السداسي (HXeO₄⁻):



الأيون HXeO₄⁻ ينقسم ببطء ليعطي زينات VIII (أو أيون فوق زينات XeO₆⁴⁻):



تتكون فوق الزينات XeO₆⁴⁻ أيضاً بأكسدة HXeO₄⁻ بالأوزون. أيونات فوق الزينات صفراء اللون، وهي عوامل مؤكسدة قوية وسريعة.

الأملاح مثل (Na₄XeO₆·8H₂O) مستقرة، وتذوب في الماء بشح. عند تسخين فوق زينات الباريوم مع حمض كبريتيك مركز، يتكون رباعي أكسيد الزينون (XeO₄)، وهو غاز غير مستقر ومتفجر. وهناك بعض المركبات للزينون برابطة (Xe-C)، مثلاً (C₆F₅Xe⁺).

العناصر الانتقالية

Transition elements

وكيمياء المركبات التساندية

العناصر الانتقالية Transition elements تسمى عناصر الفئة-d لأن الأفلاك d تبدأ في الامتلاء في هذه المنطقة من الجدول الدوري. وهي تحتل المنطقة الوسطى في الجدول الدوري بين عناصر الفئة (s) وعناصر الفئة (p) وتعتبر من أكثر العناصر استخداما في الحياة اليومية.

وتنقسم العناصر الانتقالية إلى قسمين رئيسين:

(١) العناصر الانتقالية الرئيسية (عناصر الفئة d):

(n-1) d^{1-10} ns^2

3B 4B 5B 6B 7B — 8 — 1B 2B

Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

Ac

في هذه الفئة؛ بنزاييد العدد الذري، يتتابع امتلاء الفلك (d) الذي يستوعب عشرة إلكترونات، لذا فهذه المجموعة من العناصر تتكون من عشرة صفوف رأسية. يبدأ الصف الأول بالعناصر ذات التوزيع الإلكتروني $ns^2 d^1 (n-1)$ ، ثم يتتابع امتلاء دارات الأفلاك d حتى نصل إلى الصف الأخير، وهذه الصفوف من يسار الى يمين الجدول الدوري تؤلف المجموعات (3B, 4B, 5B, 6B, 7B) إلى جانب المجموعة الثامنة 8 التي تشمل ثلاثة صفوف راسية ولا تحتاج إلى التقسيم بالحرف B، لأنه لا يوجد مثيل لها في عناصر المجموعة A.

وتختلف المجموعة الثامنة عن بقية عناصر المجموعات B في وجود تشابه بين عناصرها الأفقية أكثر منه بين العناصر الرأسية، لذا تنقسم إلى ٣ ثلاثيات أفقية؛ هي ثلاثيات الحديد، ثلاثيات الباليديوم، وثلاثيات البلاتين، ثم يلي المجموعة الثامنة المجموعة (1B, 2B) والتي تعرف بعناصر ما بعد الانتقالية.

وكما أمكن تقسيم عناصر الفئة d الى مجموعات رأسية، فقد أمكن أيضا تقسيمها الى 3 سلاسل:

- السلسلة الانتقالية الأولى، :

بتزايد العدد الذري يتتابع فيها امتلاء الفئة 3d وتقع في الدورة الرابعة بعد الكالسيوم وتشمل عشرة عناصر تبدأ بالسكندريوم وتنتهي بالخارصين.

- السلسلة الانتقالية الثانية:

بتزايد العدد الذري يتتابع امتلاء الفئة 4d وتقع بالدورة الخامسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ بالإتريوم وتنتهي بالكاديوم.

- السلسلة الانتقالية الثالثة:

بتزايد العدد الذري يتتابع امتلاء الفئة 5d وتقع بالدورة السادسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ باللانثانوم و تنتهي بالزئبق.

(٢) العناصر الانتقالية الداخلة (عناصر الفئة f):

4f

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

5f

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

بتزايد العدد الذري يتتابع امتلاء الفئتين (4f, 5f) حيث تسع كل منهما أربعة عشر إلكترونًا؛ لذا تتكون من سلسلتين أفقيتين: تشمل كلا منهما أربعة عشر عنصرًا، وتوضعان عادة أسفل الجدول الدوري لأن خواصهما لا تتفق مع خواص العناصر الانتقالية، وهاتان السلسلتان هما:

- سلسلة اللانثانات (Lanthanides):

يتزايد العدد الذري يتتابع امتلاء الفئة 4f، وتقع هذه السلسلة في الدورة السادسة بعد اللانثانوم وتبدأ بالسيريوم وتنتهي باللوثيوم وتسمى أيضا بالعناصر الأرضية النادرة، وهي تسمية تاريخية تعتبر غير دقيقة حاليا لأنها ليست نادرة، وقد أطلق التعبير "نادرة" نظرا للصعوبة الفائقة التي عاناها الكيميائيون القدماء في فصل هذه العناصر عن بعضها من خاماتها الطبيعية، لأن هذه الخامات توجد مختلطة مع بعضها وتحتاج إلى العديد من العمليات الكيميائية لفصل كل عنصر عن بقية العناصر المختلطة معه بصورة نقية.. ويمكن حاليا فصل اللانثانات عن بعضها بسهولة باستخدام المبادلات الأيونية. وتتميز اللانثانات بتشابه خواصها، لأن كل عناصرها تمتلك نشاطا كيميائيا مماثلا لنشاط الكالسيوم، فهي تتفاعل مع الماء وتطلق غاز الهيدروجين، وتذوب هيدروكسيداتهما في الأحماض معطية ملحا وماء.

- سلسلة الاكتينيات (Actinides):

بتزايد العدد الذري يتتابع امتلاء الفلك 5f، وتقع هذه السلسلة في الدورة السابعة بعد الأكتينيوم، وتبدأ بالثوريوم وتنتهي بعنصر اللورنسيوم. ويطلق على الأكتينيدات أيضا العناصر المشعة نظرا لأن جميع عناصرها

تتميز بالنشاط الإشعاعي نتيجة لعدم ثبات أنويتها، ولا يوجد طبيعياً من الأكتينيات سوى العناصر الثلاثة الأولى (ثوريوم، بروتكتينيوم، يورانيوم). أما بقية العناصر فهي عناصر صُنعية تم إنتاجها في المفاعلات النووية، وذلك بقذف أنوية العناصر الثقيلة بنيوترونات أو بروتونات عناصر خفيفة.

خواص العناصر الانتقالية:

الخواص الفلزية:

كل العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات. مثل فلزات المجموعتين (١١، ١٢)؛ العناصر الانتقالية قابلة للطرق والسحب، لها بريق معدني، موصلة جيداً للحرارة والكهرباء. الفضة لها أعلى موصلية كهربائية من أي عنصر عند درجة حرارة الغرفة، يليها النحاس.

والعناصر الانتقالية هي الأكثر صلابة، لها درجات انصهار وغليان أعلى، وهي أعلى من فلزات المجموعتين (١١، ١٢).. لأن المساهمة بالإلكترونات الفلك d (وأيضاً s) تؤدي إلى ترابط أقوى. من اليسار إلى اليمين عبر السلسلة الانتقالية الأولى، تتزايد نقطة الانصهار من ١٥٤١ م° (Sc) إلى درجة قصوى عند ١٨٩٠ م° للـ (V) بالمجموعة ٥ ب، ثم تتناقص إلى ١٠٨٣ م° (Cu). وتظهر عناصر السلسلتين الثانية والثالثة درجة قصوى مشابهة ولكن عند المجموعة ٦ ب: ٢٦١٠ م° للـ (Mo)، ٣٤١٠ م° للـ (W) الذي يمتلك أعلى نقطة انصهار.

تتزايد درجات الانصهار بتزايد عدد الإلكترونات (d) المفردة المتاحة للترابط، ثم تتناقص مع تزايد عدد الإلكترونات المزدوجة التي لا تشارك في الارتباط.. ويلاحظ أن الخارصين $Zn (3d^{10}4s^2)$ ، حيث كل دارات الفلكين d، s ممتلئة؛ له نقطة انصهار منخفضة (٤٢٠ م°)، وأن الزئبق $Hg (4f^{14}5d^{10}6s^2)$ سائل عند درجة حرارة الغرفة (ن. انصهار -٣٩ م°).

نصف القطر الذري والكثافة:

من اليسار إلى اليمين؛ يتناقص نصف القطر الذري بوضوح في البداية، ثم يتناقص تدريجياً بعد المجموعة ٦ ب، ثم يتزايد قرب نهاية السلسلة. ويعزى التناقص في نصف القطر مع زيادة العدد الذري إلى أن الإلكترونات المضافة إلى الفلك d تحجب الشحنة النووية المضافة جزئياً فقط، نتيجة لذلك فالشحنة النووية الفعالة Z_{eff} تزداد، وبالتالي تكون الإلكترونات منجذبة بقوة أكبر للنواة، ويقل الحجم الذري. وتعزى الزيادة في نهاية السلسلة إلى أن الحجب يصبح فعالاً، وإلى التنافر بين الإلكترونات مع اكتمال تزاوج الإلكترونات بالفلك d.

على عكس الاختلاف الكبير في أنصاف أقطار عناصر المجموعة الرئيسية، فذرات العناصر الانتقالية لها أنصاف أقطار متشابهة إلى حد بعيد، وهذا هو السبب في قدرتها على الامتزاج لتكوين سبائك مثل النحاس الأصفر (نحاس وخارصين).

من الهام ملاحظة أن أنصاف أقطار السلسلتين الثانية والثالثة ابتداءً من المجموعة ٤ ب متماثلة تقريباً، خلافاً لما هو متوقع من زيادة في الحجم بسبب إضافة إلكترونات مدار إلكتروني. الأحجام الصغيرة لذرات السلسلة الثالثة مرتبط بما يسمى (التقلص اللانثاني)؛ وهو التناقص العام بأنصاف الأقطار الذرية لعناصر اللانثانات

(الفئة f) بسبب الزيادة في الشحنة النووية الفعالة مع زيادة العدد الذري حيث تمتلئ الأفلاك 4f. وعند نهاية اللانثانات، التناقص في الحجم بسبب ارتفاع Z_{eff} غالبا ما يعوض تماما بالزيادة المتوقعة بسبب إضافة فلك إلكترون. نتيجة لذلك فذرات السلسلة الثالثة لها أنصاف أقطار مماثلة جدا للسلسلة الثانية.

وكما هو متوقع، فكتافة العناصر الانتقالية تتناسب عكسيا مع أحجامها الذرية.. حيث تزيد أولا من اليسار إلى اليمين، ثم تتناقص قرب نهاية كل سلسلة. نظرا لأن عناصر السلسلتين الثانية والثالثة لهما تقريبا نفس الحجم الذري، فعناصر السلسلة الثالثة (الأثقل) لها كثافات عالية بطريقة غير عادية: ٢٢,٥ جم/سم^٣ للأزميوم، ٢٢,٤ جم/سم^٣ للإرديوم؛ أكثر العناصر كثافة.

حالات الأكسدة:

تختلف العناصر الانتقالية عن معظم فلزات المجموعة الرئيسية في أن أغلبها يمتلك العديد من حالات الأكسدة. فمثلا الصوديوم، والمغنسيوم، والألمنيوم لهم حالة أكسدة وحيدة تساوي رقم المجموعة بالجدول الدوري (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+})، ولكن العناصر الانتقالية لها حالات أكسدة أقل من رقم المجموعة. المنجنيز مثلا (مج ٧ب) له حالات أكسدة: $[Mn^{2+}(aq)]$ ٢+، $[Mn(OH)_3(s)]$ ٣+، $[MnO_2(s)]$ ٤+، $6+$ ، $[MnO_4^{2-}(aq)]$ منجنات، $7+$ $[MnO_4^-(aq)]$ برمنجنات.

كل عناصر السلسلة الأولى (عدا Sc) تكوّن الأيون ($2+$)، يفقد إلكترون 4s. ونظرا لأن الفلكين 3d، 4s لهما طاقتين متماثلتين، لذا فإن فقد إلكترون 3d ممكن أيضا، منتجا أيونات ($3+$) مثل $[V^{3+}(aq)]$ ، $[Cr^{3+}(aq)]$ ، $[Fe^{3+}(aq)]$. حالات الأكسدة الأعلى تنتج من فقد أو مشاركة إلكترونات d إضافية. في هذه الحالات ترتبط العناصر الانتقالية بالعناصر ذات السالبية الكهربية الأعلى (F & O): مثلا $VF_5(l)$ و V_2O_5 (s) بالنسبة للفناديوم بالمجموعة ٥ ب، CrO_4^{2-} (كرومات) و $Cr_2O_7^{2-}$ (ثنائي الكرومات) بالنسبة للكروم بالمجموعة ٦ ب، MnO_4^- بالنسبة للمنجنيز بالمجموعة ٧ب.

حالات الأكسدة الأعلى لعناصر المجموعات ٣ ب- ٧ ب هي نفسها رقم المجموعة، وتقابل فقد أو المشاركة بكل إلكترونات التكافؤ بالفلكين s، d. بالنسبة للمجموعة ٨، يصعب فقد أو المشاركة بكل إلكترونات التكافؤ بسبب القيمة المتزايدة لـ Z_{eff} ، لذا فحالات الأكسدة الأقل هي الممكنة؛ مثلا $6+$ في FeO_4^{2-} ، $3+$ في Co^{3+} . وهذه الحالات الأخيرة لها قابلية كبيرة للاختزال لحالات أكسدة أقل.. فمثلا أيون Co^{3+} المائي يؤكسد الماء إلى O_2 ويختزل هو إلى Co^{2+} :



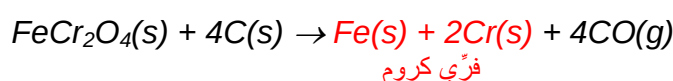
بصفة عامة، أيونات العناصر الانتقالية ذات حالات الأكسدة العالية تكون عوامل مؤكسدة جيدة، مثل $(Cr_2O_7^{2-}, MnO_4^-, FeO_4^{2-})$. وعلى العكس، فأيونات العناصر الانتقالية ذات حالات الأكسدة المنخفضة تكون عوامل مختزلة جيدة، مثل V^{2+} ، Cr^{2+} . أما الأيونات الثنائية للعناصر الانتقالية الواقعة إلى يمين الفئة-d مثل $(Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+})$ فهي عوامل مختزلة ضعيفة بسبب القيمة الأعلى لـ Z_{eff} .

العناصر بالسلسلتين ٢، ٣ تُظهر أيضا تنوعا لحالات الأكسدة. وعموما، قنثائية حالات الأكسدة الأعلى تزيد بالاتجاه إلى أسفل المجموعات بالجدول الدوري. في المجموعة ٨ مثلا؛ أكسيد الحديد ذو حالة الأكسدة الأعلى هو الثلاثي (Fe_2O_3)، أما الروثينيوم Ru والأزميوم Os فيكونان أكسيدين متطائرين رباعيين RuO_4 ، OsO_4 حيث تبلغ حالة الأكسدة +٨.

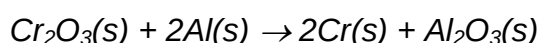
عناصر هامة بالفئة - d:

الـكروم

يتم الحصول عليه من خام الكروميت FeCr_2O_4 . باختزال الكروميت بالكربون يتم الحصول على سبيكة الفري كروم التي تستخدم في صنع الفولاذ، وهو منتج صلب قوي مقاوم للتآكل يحتوي على ٣٠% كروم:

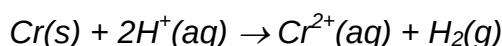


للحصول على الكروم النقي، يُختزل أكسيد الكروم الثلاثي بالألمنيوم:

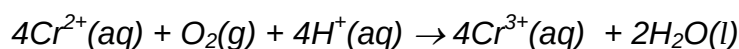


بالإضافة إلى استخدامه في صنع الصلب، يستخدم الكروم على نطاق واسع في الطلاء الكهربائي للأشياء المعدنية بطبقة واقية وجذابة. والكروم فلز صلد، له بريق معدني، ومقاوم للتآكل لأن طبقة مجهرية رقيقة (غير مرئية) من أكسيد الكروم الثلاثي تحمي السطح من مزيد من الأكسدة.

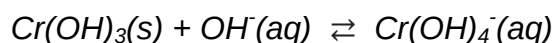
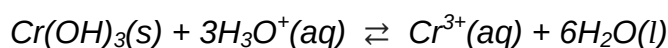
حالات الأكسدة الشائعة هي +٢، +٣، +٦، وأكثرها استقرارا هي +٣. يتفاعل فلز الكروم مع الأحماض المائية في غياب الأكسجين ليعطي الكروم الثنائي الأزرق الجميل (كروموز) حيث يرتبط Cr^{2+} بستة جزيئات من الماء $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$:



أما في الهواء؛ فالتفاعل السابق يعطي الكروم الثلاثي، لأن الكروم الثنائي يتأكسد بسرعة بأكسجين الهواء:



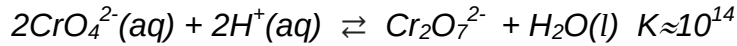
في المحاليل القاعدية، يترسب الكروم الثلاثي على هيئة هيدروكسيد، وهو مادة صلبة لونها أخضر باهت تذوب في كل من الحمض، ومزيد من القاعدة (أي متردد):



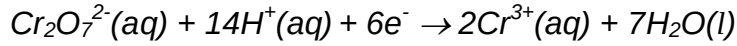
أما الهيدروكسيد الثنائي فهو هيدروكسيد قاعدي، يذوب في الحمض، ولا يذوب في مزيد من القاعدة. والمركب السداسي للكروم؛ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ، حمض قوي (حمض الكروميك H_2CrO_4). المعروف أن قوة الحمض تزيد بزيادة قطبية الروابط O-H، والتي تزيد بزيادة رقم الأكسدة لذرة الكروم:

6+	3+	2+
$\text{Cr}_2(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$
حمضي	متردد	قاعدي
← زيادة القوة		

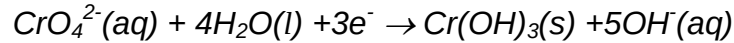
أهم محاليل الكروم السداسي هي الكرومات الصفراء CrO_4^{2-} ، وثنائي الكرومات البرتقالية $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، وهما يتحولان لبعضهما بتفاعل الاتزان السريع:



ونظرا لأن ثابت الاتزان يبلغ حوالي 10^{14} ، فـ CrO_4^{2-} يسود في المحاليل القاعدية، ويسود $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ في المحاليل الحمضية. والأيون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ عبارة عن عامل مؤكسد قوي في المحلول الحمضي:



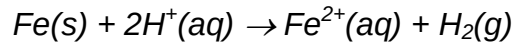
في المحلول القاعدي (حيث يسود CrO_4^{2-})؛ الكروم السداسي يكون عاملا مؤكسدا ضعيفا جدا:



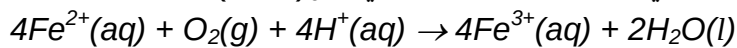
الحديد

هو رابع العناصر وفرة بالقشرة الأرضية (٥,٦% بالكتلة)، وهو من أهم العناصر بالنسبة للحضارة الإنسانية، والأنظمة الحية. ونظرا لأن الحديد رخو نسبيا، وسهل التآكل؛ لذا فهو يتحد بالكربون وفلزات أخرى مثل الفناديوم والكروم والمنجنيز لصنع سبائك الصلب الأقوى، والأقل نشاطا كيميائيا، من الحديد النقي. يستخرج الحديد من أكثر خاماته أهمية، الهيماتيت Fe_2O_3 والمجنتيت Fe_3O_4 بالاختزال مع الكوك في الفرن اللافح. في الأنظمة الحية، الحديد مكوّن أساسي للعديد من الجزيئات الحيوية؛ يحتوي جسم الإنسان على حوالي ٤ جم من الحديد، ٦٥% منها بالهيموجلوبين؛ البروتين الذي يحمل الأكسجين.

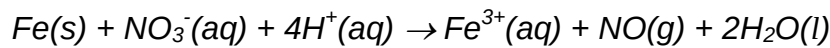
حالات الأكسدة الأكثر شيوعا للحديد هي $+2$ (الحديدوز)، $+3$ (الحديديك). عند تفاعل الحديد في غياب الهواء مع حمض مثل HCl ينتج أيون الحديد الثنائي الأخضر $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$:



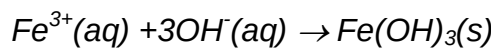
في الهواء، يتأكسد الحديد الثنائي ببطء إلى الأيون الثلاثي $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$:



ولكن عند استخدام حمض به أيون سالب مؤكسد مثل حمض النتريك المخفف، يتأكسد الحديد مباشرة إلى الحديد الثلاثي:



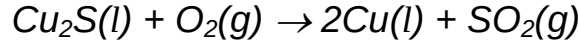
إضافة قاعدة إلى محاليل الحديد الثلاثي ترسب الأكسيد المائي الجيلاتيني (بني محمر) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ، والذي يكتب عادة $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



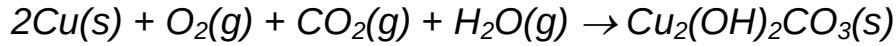
ونظرا لأن $\text{Fe}(\text{OH})_3$ لا يذوب أبدا ($K_{\text{sp}} = 2.6 \times 10^{-39}$)، فهو يتكوّن بمجرد ارتفاع الرقم الهيدروجيني فوق ٢. بقع الصدأ البنية التي تشاهد في الأحواض وأنابيب الحمامات سببها التأكسد الهوائي لـ $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ متبوعا بترسيب أكسيد الحديد المائي الثلاثي. والمركب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ليس مترددا مثل $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ، يذوب في الحمض، ولا يذوب في مزيد من القاعدة.

النحاس

النحاس عنصر نادر نسبيا بالقشرة الأرضية (٠,٠٠٦٨% فقط بالكتلة). ومثل زميليه بالمجموعة ١ب، الفضة والذهب؛ يتواجد النحاس في الحالة العنصرية. وأهم خاماته الكبريتيدات مثل الشالكوبيريت $CuFeS_2$. وللحصول على النحاس؛ يركز الكبريتيد، ويفصل من الحديد، ثم يحول إلى كبريتيد نحاس (أحادي) منصهر، الذي يختزل بإمرار هواء خلال السائل الساخن:



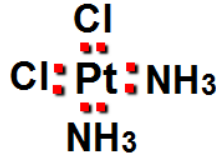
ويحتوي الناتج على حوالي ٩٩% نحاس، حيث ينقى بالتحليل الكهربائي. وبسبب الموصلية الكهربائية العالية، يستخدم النحاس في صنع الأسلاك الكهربائية. وهو يستخدم في صنع أنابيب المياه المقاومة للتآكل، وفي صنع العملات، ويخلط مع فلزات أخرى لصنع السبائك مثل النحاس الأصفر (Cu+Zn)، والبرونز (Cu+Sn). وعلى الرغم من أنه أقل فعالية من باقي عناصر السلسلة الأولى الانتقالية، يتأكسد النحاس عند التعرض الطويل للأكسجين وثاني أكسيد الكربون وبخار الماء؛ مكونا كربونات النحاس (الثنائية) القاعدية $Cu_2(OH)_2CO_3$. وعند التفاعل مع H_2SO_4 المخفف والأمطار الحمضية يتكون الزنجار الأخضر $Cu_2(OH)_2SO_4$ الذي يلاحظ على التماثيل البرونزية:



$Cu_2(OH)_2CO_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Cu_2(OH)_2SO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$
يتواجد النحاس في مركباته بحالتي الأكسدة +١، +٢ (النحاسوز، والنحاسيك).

المركبات التساندية Coordination compounds

هي مركبات تحتوي على أيون فلزي مركزي (أو ذرة) مرتبطة بمجموعة من الجزيئات أو الأيونات بروابط تساهمية تساندية. مثال على ذلك مركب (سيسبلاتين) $Pt(NH_3)_2Cl_2$ حيث يرتبط بأيون البلاتين الثنائي جزيئان من NH_3 ، وأيونا Cl^- باستخدام أزواج منفردة من الإلكترونات:



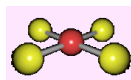
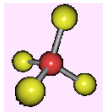
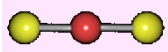
الجزيئات أو الأيونات التي تحيط بالأيون الفلزي المركزي تسمى رباط (ربيطة = ligand)، وتسمى الذرات المرتبطة مباشرة بالذرة المركزية (ذرات مرتبطة مانحة)، مثل N، Cl بالمركب الموضح. إن تكوين مركب تساندي هو عبارة عن تفاعل (حمض- قاعدة لويس)، حيث تعتبر الرباط ligands قواعد لويس (مانحات لزوج الإلكترونات)، ويسلك الأيون المركزي سلوك حمض لويس (مستقبل لزوج الإلكترونات).

وليست كل المركبات التساندية جزيئات متعادلة مثل مركب $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ، فهناك العديد من الأملاح المتعادلة مثل $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ ، $K_3[Fe(CN)_6]$ التي تحتوي على كاتيون أو أنيون مترابك، وأيونات كافية ذات شحنة مضادة لتعطي مركبا متعادل الشحنة. لتوضيح أن الأيون المترابك وحدة تركيبية منفصلة، فهو يوضع عادة داخل قوسين [] في صيغة الملح. لذا فـ $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ يحتوي على كاتيونات $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ وأنيونات Cl^- .

المصطلح (مترابك) يشير إلى كل من الجزيئات المتعادلة مثل $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ، والأيونات المترابكة مثل $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ، $[Fe(CN)_6]^{3+}$. عدد ذرات الرباط المانحة المحيطة بالأيون المركزي بالمترابك يسمى (رقم التساند).

فالبلاتين الثنائي إذاً له رقم تساند ٤ في $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ، وللحديد الثلاثي رقم تساند ٦ في $[Fe(CN)_6]^{3-}$. وأرقام التساند الأكثر شيوعا هي ٤، ٦؛ ولكن هناك أرقام أخرى معروفة. ويعتمد رقم التساند على حجم الأيون الفلزي، الشحنة، والترتيب الإلكتروني، وعلى حجم وشكل الرباط.

إن المترابكات الفلزية لها أشكال مميزة، ويعتمد ذلك على رقم التساند للأيون الفلزي:



- المترابكات ذات رقم التساند ٢، مثل $[Ag(NH_3)_2]^+$ تكون خطية.
- المترابكات ذات رقم التساند ٤، إما أن تكون رباعية السطوح مثل $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ وإما أن تكون مربع مستوي مثل $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

- الشحنة على المترابك الفلزي تساوي الشحنة على الأيون الفلزي (حالة الأكسدة الخاصة به) زائد مجموع الشحنات على الرباط. لذلك فلو عرفنا الشحنة على كل ربيطة والشحنة على المترابك، يمكننا بسهولة معرفة حالة الأكسدة للفلز.

مثال (١):

أيون كوبلت ثلاثي يكون متراكبا مع ٤ جزيئات نشادر وأيون Cl^- . ما هي صيغة المتراكب؟
الحل: الشحنة على المتراكب هي مجموع الشحنات على Co^{3+} ، والربائط: ٤ (NH_3) ، ٢ (Cl^-) :

$$\text{Co}^{3+} \quad 4\text{NH}_3 \quad 2\text{Cl}^- \\ +3 \quad + \quad 4(0) \quad + \quad 2(-1) = +1$$

∴ صيغة المتراكب هي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

مثال (٢):

ما هي حالة الأكسدة للبلاتين في المركب التساندي $[\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]]$ ؟
الحل: نظرا لأن المركب متعادل كهربيا، ويحتوي على كاتيون K^+ ، فالأنيون هو $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$. ونظرا لأن النشادر متعادل، Cl^- لها شحنة (-١)، فحالة الأكسدة للبلاتين يجب أن تكون (+٤):

$$\text{K}^+ \quad \text{Pt}^{n+} \quad \text{NH}_3 \quad 5\text{Cl}^- \\ +1 \quad + \quad n \quad + \quad 0 \quad + \quad 5(-1) = 0$$

$$\therefore 4+ = n$$

الربائط ligands:

نظرا لأن كل الربائط قواعد لويس، لذا فهي تحتوي على الأقل على زوج منفرد من الإلكترونات يمكن أن يستخدم في تكوين رابطة تساهمية تساندية مع أيون فلزي. تقسم الربائط إلى أحادية السن monodentate أو عديدة السن، ويعتمد ذلك على عدد ذرات الربائط المانحة التي ترتبط بالفلز.

• الربائط مثل $(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3 \text{ or } \text{Cl}^-)$ التي ترتبط باستخدام الزوج المنفرد لذرة مانحة مفردة تسمى ربائط أحادية السن.

• الربائط التي ترتبط من خلال زوج إلكترونات على أكثر من ذرة مانحة تسمى ربائط عديدة السن. مثلا، الإيثيلين ثنائي الأمين $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ من الربائط ثنائية السن لأنه يرتبط بالفلز من خلال الزوج المنفرد على كل من ذرتي النتروجين. والربيطه سداسية السن (EDTA^{4-}) ترتبط بالأيون الفلزي من خلال الأزواج المنفردة على ٦ ذرات مانحة (٢ N، ٤ O). تسمى الربائط عديدة السن عوامل ارتباط مخربية Chelating agents.

تسمية المركبات التساندية:

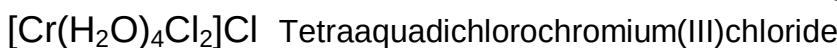
في الماضي كانت المركبات التساندية تسمى بناء على اسم مكتشفها أو على لونها. الآن، وطبقا للنظام الدولي (IUPAC)، تسمى هذه المركبات بطريقة تظهر عدد الربائط، والفلز، وحالة أكسدته، وفيما يلي تذكير بطريقة التسمية:

(١) إذا كان المركب ملحا، يسمى الكاتيون أولا، ثم الأنيون، فمثلا $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ يسمى بوتسيوم سداسي سيانو فرّات (III).

(٢) عند تسمية متراكب أيوني، أو متراكب متعادل؛ تسمى الربائط أولا ثم الفلز، وتنتهي الربائط الأنيونية بـ (و) بدلا من (يد)، (اتو) بدلا من (ات). وتسمى الربائط المتعادلة بأسمائها المعتادة عدا (H_2O) ، (NH_3) ، (CO) حيث تسمى (أكوا، أمين، كربونيل) بالترتيب. ويسمى المتراكب بكلمة واحدة دون مسافات بين أسماء الربائط أو بين الربيطه الأخيرة والفلز. وترتب الربائط أبجديا.



ثنائي أمين ثنائي كلورو البلاتين (II)



كلوريد رباعي أكوا ثنائي كلورو الكروم (III)

المتجانزات Isomers:

إن أحد الأشكال الهامة في كيمياء المركبات التساندية هو وجود المتجانزات، وهي مركبات لها نفس الصيغة، ولكنها تختلف في ترتيب الذرات المكونة لها؛ ولهذا السبب فهي مركبات مختلفة في النشاط الكيميائي وفي الخواص الفيزيائية (مثل اللون والذوبانية ونقطة الانصهار).

وتنقسم المتجانزات إلى:

- (١) متجانزات بنوية: وهي مركبات ذات روابط مختلفة بين الذرات.
- (٢) متجانزات فراغية: وهي مركبات متشابهة في الربط، ولكنها مختلفة في الترتيب الفراغي للذرات.

ألوان المتراكبات الفلزية الانتقالية:

معظم متراكبات الفلزات الانتقالية لها ألوان جميلة تعتمد على هوية الفلز والربائط. فمثلا، لون المتراكب المائي يعتمد على نوع الفلز: $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ وردي، $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ أخضر، $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ أزرق، ولكن $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ عديم اللون.

فإذا ما غيرنا نوع الربيطات.. يتغير اللون: $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ أخضر، $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ أزرق، $[Ni(en)_3]^{2+}$ بنفسجي. (إثيلين ثنائي الأمين = en).

كيف نفسر هذه الألوان؟

يتكون الضوء الأبيض من طيف مستمر بأطوال موجية تقابل الألوان المختلفة. وعندما يصطدم الضوء الأبيض بمادة ملونة، بعض الأطوال الموجية تنفذ، بينما تمتص الأخرى. ومثلما تمتص الذرات الضوء، ويحدث انتقال للإلكترونات بين مستويات الطاقة الذرية، وتعطي طيفا ذريا.. كذلك فالمتراكب الفلزي يمكن أن يمتص الضوء ويحدث انتقال للإلكترونات من حالة الأساس إلى حالة أعلى في الطاقة (مثارَة).

يعتمد الطول الموجي λ للضوء الممتص بواسطة متراكب فلزي على الفرق في الطاقة ($\Delta E = E_1 - E_2$) بين الحالتين، طبقا لمعادلة بلانك ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$)؛ حيث h ثابت بلانك، ν تردد الضوء، c سرعة الضوء:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = hc/\lambda$$

$$\lambda = hc/\Delta E \quad \text{أو}$$

إن قياس كمية الضوء الممتصة بواسطة مادة يسمى الامتصاصية absorbance، ويسمى الرسم البياني للامتصاصية مقابل الطول الموجي (طيف الامتصاص). فمثلا طيف امتصاص أيون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ البنفسجي المحمر له نطاق (قبة) امتصاص عريض عند حوالي ٥٠٠ نـم، وهو طول موجي في الجزء الأزرق-أخضر من الضوء المرئي. ونظرا لأن الامتصاصية أقل في المناطق الحمراء والبنفسجية للطيف، فهذه الألوان تنفذ، ونرى نحن لون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ أحمر- بنفسجي. وعموما، فالضوء الذي نراه يكون مكملا للون الممتص.

المراجع

- (1) John McMurry, Robert C. Fay, Chemistry, Prentice Hall, Inc., New Jersey, Second Edition, 1998.
- (2) M. P. Sebastian, A Textbook of Chemistry, Scientific Book Agency, Calcutta, 1970.
- (3) John Burgess, Metal ions in Solution, ELBS, 1981.
- (4) A. G. Sykes, Kinetics of Inorganic Reactions, Pergamon Press, 1970.
- (5) Late B. R. Puri, L. R. Sharma, K. C. Kalia, Principles of Inorganic Chemistry, Shoban Lal Nagin Chand & Co., Jalandhar, 1998.
- (6) G. R. Choppin, J. Rydberg, Nuclear Chemistry, Theory and Applications, Pergamon Press, 1980.

(٧) مجموعة من المؤلفين، أسس الكيمياء العامة لطلاب الجامعات، ١٩٨٨

(٨) ميشيل ج. سينكو، روبرت أز بلان، ترجمة السيد علي حسن، الكيمياء، الدار الدولية للنشر والتوزيع، الطبعة الرابعة ١٩٩٧.

تعريف بالمؤلف

الأستاذ الدكتور/ عبد الله هلال

- أستاذ متفرغ بهيئة الطاقة الذرية: الرئيس السابق لشعبة معالجة الوقود النووي (عميد كلية).
- كاتب، له مئات المقالات العلمية والسياسية.
- تخرج في كلية العلوم بجامعة القاهرة ١٩٧٧.
- حصل على الماجستير في الكيمياء النووية والإشعاعية من جامعة عين شمس ١٩٨٦.
- حصل على الدكتوراه في الكيمياء النووية والإشعاعية من جامعتي ولاية فلوريدا الأمريكية، وعين شمس (إشراف مشترك) ١٩٨٩.
- عين في وظائف (معيد، مدرس مساعد، مدرس، أستاذ مشارك، أستاذ) بهيئة الطاقة الذرية، وانتدب لتدريس الكيمياء النووية والإشعاعية، والكيمياء غير العضوية؛ بكلية علوم بنها، وسلطنة عمان.
- شارك في ٣٣ مؤتمرا علميا دوليا، وحضر ٦ دورات تدريبية وحلقات نقاشية في كل من ألمانيا وأمريكا وروسيا والنمسا وكينيا.
- له مدرسة علمية متميزة في مجال الكيمياء الإشعاعية البيئية وأشرف على ٧ رسائل ماجستير، ٥ رسائل دكتوراه، ونشر ٥٠ بحثا في الدوريات العالمية المتخصصة. كما ألف ونشر بابا في كتاب (Fulvic and Humic Acids: Chemical Composition, Soil Applications and Ecological Effects) .. إصدار دار النشر الأمريكية (Nova Science Publishers). أيضا شارك في ترجمة معجم أكسفورد في الكيمياء؛ إصدار جامعة الملك سعود واتحاد الكيميائيين العرب، وفي تأليف الجزء الأول من كتاب الكيمياء العامة المتقدمة لطلبة أولمبياد الكيمياء؛ إصدار اتحاد الكيميائيين العرب.
- أحد قيادات نقابة العلميين في مرحلة ازدهارها: ترأس شعبة الكيمياء بالنقابة مرتين (لمدة ١٢ عاما) وقام بتطوير العمل النقابي من خلالها حيث عقدت النقابة لأول مرة المؤتمرات العلمية المحلية والعربية والدولية، وأصدرت مجلة عالم الكيمياء الدورية (بترخيص من المجلس الأعلى للصحافة)، وتم تأسيس أول برنامج تدريبي ناجح في الكيمياء وتطبيقاتها (برنامج التعليم الكيميائي المستمر)، وأصدرت النقابة لأول مرة الكتب العلمية في الكيمياء باللغة العربية، وشاركت مصر في الفعاليات الكيميائية العربية والدولية.
- ترأس اتحاد الكيميائيين العرب، وأسس من خلاله مسابقة الأولمبياد العربي في الكيمياء، وأشرك مصر لأول مرة في مسابقة الأولمبياد الدولي في الكيمياء وأشرف على الفريق المصري في المسابقة الـ ٣٤ بهولندا، ومثل مصر بالمسابقة ٤٧ بأذربيجان. كما تولى منصب الأمين العام المساعد لاتحاد الكيميائيين العرب لشمال أفريقيا والمغرب العربي.
- ترأس اتحاد الطلبة العرب بجامعة ولاية فلوريدا الأمريكية أثناء دراسته للدكتوراه.
- عضو اللجنة الاستشارية لمجلة تعليم الكيمياء (السعودية)، ومؤسس، ورئيس تحرير مجلة (عالم الكيمياء) سابقا، وعضو اللجنة الوطنية للكيمياء (٣ دورات) وممثل مصر بلجنة تعليم الكيمياء بالاتحاد الدولي للكيمياء لدورتي ٢٠١٨ - ٢٠١٩، ٢٠٢٠ - ٢٠٢١، وعضو مجلس إدارة نادي أعضاء هيئة التدريس بالطاقة الذرية والجمعية المصرية للكيمياء سابقا، والأمين العام لثلاثة مؤتمرات علمية (محلية وعربية ودولية).