

## الباب الرابع

### الخواص الكيميائية للمواد

#### (Chemical Properties of Materials)

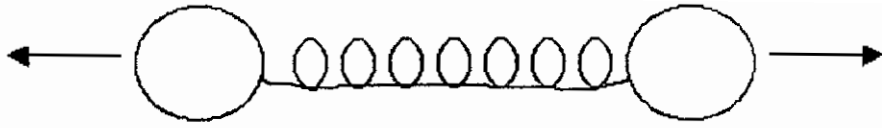
- 1.4. مقدمة .
- 2.4. أنواع الروابط .
- 3.4. الرابطة الأيونية .
- 4.4. الرابطة المعدنية .
- 5.4. الرابطة التساهمية .
- 6.4. رابطة فان ديرفال .
- 7.4. الرابطة التساهمية القطبية .
- 8.4. الرابطة الهيدروجينية .
- 9.4. تعدد الروابط في المادة .
- 10.4. رتبة الرابطة وبعض خصائصها .
- 11.4. مسافة الاتزان البينية الذرية .
- 12.4. نصف قطر الذرة أو الأيون .
- 13.4. عدد التنسيق .
- 14.4. الأكسدة والاختزال .
  - 1.14.4 التأكسد والاختزال .
  - 2.14.4 تفاعلات الأكسدة والاختزال .
  - 15.4. العوامل المؤكسدة والمختزلة .
  - 16.4. تفاعلات الأكسدة والاختزال .
  - 17.4. موازنة معادلات الأكسدة والاختزال بطريقة الأيون - الإلكترون .
  - 18.4. طرق التأكسد .
  - 19.4. معدلات التأكسد .
  - 20.4. التآكل .
  - 21.4. التفاعل الموضعي .
  - 22.4. الحماية من التآكل .
  - 23.4. تمارين .

من خلال دراسة العناصر في الباب الثاني تبين لنا كيف أن نوعية الذرات المكونة للمادة تحدد بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لها . ولكن قبل البدء في دراسة الخواص الكيميائية للمواد لا بد من التعرض لدراسة الروابط بين الذرات ، حيث من المهم معرفة كيفية تماسك تلك الذرات فيما بينها داخل المادة بدلا من أن تكون مفككة كالمسحوق الدقيق . كذلك لماذا تكون المادة مرة بحالة سائلة ومرة صلبة .

أن الذرات في الحقيقة ترتبط مع بعضها بروابط تختلف من مادة لأخرى ، وأن تعدد هذه الروابط لا يتسبب فقط باختلاف حالة المادة بل يسبب أيضا تباين الخواص من مادة إلى أخرى . لذلك سنقوم بدراسة الروابط الكيميائية بين الذرات وأنواعها في بداية هذا الباب ، مع توضيح كيف أن نوعية الذرات داخل المادة تحدد نوع الرابطة وموقعها ، و كذلك حالة المادة وخواصها . بالإضافة إلى دراسة تأثير نوع الرابطة على المسافة بين الذرات وكيف يتحدد نوع المادة من كونها مادة معدنية أو خزفية أو بوليمرية حسب نوع الرابطة الموجودة فيها .

## 2.4 أنواع الروابط (Types of Bonds)

معروف أنه في المادة توجد قوى ترابط معينة مسؤولة عن وجود روابط بين الذرة وجاراتها من الذرات . وكما أشرنا في الباب الثاني أن هذه القوى لها دور رئيسي وفعال في رسم وتحديد معالم بنية المادة وهي في الحالة الصلبة ، وبالتالي في تحديد خواص المادة بشكل عام . ويمكن تشبيه الروابط بين الذرات بمجموعة من الزنبركات الدقيقة التي تربط كل ذرة مع جاراتها كما هو مبين في الشكل (4-1) .



#### الشكل (1-4)

الرابطه بين الذرات والتشبيه بالزنبرك

هناك عدة أنواع من الروابط ، حيث يمكن أن تكون الرابطة ابتدائية (Primary Bond) ، وهي في حقيقة الأمر رابطة كيميائية كالرابطة الأيونية (Ionic Bond) ، أو المعدنية (Metallic) ، أو تساهمية (Covalent) ، أو قد تكون الرابطة ثانوية (Secondary) ، وهي رابطة فيزيائية كرابطة قوى فاندرفال (Vander Waals) ، والرابطة التساهمية القطبية (Polar Covalent Bond) ، والرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond) .

والروابط الابتدائية هي روابط قوية نوعا ما ، حيث أنها تنصهر بشكل عام في درجات حرارة أعلى من 1300 درجة حرارة مطلقة . بينما تكون الروابط الثانوية ضعيفة نسبيا حيث أنها تنصهر في درجات حرارة أقل من 500 درجة مطلقة . ورغم ضعف الروابط الثانوية إلا أنها مهمة حيث يتم بواسطتها ارتباط الذرات بعضها ببعض في البوليمرات والتي تحفظها في الحالة الصلبة . كذلك بدون هذه الرابطة الثانوية يغلي الماء بدرجة حرارة  $80^{\circ}\text{C}$  .

وإن كانت بعض الذرات ترتبط بجاراتها من الذرات الأخرى بنوع واحد من الروابط السابق ذكرها ، إلا أن العديد من الذرات ترتبط مع بعضها بأكثر من نوع واحد من الروابط أي بروابط مختلفة . ولتوضيح تأثير نوع الرابطة على خواص المادة سوف نقوم بدراسة كل نوع من أنواع الروابط على حدة بالتفصيل .

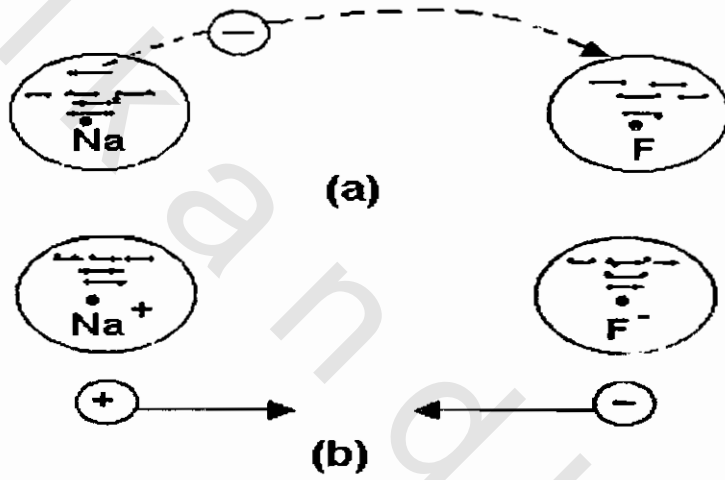
### 3.4 الرابطة الأيونية (Ionic Bond)

عند إزالة إلكترون واحد من المحيط الخارجي لذرة عنصر ما فإنها تصبح موجبة الشحنة الكهربائية (Electropositive) ، وفي هذه الحالة تسمى بأيون موجب أو كاتايون (Cation) ، ويعتبر هذا العنصر موجب التأين لقابليته على تكوين أيون موجب . أما إذا أضيف إلكترون واحد إلى المحيط الخارجي لذرة ما فإنها تصبح سالبة الشحنة الكهربائية (Electronegative) ، وتسمى في هذه الحالة أيون سالب أو أنايون (Anion) ، ويعتبر هذا العنصر سالب التأين لتكوينه أيون سالب . ويحدث هذا التأين (Ionization) ، أي فقد أو اكتساب الإلكترونات بهدف وصول الذرة إلى وضع الاستقرار ، ويحدد عدد الإلكترونات في المحيط الخارجي للذرة ما إذا كان العنصر موجب أو سالب التأين .

فمثلا بالنسبة للعنصر الذي يحتوي المحيط الخارجي لذرته على إلكترون واحد يكون من السهل على تلك الذرة فقد إلكترون ليصبح محيطها الخارجي مشبعا بالإلكترونات بدلا من أن تكتسب سبعة إلكترونات ليصل محيطها الخارجي إلى حالة التشبع ، وبالتالي فإن مثل هذا العنصر يعتبر موجب التأين . ومثال على ذلك هو ذرة الصوديوم (Na) ، والتي تحتوي على 11 إلكترونات ويحتوي الغلاف الخارجي لهذه الذرة " المحيط الثالث " على إلكترون واحد كما هو واضح في الشكل (4-2. a) لذلك فإن عنصر الصوديوم يعتبر موجب التأين أي يكون أيوناً موجبا عند فقد إلكترونه الخارجي وفي هذه الحالة يرمز له ( $Na^+$ ) .

أما بالنسبة للعنصر الذي يحتوي محيطه الخارجي على سبعة إلكترونات ، فمن الأيسر على ذرته اكتساب إلكترون واحد ليصبح عدد الإلكترونات في محيطها الخارجي ثمانية وبذلك تصبح مشابهة للغاز الخامل

وتكون مستقرة . وهذا ما يجعل العنصر سالب التآين ومثال على ذلك عنصر الفلور (F) ، حيث تحتوي ذرته على تسعة إلكترونات يوجد سبعة منها في المحيط الثاني وهو الغلاف الخارجي كما هو واضح في الشكل (b.2-4) ويرمز للأيون الناتج بالرمز (F<sup>-</sup>) . وعند اقتراب أيون موجب من آخر سالب يحدث تجاذب بين الأيونين لاختلافهما في الشحنة الكهربائية ، ويسمى هذا الترابط بالرابط الأيونية كما يوضحه الشكل (2-4) بين أيون الصوديوم الموجب وأيون الفلور السالب لتكوين جزيء فلوريد الصوديوم (Na<sup>+</sup>F<sup>-</sup>) حيث إن هذا الجزيء المتكون هو متعادل كهربائياً .

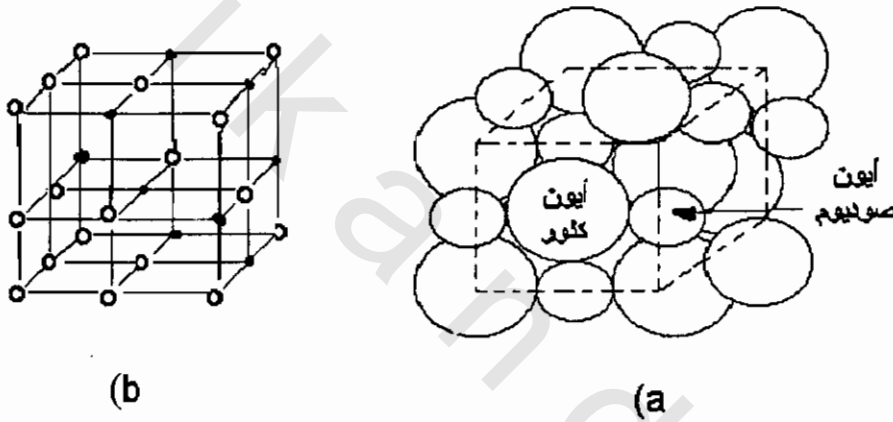


الشكل (2-4) - التآين .

- (a) انتقال الإلكترون من المدار الخارجي للصوديوم إلى الفلور .  
 (b) تجاذب الأيونات الناتجة لتكوين الرابطة الأيونية .

ومن المواد الشائعة الاستخدام والتي ترتبط ذراتها بالرابط الأيونية هي مادة كلوريد الصوديوم (NaCl) وهي ما تعرف بملح الطعام ، فإذا أذيب ملح الطعام في الماء فإن المحلول سيحتوي على أيونات الصوديوم والكلور منفصلين ومستقلين عن بعضهما سابحين في الماء . أما في حالة تكوين بلورات كلوريد الصوديوم ، أي في الحالة الصلبة ، فإن الأيونات سوف

ترتب نفسها متخذة أوضاعاً محددة في الفراغ على هيئة بنية بلورية شبكية يحاط فيها كل أيون صوديوم بست أيونات كلور حيث توجد قوى تجاذب بينهم وبين أيون الصوديوم إلا أنه توجد في الوقت نفسه قوى تنافر بين أيونات الكلور نفسها أو بعضها لأنها جميعاً تحمل نفس الشحنة الكهربائية ، وحيث أن كل أيون كلور تؤثر عليه قوى تجاذب وتنافر في نفس الوقت ، لذلك سيكيف هذا الأيون وضعه ويستقر داخل البنية الشبكية في المكان المناسب له والذي في النهاية سيحقق اتزاناً بين قوى التجاذب والتنافر هذه كما هو واضح في الشكل (3-4) .



الشكل (3-4) الترتيب الإلكتروني لبلورة كلوريد الصوديوم .

(a) تمثيل الأيونات على شكل كرات

(b) تمثيل الأيونات بمواقع مراكزها

من الوصف السابق للرابطة الأيونية يتضح أنها لا تحدث إلا بين ذرات العناصر المختلفة ، وأنها أكثر حدوثاً بين العناصر الموجودة في الجانب الأيمن ، وتلك الموجودة في الجانب الأيسر من الجدول الدوري . والجدير بالذكر هنا أن الأيون لا يتكون نتيجة فقد أو اكتساب إلكترون واحد فقط من وإلى الذرة بل إنه قد يفقد أو يكتسب أكثر من إلكترون . فمثلاً أيون الحديد

الموجب قد يتكون نتيجة لفقد إلكترونين منه ، وفي هذه الحالة يرمز له بالرمز  $Fe^{2+}$  (الحديدوز) أو قد يفقد ثلاثة إلكترونات منه ويرمز له بالرمز  $Fe^{3+}$  (الحديديك) في هذه الحالة .

وتتصف البلورة التي ترتبط ذراتها برابطة أيونية بأنها هشّة (Brittle) لأنه عند محاولة انزلاق مستوى من الأيونات عبر الآخر ، فإن المجال الكهربائي للأيونات المختلفة سوف يعيق هذه الحركة ، كما أن الكسر يحدث على سطوح انشقاق أو ما يدعى (Cleavage Planes) وهذه تمتاز بترتيب معين للأيونات .

#### مثال(1-4)

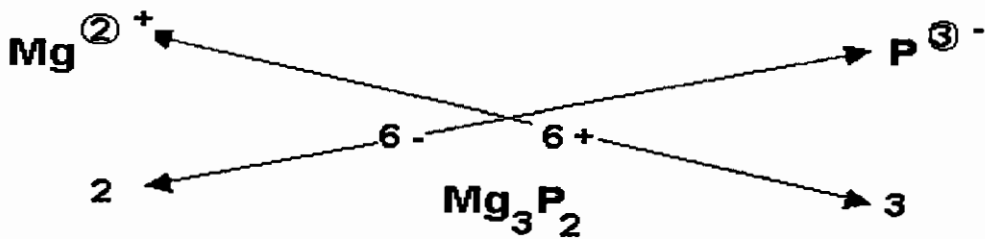
ما هي صيغة المركب الأيوني المتكون بين المغنيسيوم (Mg) والفسفور (P) .

الحل :

إن المغنيسيوم يقع في المجموعة IIA ، لذلك فهو سيفقد إلكترونين للحصول على ترتيب إلكتروني لغاز خامل فيتكون أيون  $(Mg^{2+})$  . أما الفسفور فهو موجود في المجموعة VA ويجب أن يكتسب ثلاثة إلكترونات للحصول على تركيب مشابه لغاز نبيل أو خامل . وهذا سينتج  $(P^{3-})$  . ولكي يكون المركب متعادل أيونيا ، يجب أن تكون الشحنة الموجبة أو السالبة هي عدد مضاعف لكل من  $2 +$  ،  $3 -$  ولما كان أصغر عدد يقبل القسمة على كل من 2 و 3 هو 6 لذلك فإن :

$$3 = 6 \div 2 \text{ و } 2 = 6 \div 3$$

ويجب أن تكون الصيغة هي  $(Mg_3P_2)$  ، هناك طريقة مختصرة وبسيطة ومختصرة جدا يمكن استعمالها للحصول على صيغة أي مركب أيوني ، وهي تتضمن فقط تبديل العدد المبين لشحنة كل عنصر ووضع كعدد سفلي للعنصر الآخر وبالشكل التالي :



مثال (2-4)

ما هي صيغة المادة الأيونية الناتجة من ارتباط أيونات  $\text{Na}^+$  وأيونات  $\text{CO}_3^{2-}$ .

الحل :

لكي يكون المركب متعادلا يجب أن يتساوى عدد الشحنات الموجبة مع السالبة وهذا يتطلب أيونين من  $\text{Na}^+$  لكل أيون من  $\text{CO}_3^{2-}$  وعليه فإن صيغة المركب هي  $(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  وهو رمز لكاربونات الصوديوم والتي من استخداماتها المهمة صناعة الزجاج .

#### 4.4 الرابطة المعدنية (Metallic Bond)

بالنظر إلى الجدول الدوري الذي سبق التطرق إليه في الباب الثاني سنجد أن ثلثي العناصر تقريبا هي عبارة عن معادن ، والتي يتم الترابط بين ذراتها بالرابطة المعدنية ، الأمر الذي يوضح أهمية هذا النوع من الروابط .

وكما أشرنا سابقاً فإن الذرة بها إلكترونات سالبة الشحنة تدور في محيطات بعيدة عن النواة ، وتختلف هذه المحيطات فيما بينها في مستويات الطاقة . وتوجد صفة عامة في العناصر الفلزية أو المعدنية وهي أن محيطها الخارجي يحتوي على ثلاثة إلكترونات أو أقل مما يجعل قوة ارتباط وانتماء تلك الإلكترونات الخارجية لنواة الذرة ضعيفا

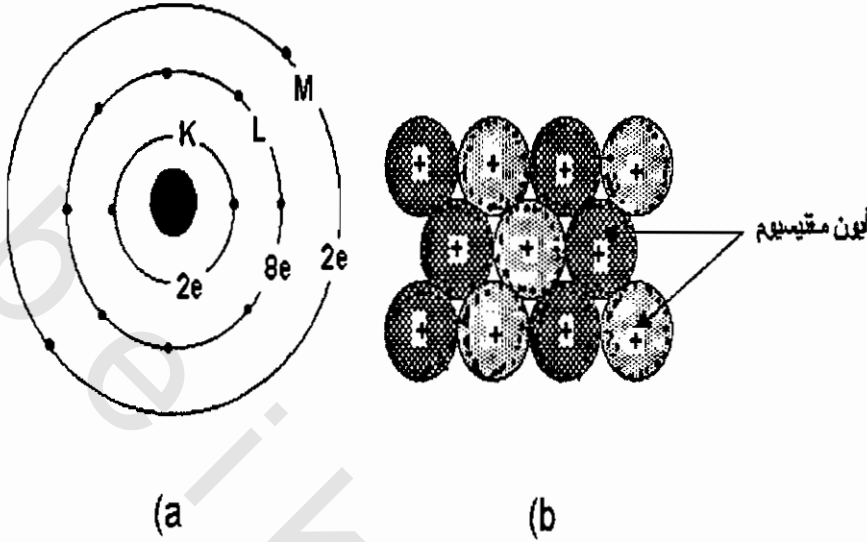


نسبياً . لذلك عند تواجد العديد من ذرات معدن مع بعضها لتكوين قطعة من هذا المعدن كما هو الحال مع المغنيسيوم مثلاً والتي تحتوي ذراته على اثني عشر إلكترونات موزعة كما يوضح الشكل (4-4.a) ، فإن إلكترونات المحيط الخارجي والتي تمتلك أعلى طاقة سترك الذرة المنتمية لها ، لتتضم إلى نظيراتها من إلكترونات الذرات الأخرى مكونة سحابة من الإلكترونات تسبح فيها تلك الإلكترونات بحرية ، كما هو واضح في الشكل (4-4.b) . وبهذه الطريقة تتحول ذرة المغنيسيوم إلى أيون مغنيسيوم موجب  $Mg^{2+}$  .

وعادة يحدث تنافر بين تلك الأيونات وبعضها لتشابه شحناتها الكهربائية إلا أنها مازالت متماسكة مع بعضها في قطعة المغنيسيوم بفعل قوى التجاذب بين الشحنة السالبة المتوفرة في السحابة الإلكترونية وبين الأيونات الموجبة الشحنة وتكون المحصلة النهائية هي قيام أيونات المغنيسيوم بترتيب نفسها في نمط منظم كالذي يوضحه الشكل (4-4.b) ، وهذا الشكل يبين الترتيب أو النظام في مستوى ما في بلورة مغنيسيوم . حيث نلاحظ أن هذا النظام يمثل الوضع الأكثر تكديسا لمجموعة من الكرات المتساوية القطر . وتتكون بلورة المعدن من العديد من تلك المستويات والتي وضعت فوق بعضها البعض . وكثير من المعادن الأخرى لها نفس هذا النمط . وهذا النموذج المبسط السابق ذكره لكيفية ترابط الذرات ببعضها بالرابعة المعدنية يساعد على تفسير بعض الصفات المميزة للمعادن .

أما إذا مقارنة بين خواص المواد التي ترتبط الذرات فيها بالرابعة الأيونية بتلك المواد ذات الرابعة المعدنية ، لوجدنا أن جودة التوصيل للكهرباء أقل بكثير في المواد الأولى مما هي في الثانية . وذلك لأن الإلكترونات في النوع الأول مرتبطة بمحيط محدد في أيون معين وبالتالي فهي محدودة الحركة . بخلاف الرابعة المعدنية التي تتحرك فيها الإلكترونات بسهولة تامة في سحابة إلكترونية تحيط بكل الأيونات حيث أن الرابعة

المعدنية لا ترتبط فيها الإلكترونات بأيون معين وبالتالي يكتسب المعدن خاصية جودة التوصيل للكهربائي .

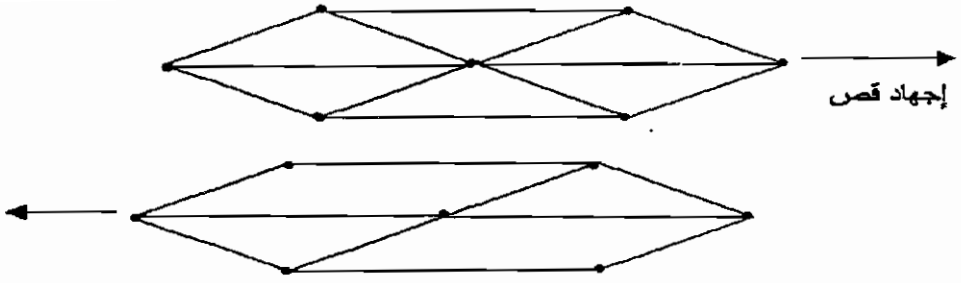


الشكل (4-4)

- (a) ترتيب الكترونات في ذرة المغنيسيوم .  
 (b) أيونات المغنيسيوم وسحابة الالكترونات حولها .

وبملاحظة ترتيب الذرات في الشكل (4-4. b) ، يمكن القول بأنه ليس للرابطة المعدنية أي خواص اتجاهية إلا أنه يجب التنويه هنا أنه يمكن لذرات المعادن أن ترتبط مع بعضها برابطة أخرى غير الرابطة المعدنية وإن كانت الرابطة المعدنية هي النوع السائد .

وتتميز المعادن بصفة عامة بأنها مطيلة أي قابلة للتشكيل دون أن تتكسر . فإذا عرضت بلورة المغنيسيوم لإجهاد قص كما في الشكل (4-5) ، فإن أحد المستويين سوف ينزلق على المستوى الآخر دون حدوث كسر في بلورة المغنيسيوم . ويرجع السبب في ذلك إلى أنه بعد تحرك المستوى الذري مسافة مساوية لقطر ذرة واحدة فإن القوى بين الذرات ستكون هي نفس القوى قبل حدوث الانزلاق .



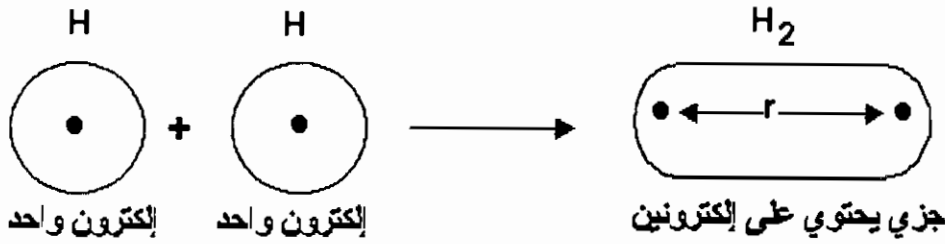
الشكل (5-4)

انزلاق مستوى فوق مستوى آخر في بلورة المنغنيسيوم

#### 5.4 الرابطة التساهمية (Covalent Bond)

إن الذرات تحاول أن تكيف نفسها دائماً لتصبح في وضع استقرار ، وهذا يتحقق إذا احتوى محيط الذرة الخارجي على 8 إلكترونات عدا ذرة الهيدروجين التي تصبح مستقرة إذا احتوى محيطها الخارجي على إلكترونين فقط . ولكن أغلب العناصر في الجدول الدوري لا تحقق هذا الشرط . فما الذي تفعله تلك الذرات لتحقيق الشرط السابق وبالتالي تصبح مستقرة ، حيث إنها قد تشترك في الإلكترونات مع ذرات أخرى مجاورة لها وبالتالي يتحقق هذا الشرط ولذلك تسمى هذه الرابطة بالرابطة المشتركة أو التساهمية.

إن أبسط مثال للرابطة التساهمية هو ارتباط ذرتي هيدروجين لتكوين جزيء الهيدروجين . فعند اقتراب ذرتي هيدروجين من بعضهما يتولد مدار إلكتروني جديد مشترك بين الذرتين يتواجد فيه هذان الإلكترونان كما هو مبين في الشكل (6-4) ، أي أن كل ذرة أسهمت بإلكترون واحد في المحيط الخارجي للجزيء . وقد أدت هذه المشاركة إلى تشبع المحيط الخارجي وإلى تقليل طاقة الذرة بالتالي الحصول على رابطة مستقرة وهي الرابطة التساهمية.



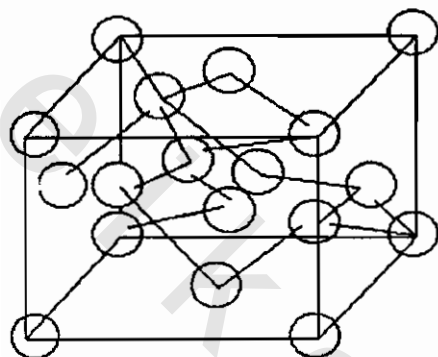
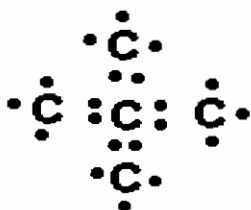
#### الشكل (6-4)

تكوين رابطة تساهمية بين ذرتي هيدروجين لتكوين جزيء الهيدروجين

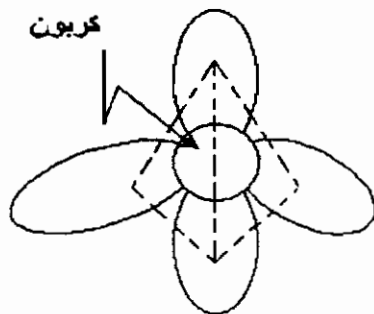
وحيث أن الجزيء هو شيء مهم إضافة إلى أنه ثلاثي الأبعاد ، إلا أنه من الصعب تصويره على صفحة كتاب ثنائية الأبعاد ، لذلك فقد أتفق على تمثيله بطريقة سهلة واضحة حيث تمثل الذرة فيها برمزها الكيميائي وتمثل كل رابطة مشتركة بنقطتين (أي إلكترونين) أو بخط مستقيم بين الذرتين المرتبطتين بهذه الرابطة . بهذه الطريقة يمكن تمثيل جزيء الهيدروجين على الصورة التالية  $H:H$  أو  $H-H$  .

وإذا كان جزيء الهيدروجين ليس بالمادة الهندسية الجذيرة بالوصف هنا ، فإن خير مثال لمادة هندسية ترتبط ذراتها برابطة تساهمية هو الماس (Diamond) ، حيث أنها مادة صلبة جدا ولها العديد من الاستخدامات الهندسية وهي إحدى الصور التي يوجد عليها الكربون في الطبيعة ، فذرة الكربون تحتوي على أربعة إلكترونات في الغلاف الخارجي ، وبدراسة تكوين مادة الماس نجد أنها تتكون من وحدات متكررة كل منها يتكون من أربعة ذرات كربون موجودة في أركان هرم رباعي السطوح المتلثي (Tetrahedron) ، بالإضافة إلى ذرة خاصة موجودة في مركز الهرم كما هو واضح في الشكل (7-4) ، والذي حدث هنا هو أن كل ذرة من الذرات الموجودة في الأركان قد شاركت بالإلكترون واحد من محيطها الخارجي مع

إلكترون المحيط الخارجي للذرة المركزية فتصبح تلك الذرة مشبعة بثمانية إلكترونات في محيطها الخارجي وبالشكل التالي :



(b)



(a)

الشكل (4-7)

(a) ترابط ذرة الكربون في الماس على هيئة هرم رباعي السطوح المثلي .  
(b) وحدة خلية الماس وفيها ترتبط كل ذرة برابطة تساهمية مع أربعة ذرات أخرى .

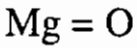
وحيث أن كل ذرة موجودة في الماس يمكن اعتبارها ذرة مركزية ، لذلك نجد أن مجموعة الذرات الموجودة في الشكل (4-7.a) والروابط التساهمية التي تتربط ببعض تكرار نفسها ، كما هو واضح في الشكل (4-7.b) ، ويتضح من الشكل الأخير أن هذا النوع من الروابط يتميز بالاتجاهية والتي بواسطتها يتحدد وضع ترتيب الذرات لتكوين وحدة الخلية وبالتالي تكوين البلورة . ولا تقتصر الرابطة التساهمية على ربط ذرات العنصر الواحد بل يتم أيضا الارتباط بين ذرات العناصر المختلفة ويتضح ذلك من المثال التالي .

### مثال (3-4)

وضح كيف يتم الارتباط بين ذرتي الأوكسجين والمغنيسيوم بالرابطة التساهمية .

الحل :

إن المحيط الخارجي لذرة الأوكسجين يحتوي على ست إلكترونات ، أي أنها تحتاج إلى إلكترونين لتصل إلى حالة الاستقرار ، بينما يحتوي المحيط الخارجي لمغنيسيوم على إلكترونين فقط . وباقتراب الذرتين من بعضهما يلتحم المحيطان الخارجيان لكل من الذرتين فيكونان محيطاً واحداً حول نوأتي الذرتين ، حيث يدور في هذا المحيط المشترك الإلكترونات الثمانية (ست إلكترونات من ذرة الأوكسجين وإلكترونين من ذرة المغنيسيوم) ، وبذلك ينتج مركب كيميائي جديد وهو أكسيد المغنيسيوم (MgO) وبذلك تكون الرابطة بين ذرتي الأوكسجين والمغنيسيوم رابطة تساهمية يعبر عنها كما يلي :



أو :



● إلكترون من ذرة الأوكسجين  
○ إلكترون من ذرة المغنيسيوم

وترتبط ذرات أغلب العناصر غير المعدنية ببعضها بالرابطة التساهمية ، وإذا تكون جزيء مادة ما من ذرات عنصر واحد فإن الخواص الفيزيائية لكل من الجزيء والذرة تكون متشابهة ، فمثلاً سنجد أن لجزيئات الهيدروجين وذراته نفس الخواص الفيزيائية ، أما إذا تكون جزيء المادة من عناصر مختلفة ، فإن الخواص الفيزيائية لكل من المركب الناتج والعناصر الداخلة في تركيبه سوف تتباين ، وكمثال على ذلك اتحاد ذرة واحدة من الكربون (مادة صلبة) وأربعة ذرات من الهيدروجين (غاز) وذرة واحدة من الأوكسجين (غاز) ، سيتكون جزيء الميثانول (Methanol) ، أو ما يعرف أيضاً بالكحول

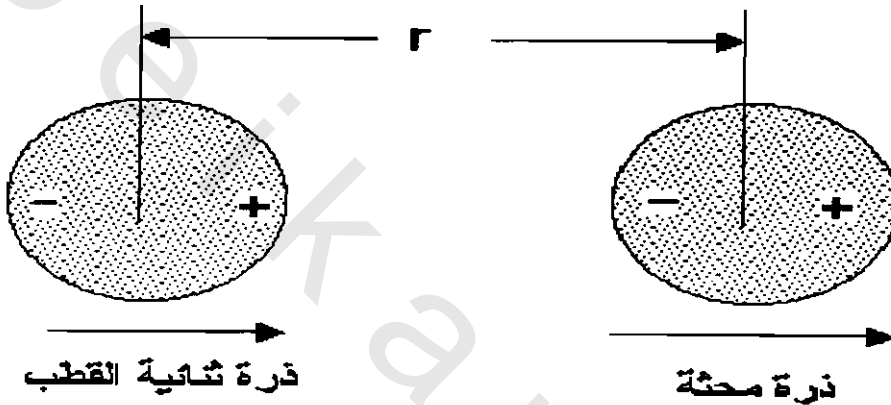
الميثيلي (Methyl Alcohol) ، والذي يكون سائلا في درجة حرارة الغرفة وله خواص مختلفة تماما عن خواص العناصر الداخلة في تركيبه .

وإذا كانت الرابطة التساهمية هي الرابطة الوحيدة في كل من الماس والسليكون والجرمانيوم وكل تلك المواد ذات خواص ميكانيكية جيدة ، إلا أنها تعتبر الرابطة الأساسية بجانب روابط أخرى في مواد هندسية كثيرة مثل الزجاج والخزف الحاوي على مادة السليكات (Silicate Ceramics) وتشارك الرابطة التساهمية في ربط المعادن ذات درجات الانصهار العالية مثل التنجستن والمولبيديوم .

#### 6.4 رابطة فان ديرفال (Van der Waals Bond)

تدور الإلكترونات في محيطاتها حول النواة بحيث يمكن القول أنه في لحظة ما تكون الشحنة الكهربائية غير موزعة داخل الذرة بانتظام . إلا أنه إذا أخذنا متوسط توزيع الشحنة على مدى وقت طويل لوجدنا أن الشحنة موزعة بانتظام ، والتوزيع اللحظي للشحنة سوف يكسب الذرة قطبية لحظية بحيث تصبح موجبة الشحنة في أحد أجزائها وسالبة في جزء آخر منها أي أن الذرة تصبح ثنائية القطب (Dipole) كما هو واضح في الشكل (4-8) . وتعمل هذه الذرة الثنائية القطب على حث الذرة المجاورة لها لتصبح ثنائية القطب أيضا ، وبالتالي ينتج تجاذب لحظي بين قطبي الذرتين وهذا التجاذب أو هذا النوع من الروابط يسمى برابطة فان دير فال ، وهي رابطة ضعيفة مؤقتة ناتجة من القطبية الموجودة في الذرات أو الجزيئات والناجمة من حركة الإلكترونات ومن ثم وضعها اللحظي . وتوجد رابطة فان دير فال في الغازات النبيلة وكذلك بين الجزيئات اللاقطبية (Non - Polar Molecules) في الحالة الصلبة أو السائلة .

وخير مثال على ذلك هو النتروجين السائل . حيث ترتبط ذرتي النتروجين برابطة تساهمية لتكوين جزيء النتروجين  $N_2$  ( $N \equiv N$ ) . ويكون النتروجين الناتج في الحالة السائلة عند درجات حرارة أقل من  $(-198c^\circ)$  وذلك بفعل قوى فان ديرفال التي تربط جزيئات النتروجين بعضها ببعض . وعند رفع درجة حرارة النتروجين السائل حتى تصل إلى  $198c^\circ$  ، تبدأ رابطة فان ديرفال في التفكك ، وبالتالي يتبخر غاز النتروجين السائل مكوناً غاز النتروجين .



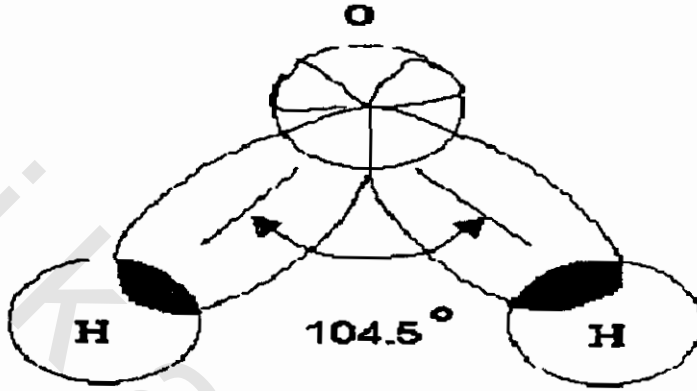
الشكل (8-4) رابطة فان ديرفال .

#### 7.4 الرابطة التساهمية القطبية (Polar Covalent Bond)

قد ترتبط الذرات مع بعضها لتكوين جزيئات لا قطبية كما هو الحال في مثال النتروجين السابق ذكره . إلا أن كثيراً من المركبات الأخرى تكون لجزيئاتها قطبية ناتجة عن التوزيع غير المنتظم للشحنة داخل الجزيء ، نظراً لعدم توزيع الروابط بصورة منتظمة في الجزيء . وهذه القطبية دائمة وليست لحظية كما هو الحال في رابطة فان ديرفال وينتج عن تلك القطبية الدائمة ترابط بين الجزيئات وبعضها ، وهو ما يسمى بالرابطة التساهمية القطبية وهي أقوى نسبياً من رابطة فان ديرفال .



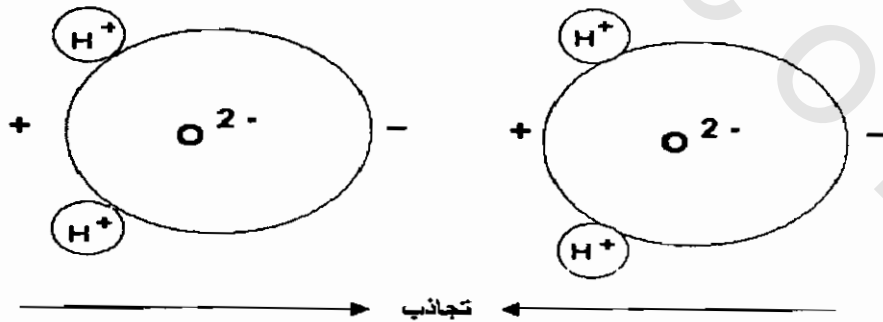
ومثال للرابطة التساهمية القطبية هو الماء . حيث ترتبط ذرة الأوكسجين مع ذرتي الهيدروجين بروابط مشتركة على زاوية 104.5 درجة كما هو واضح في الشكل (9-4) ، مما يكسب جزيء الماء قطبية موجبة الشحنة في الجهة الغنية بالهيدروجين وقطبية سالبة في الجهة الأخرى وبالتالي يحدث تجاذب بين جزيئات الماء كما هو مبين في الشكل(10-4) .



الشكل (9-4)

رابطة الماء  $H_2O$  كرابطة تساهمية قطبية .

إن قوى التجاذب هذه هي التي احتفظت بجزيئات الماء متماسكة مع بعضها في الحالة السائلة ، وما عملية تسخين الماء حتى درجة الغليان وتبخيره في الواقع إلا عملية تفتتت للروابط القطبية التي توصل جزيئات الماء بواسطة الطاقة الحرارية .

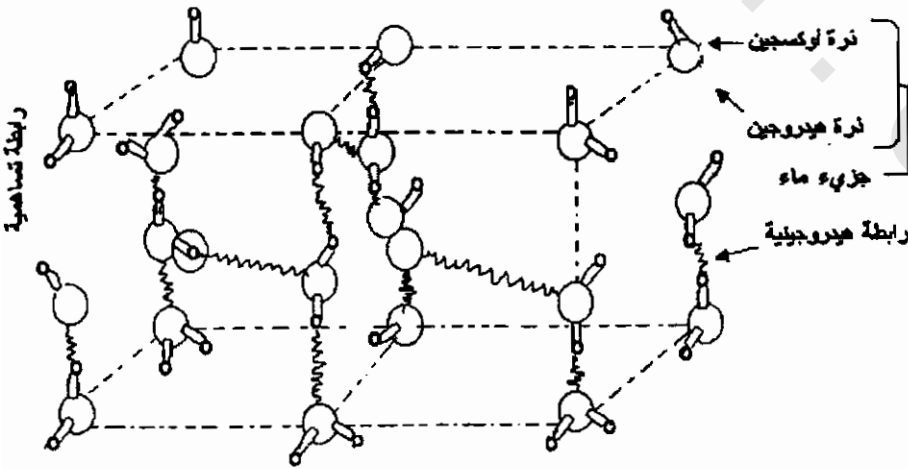


الشكل (10-4) تمثيل قوى فان ديرفال بين جزيئات الماء

## 8.4 الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond)

وهي نوع خاص من الرابطة القطبية ، التي تنشأ بين الجزيئات القطبية المحتوية على ذرات هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرات ذات سالبية تأين عالية مثل (H,O,F) . وتنشأ القطبية نتيجة جذب نواة الذرة سالبة التأين للإلكترونات المشتركة في الرابطة بقوة أكبر من قوة جذب نواة الهيدروجين لهذه الإلكترونات ، مما يجعل الشحنة السالبة مركزة قرب الذرة سالبة التأين ، لذلك أيضا لإشراك الإلكترون الوحيد لذرة الهيدروجين في الرابطة التساهمية سوف تنشأ استاتيكية قوية بين نواة ذرة هيدروجين أحد الجزيئات وبين جزيء آخر .

والرابطة الهيدروجينية أقوى من الرابطة القطبية أو رابطة فان ديرفال إلا أنها أضعف من الرابطة الابتدائية والرابطة الهيدروجينية ذات خواص اتجاهية وذلك نتيجة التركيب الهندسي المحدد للجزيئات ، والمثال السابق ذكره لترابط جزيئات الماء يوضح في الواقع ترابط هيدروجيني والشكل (11-4) يوضح ترتيب الذرات في الثلج .



الشكل (11-4) ترتيب جزيئات الماء في الثلج .

ويجب التنويه هنا إلى أنه إذا كانت الرابطة الهيدروجينية فعالة ولها تأثير كبير على ربط جزيئات الماء  $H_2O$  مع بعضها في الثلج إلا أنها موجودة أيضا في الماء بحالته السائلة ولكنها أقل تأثيرا وفعالية ويقل تأثيرها أكثر كلما زادت درجة حرارة الماء . ففي درجة حرارة الغرفة نجد أن الماء يتكون من مجموعات صغيرة من جزيئات  $H_2O$  المرتبطة مع بعضها بالرابطة الهيدروجينية ويقل حجم هذه المجموعات بزيادة درجة الحرارة .

ويلاحظ أنه كلما كبر حجم أو وزن الجزيء كلما زادت قوى الربط بين الجزيئات . وهذا يوضح أهمية الرابطة الهيدروجينية في الكثير من المواد وخاصة البوليمرات ففي جزيء البولي إيثيلين على سبيل المثال تكون نسبة ذرات الهيدروجين إلى ذرات الكربون هي نفس النسبة الموجودة في غاز الإيثيلين ، إلا أن وجود عدد كبير جدا من الذرات في جزيء البولي إيثيلين تجعله ينتقل من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة ثم إلى الحالة الصلبة وهي البوليمر .

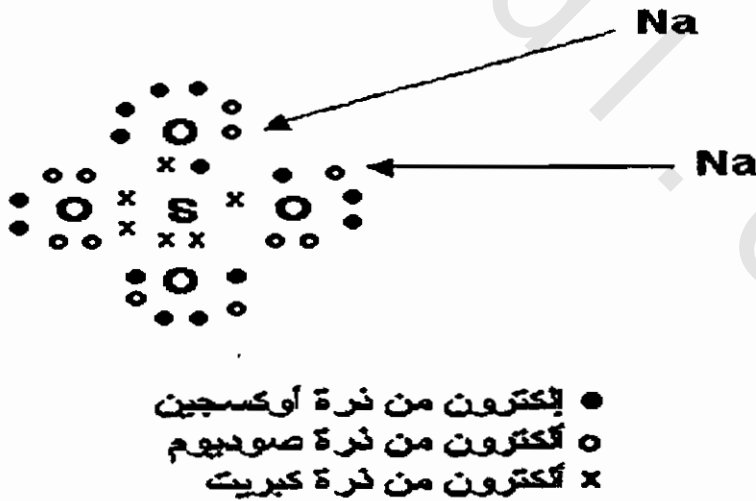
#### 9.4 تعدد الروابط في المادة (Multiple Material's Bonds)

بعد أن عرفنا كيفية ترابط ذرات المادة مع بعضها وبعد أن أوردنا أمثلة مختلفة لكل رابطة ، يجب القول بأن هناك بعض المواد التي يوجد بها أكثر من نوع واحد من الروابط وعلى سبيل المثال شاهدنا كيف أن جزيئات الماء ترتبط مع بعضها بالرابطة الهيدروجينية ، بالإضافة إلى الرابطة التساهمية التي تربط بين ذرات الهيدروجين والأكسجين لتكوين جزيء الماء وكما رأينا أيضا كيف أن النيتروجين السائل هو حصيلة رابطة فان ديرفال ورابطة تساهمية .

وإذا كان المثالان السابقان يوضحان وجود رابطة ابتدائية مع رابطة ثانوية في المادة ، إلا أن هناك حالات أخرى توجد فيها رابطتان ابتدائيتان مع

بعضهما . فمثلا كبريتات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) تتكون عندما تحدث في البداية رابطة تساهمية بين أربعة ذرات أكسجين وذرة كبريت لتكوين الجزيء أو المجموعة الذرية الكبريتات ( $\text{SO}_4$ ) ، كما هو واضح في الشكل (12-4) حيث أن كل من ذرتي الأكسجين والكبريت تحتوي على ستة إلكترونات في محيطها الخارجي .

ومن الشكل (12-4) يتضح بأن المحيط الخارجي لذرتين من ذرات الأكسجين الأربعة يحتوي على ستة إلكترونات فقط ، أي أنه يحتاج إلى إلكترون واحد ليصبح مشبعا بالإلكترونات وهذا الإلكترون يكتسبه من مصدر آخر وهو ذرة الصوديوم ( $\text{Na}$ ) والتي تحتوي غلافها الخارجي على إلكترون واحد . بذلك تصبح تلك الذرة أيون الصوديوم الموجب  $\text{Na}^+$  بينما يصبح جزيء الكبريتات أيون سالب  $\text{SO}_4^{2-}$  لأنه أكتسب إلكترونين من ذرتي الصوديوم . بالتالي يحدث ارتباط أيوني الصوديوم وأيون الكبريتات لتكوين كبريتات الصوديوم كما هو واضح في الشكل (12-4) ، أي أن كبريتات الصوديوم تتكون نتيجة لوجود رابطة أيونية ورابطة تساهمية جنباً إلى جنب .



الشكل (12-4) رابطة كبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

ويمكن عمل مقارنة تقريبية بين الروابط المختلفة بمقارنة قوة وطاقة تلك الروابط . وكفكرة عامة بها بعض الاستثناءات يمكن ترتيب قوة الروابط المختلفة وطاقاتها بصورة تصاعديّة كما يلي :

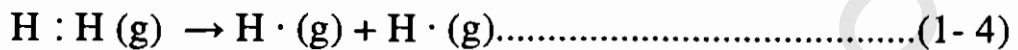
رابطة فان ديرفال - الرابطة التساهمية القطبية - الرابطة الهيدروجينية  
- الرابطة المعدنية - الرابطة التساهمية - الرابطة التساهمية .

إن الترتيب السابق لا يعتمد عليه كثيرا في المقارنة بين أي مادتين ولكنه يعطي فكرة عامة غير دقيقة لقوة الروابط المختلفة . ويمكن معرفة نوع الرابطة عن طريق تحديد طاقة الترابط والتي تقاس من تردد نبذبات الذرات أو بطرق حرارية أو كهربائية .

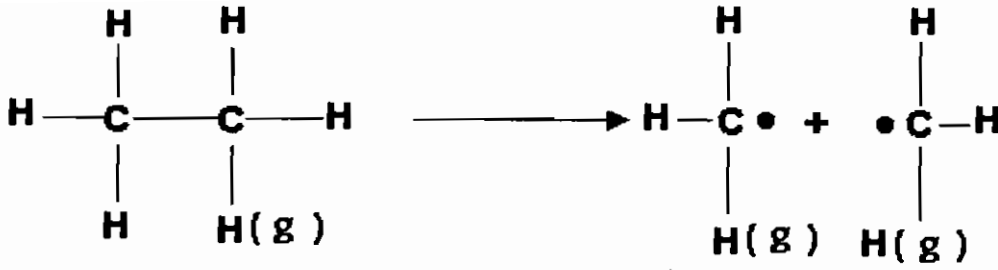
#### 10.4 رتبة الرابطة وبعض خصائصها

(Bond Order and Some Bond Properties)

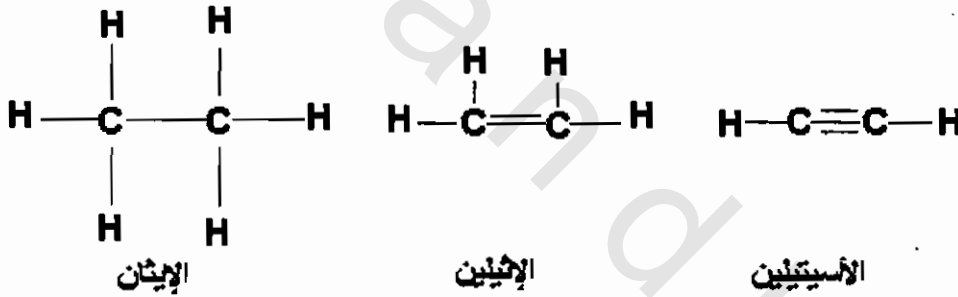
وصفنا في الجزء الأخير خاصيتين للروابط التساهمية ، طول الرابطة وطاقة الرابطة . وكما ذكرنا أن طول الرابطة هو عبارة عن المسافة بين نواتي الذرتين المتصلتين بالرابطة . أما طاقة الرابطة فهي عبارة عن كمية الطاقة اللازمة لكسر الرابطة لتكوين أجزاء متعادلة فبالنسبة لجزيء مكون من ذرتين مثل الهيدروجين ( $H_2$ ) ، يمكن تمثيله كما يلي :



بينما في جزيء الإيثان  $C_2H_6$  ، تمثل طاقة رابطة الكربون - كربون بالطاقة اللازمة لتسبب حدوث التفاعل :



وليس من المستغرب أن نعلم أن قيم أطوال الروابط وطاقتها تختلف بالنسبة للروابط الموجودة بين ذرات مختلفة ، فبعض الروابط قوية وبعضها ضعيفة كما أن بعض الروابط طويل وبعضها قصير . إن أحد العوامل المؤثرة على طول الرابطة وطاقاتها هو كمية الكثافة الإلكترونية بين النوى . والطريقة السهلة للتعبير عن ذلك هي بإعطاء رتبة الرابطة (Bond Order) ، وهي عدد الروابط التساهمية التي توجد بين زوج من الذرات ، وعلى سبيل المثال لنأخذ مثلا الجزيئات التالية :



نلاحظ أن رتبة رابطة الكربون - كربون في الإيثان هي (1) وفي الإيثيلين (2) أما في الأسيتيلين فهي (3) . وطالما أننا نتعامل مع روابط بين نفس العناصر ، فإننا نستطيع أن نربط بين طول الرابطة و طاقة الرابطة وبين رتبة تلك الرابطة . فكلما زادت رتبة الرابطة بين زوج من الذرات تواجدت كثافة إلكترونية إضافية بين النواتين مما يسبب سحبها تجاه بعضهما البعض . لذلك ينقص طول الرابطة كلما ازدادت ربتها . كما أن زيادة رتبة الرابطة تزيد من صعوبة سحب الذرات المرتبطة بها بعيدا عن بعضها . لذلك تزداد طاقة

الرابطة كلما ازدادت رتبتهما . والنتائج التي توضح ذلك مبينة في الجدول (1-4) .

#### جدول (1 - 4)

اختلاف خصائص الرابطة باختلاف رتبتهما

| متوسط التردد<br>التذبذبي (هيرتز) | متوسط طاقة<br>الرابطة (kJ/mole) | متوسط طول<br>الرابطة<br>(بيكو متر) | رتبة<br>الرابطة | نوع<br>الرابطة |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------|----------------|
| $3.0 \times 10^{13}$             | 370                             | 154                                | 1               | C - C          |
| $4.9 \times 10^{13}$             | 699                             | 137                                | 2               | C = C          |
| $6.6 \times 10^{13}$             | 960                             | 120                                | 3               | C $\equiv$ C   |
| $3.2 \times 10^{13}$             | 350                             | 143                                | 1               | C - O          |
| $5.2 \times 10^{13}$             | 750                             | 123                                | 2               | C = O          |
| $3.7 \times 10^{13}$             | 300                             | 147                                | 1               | C - N          |
| $6.8 \times 10^{13}$             | 730                             | 116                                | 3               | C $\equiv$ N   |

الخاصية الأخرى ذات العلاقة برتبة الرابطة هي ما يعرف بالتردد التذبذبي للذرات المتصلة بالرابطة (vibrational frequency) ، فالذرات داخل الجزيء ليست ثابتة ، بل هي في حركة دائمة . ويمكن تحليل هذه الحركة إلى نوعين رئيسيين هما :

(1) تذبذب يتحرك فيه زوج من الإلكترونات في اتجاه وبعيدا عن بعضهما البعض عبر خط يربط بين مركزيهما ، وهذا يشبه كثيرا حركة كرتين متصلتين بخيط كما موضح في الشكل (4-13 . a) .

(2) انثناء تزداد وتنقص خلاله الزاوية بين الذرات الثلاثة الشكل (4-13 . b) . هناك عاملان يؤثران في تردد التذبذب (أي عدد الذبذبات في الثانية) ، أحدهما هو كتل الذرات المرتبطة ببعضها والآخر هو رتبة الرابطة . فبالنسبة لزوج من الذرات كلما ازدادت رتبة الرابطة ، يزداد التردد

التذبذبي . وذلك لأن زيادة الرابطة تزيد من قوة الجذب التي تمسك القوى ببعضها ، مؤدية إلى شد " الخيط " بين الذرتين .

إن عملية قياس الترددات الذبذبية للروابط سهلة تماما هذه الأيام . فهذه الترددات الذبذبية تساوي تقريبا تردد الأشعة تحت الحمراء ، وعندما تشع على جسم ما فإنه يتم امتصاص الأشعة التي لها نفس الترددات الذبذبية للروابط . وبملاحظة أي الترددات تمت إزالتها من طيف الأشعة تحت الحمراء ، يمكن استنتاج هذه الترددات الذبذبية .

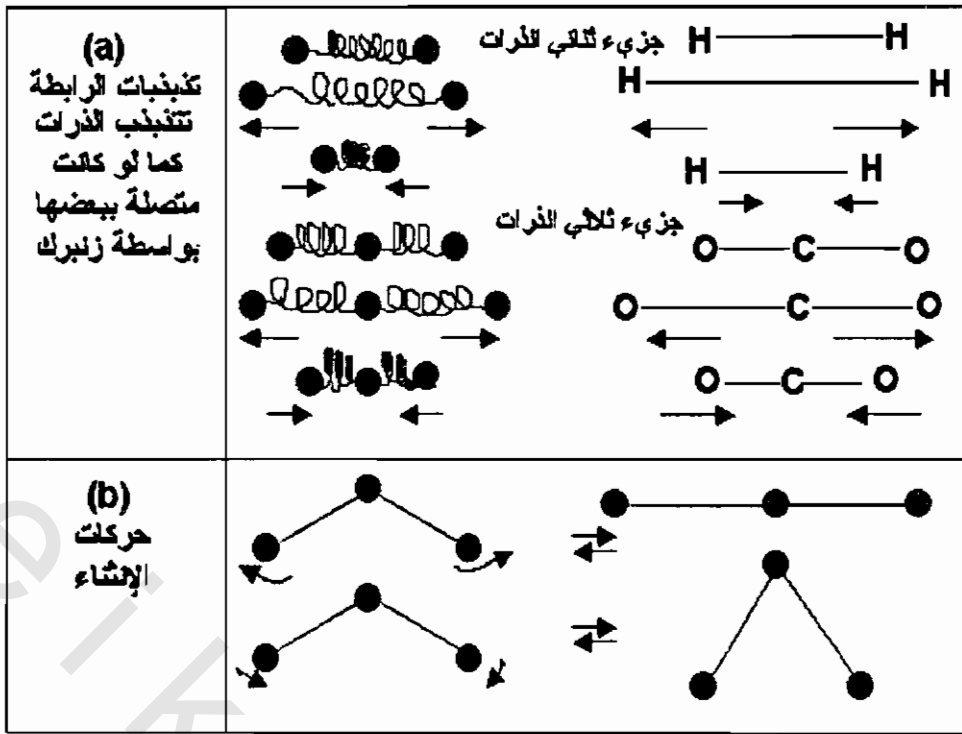
#### 11.4 مسافة الاتزان البينية الذرية

##### (Equilibrium Interatomic Spacing)

ثبت عند فحص المواد بطرق معينة، أن الذرات الموجودة بينها تتباعد عن بعضها بمسافات محددة في نظام دقيق تاركة فراغا بينها . والحقيقة أن الذرات ليست متلاصقة تماما على عكس توقعاتنا ، خاصة بعد أن علمنا أن قوى الترابط الموجودة بين الذرات تحاول جذب بعضها لبعض الآخر . ومن الواضح أنه كلما اقتربت الذرات من بعضها كلما زادت قوى التجاذب هذه ، كما موضح في الشكل (4 - 14) ، الأمر الذي يجعلنا نتوقع أن تلك الذرات في النهاية ملتصقة مع بعضها كما يحدث عند تقريب الطرف الشمالي لمغناطيس من الطرف الجنوبي لمغناطيس آخر . إن قوى التجاذب ( $F_1$ ) بين ذرتين تتناسب عكسيا مع مربع المسافة بينهما (a) .  
أي أن :

$$F_1 \propto a^{-2} \dots\dots\dots(2 - 4)$$





الشكل (13-4) حركة الذرات داخل الجزيئات

أو أن :

$$F_1 = \frac{m(e_1 c_E)(e_2 c_E)}{a^2} = \frac{m e_1 e_2 c_E^2}{a^2} \dots\dots\dots (3-4)$$

حيث أن :

$e_2, e_1$  : هي تكافؤ الذرة الأولى والثانية على التوالي .

$c_E$  : هي قيمة شحنة الإلكترون وتساوي  $1.6 \times 10^{-19}$  كولوم .

$m$  : هو ثابت التناسب وتعتمد قيمته على الوحدات المستخدمة . وعند

استخدام النظام العالمي للوحدات S.I.Units ، فإن قيمة  $m$  تكون

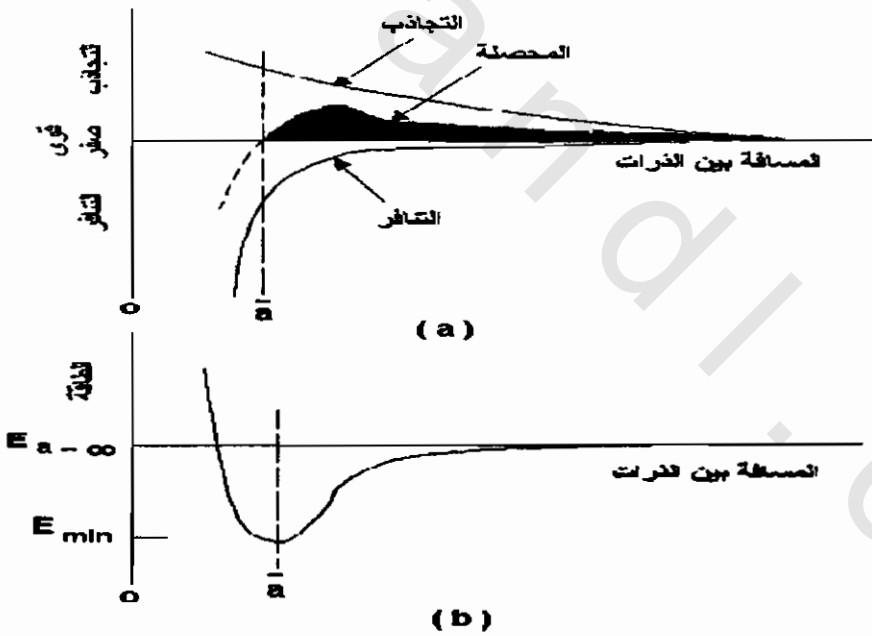
تساوي  $9 \times 10^9$  فولت . متر/كولوم .

أن وجود قوى التجاذب هذه يجعلنا نتساءل عن سبب وجود فراغات بين الذرات وعدم التصاقها ببعض . والحقيقة أن السبب في ذلك راجع لوجود قوى تنافر بين الذرات وبعض هذه القوى مضادة لقوى التجاذب الموجودة فعندما تقترب إحدى الذرات من جاريتها تنتج قوى التنافر هذه من مصدرين أساسيين هما :

- 1- تنافر بين إلكترونات كل من الذرتين .
- 2- تنافر بين بروتونات كل من الذرتين .

وتزداد قوى التنافر هذه كلما صغرت المسافة بين الذرتين كما هو واضح في الشكل (a. 14-4) وترتبط قوى التنافر  $F_2$  مع المسافة بين الذرات (a) بالعلاقة :

$$F_2 = \frac{b n}{a^{(n+1)}} \dots \dots \dots (4 - 4)$$



الشكل (14-4)

- (a) مسافة الاتزان  $\bar{a}o$  أو المسافة التي تتساوى عندها قوى التجاذب والتنافر .
- (b) أقل طاقة تحدث عندما تتساوى المسافة  $a$  مع مسافة الاتزان البينية  $\bar{a}o$  .

حيث أن  $b$  ,  $n$  هي قيم ثابتة ، وتعتبر قيمة  $n$  تساوي 9 تقريبا في حالة الأيونات الصلبة . ويتضح مما سبق أنه عند اقتراب ذرة من أخرى فإنهما تقعان تحت تأثير قوى تجاذب وتنافر في آن واحد . وبمقارنة المعادلات السابقة نجد أن قوى التجاذب هي القوى الغالبة عندما تكون المسافة بين الذرتين كبيرة ، ويبدو ذلك واضحا من منحنى المحصلة في الشكل (4-14a) . وتكون قوى التنافر هي الغالبة في حالة صغر المسافة بين الذرات . وتحاول الذرات أن تتخذ وضع استقرار وائزان معين والذي عنده تصبح محصلة القوى المؤثرة عليها صفرا أي عند :

$$F_1 + F_2 = 0$$

أي عندما تتلاشى محصلة قوى التجاذب والتنافر ، حيث تصبح تلك القوى متساوية . وتسمى المسافة بين الذرات في هذا الموقع بمسافة التوازن البينية الذرية أو تسمى (Equilibrium Interatomic Spacing) وهي المسافة  $\bar{a}_0$  في شكل(4-14) ، وهذه المسافة محددة ومميزة لكل زوج من الذرات أو الأيونات ويمكن قياسها بدقة بواسطة حيود الأشعة السينية (X - ray Diffraction) .

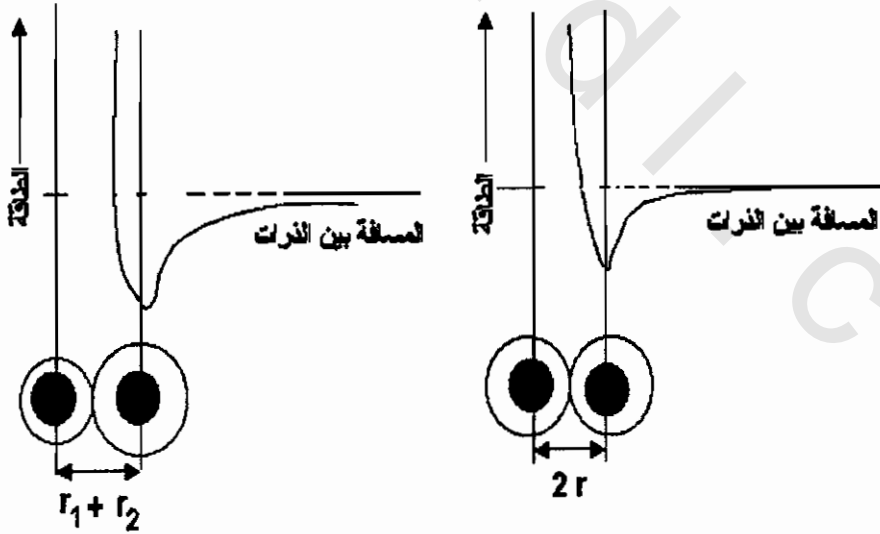
ومن الجدير بالذكر هنا إذا أريد زيادة مسافة الاتزان البينية الذرية فإننا نحتاج إلى قوة شد حتى تتغلب على قوى الجذب التي تظهر عند زيادة المسافة كما أن محاولة تقليل المسافة يحتاج لتسليط قوى ضغط للتغلب على قوى التنافر التي تظهر عند قعر المسافة .

ويمكن حساب طاقة الترابط من حاصل ضرب المحصلة في المسافة وذلك باعتبار أن الطاقة = صفر عندما تكون المسافة البينية الذرية =  $\infty$  وهي مساوية للمساحة المظللة التي تحت منحنى المحصلة في شكل(4-14) . بذلك يتم الحصول على منحنى الطاقة المبين في شكل(4-14b) ، والذي يتضح

منه أن الطاقة تصل إلى أقل قيمة لها عندما تكون المسافة البينية الذرية هي  $\bar{a}_0$ . وتعلل أقل قيمة للطاقة الكثير من الخواص الفيزيائية للمادة مثل معامل التمدد ودرجتي حرارة الانصهار والتبخر وأقصى مقاومة نظرية ومعامل المرونة. فمثلا كلما قلت قيمة الطاقة عند وضع الاتزان البيني الذري كلما زادت درجة حرارة الانصهار.

#### 12.4 نصف قطر الذرة أو الأيون (Atom or Ion Radius)

رغم أن الذرات أو الأيونات لا تتلامس مع بعضها بل توجد بينها فراغات إلا أنه قد أُصطلح على اعتبار مسافة التوازن البينية الذرية بين مركزي ذرتين أو أيونين كمجموع نصفي قطري الذرتين أو الأيونين كما موضح في الشكل (4-15). فمثلاً يبلغ متوسط المسافة بين مركزي ذرتي حديد عند درجة حرارة الغرفة (0.2482) نانو متر، وحيث أن الذرتين متماثلتين في الحديد فإن نصف قطر ذرة الحديد هو (0.1241) نانو متر.



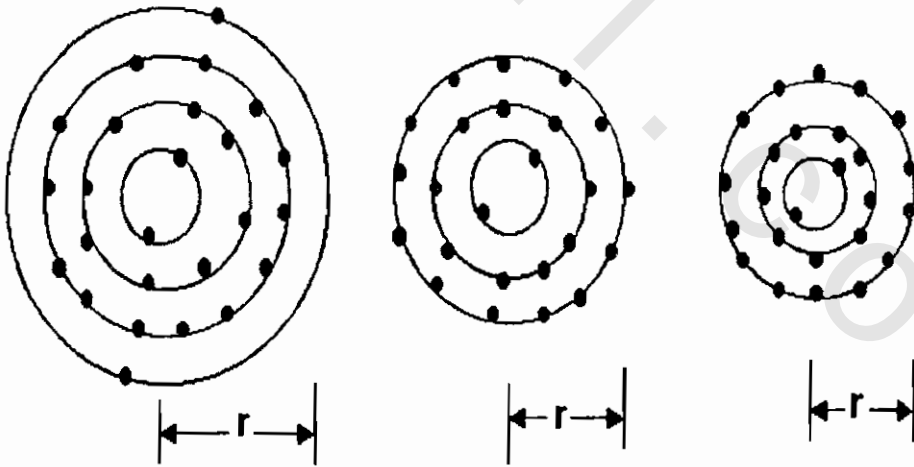
(b) مركب من أيونين مختلفين.

(a) في مادة واحدة.

الشكل (4-15) مسافة التوازن البينية الذرية

إن مسافة التوازن البينية الذرية ليست ثابتة حيث يوجد العديد من العوامل التي تغير من مقدارها كدرجة الحرارة مثلا . فإذا زادت درجة الحرارة أو بمعنى آخر إذا زادت الطاقة عما هي عليه في نقطة الطاقة الدنيا والموضحة في شكل (4-13) تزداد مسافة التوازن البينية الذرية ، وهذا ما يسبب تمدد المعدن عند تسخينه .

كذلك يؤثر تأين الذرة في تلك المسافة ، حيث نجد مثلا أن نصف قطر أيون الحديد  $Fe^{2+}$  هو  $(0.074 \times 10^{-9} \text{ m})$  ، وهو أصغر من نصف قطر ذرة الحديد كما هو واضح في الشكل (4-16) . وقد صغر نصف القطر عند إزالة إلكترونين نتيجة لزيادة انجذاب 24 الإلكترون الباقية أكثر نحو النواة التي ما زالت تحتوي على 26 بروتون . ويقال نصف القطر أكثر إذا أزيل إلكترون ثالث من الذرة لنحصل على أيون الحديد  $Fe^{3+}$  والذي يصل نصف قطره إلى  $0.064 \times 10^{-9} \text{ m}$  . أي نصف القيمة التي لذرة الحديد تقريبا . وكما أن حجم الأيون الموجب يقل عن حجم الذرة فإن حجم الأيون السالب يزيد عن حجم الذرة نظرا لإضافة إلكترونات إلى المحيط الخارجي .



(a) ذرة حديد

(b) أيون حديدوز  $Fe^{2+}$

(c) أيون حديديك  $Fe^{3+}$

الشكل (4-16) حجم الأيونات والذرات

والعامل الثالث الذي يؤثر في حجم الذرة هو عدد الذرات الملامسة للذرة .  
 فمثلا نصف قطر ذرة الحديد هو  $(0.1241 \times 10^{-9} \text{ m})$  عندما تكون متلامسة  
 مع ثمانية ذرات مجاورة لها وهو الترتيب المعتاد للحديد في درجة حرارة  
 الغرفة . أما إذا رتبت الذرات المجاورة بحيث تصبح الذرة ملامسة لأثني  
 عشر ذرة فإن نصف قطر كل ذرة سوف يزداد إلى  $(0.137 \times 10^{-9} \text{ m})$  ،  
 لأنه في حالة تلامس عدد كبير من الذرات يكون هناك تنافر أكثر للإلكترونات  
 من الذرات المجاورة وبالتالي تزداد مسافة الاتزان البينية الذرية .

وعندما نتحدث عن حجم الذرة في مادة ما فإننا عادة لا نقصد المواد التي  
 ترتبط ذراتها بالرابعة التساهمية ، لأنها غالبا ما تكون أبعد عن الشكل  
 الكروي إلا أنه يمكن المقارنة بين مسافات الاتزان البينية الذرية . فمثلا نجد  
 أن جزيء الإيثان الذي ترتبط ذرتي الكربون فيه برابطة تساهمية  
 C-C ، تبعد فيه النواتين بمسافة مقدارها  $(0.154 \times 10^{-9} \text{ m})$  ، بالمقارنة مع  
 $(0.13 \times 10^{-9} \text{ m})$  في حالة C=C ، و  $(0.12 \times 10^{-9} \text{ m})$  في حالة رابطة C≡C  
 وهذا التغير أمر متوقع حيث أن طاقة الترابط تكون أكبر كلما تعددت  
 الروابط .

#### مثال (4-4)

إذا كانت مسافة التوازن البينية الذرية لجزي أكسيد المغنيسيوم MgO هي  
 $0.21 \times 10^{-9} \text{ m}$  ، أحسب قوة التجاذب والتنافر الناتجة من هذا الترابط .

**الحل :**

ترتبط ذرة الأوكسجين بذرة المغنيسيوم برابطة أيونية وذلك بتكوين أيون  
 أوكسجين سالب  $O^{2-}$  وأيون مغنيسيوم موجب  $Mg^{2+}$  وبالتعويض في المعادلة  
 رقم (2-4) بالقيم نجد أن :

$e_1 = 2 -$  للأوكسجين ، و  $e_2 = + 2$  للمغنيسيوم ، و  $a = 0.21 \times 10^{-9} \text{ m}$  وبما أن  $c_E = 0.16 \times 10^{-18} \text{ كولوم}$  ، و  $m = 9 \times 10^9 \text{ فولت.متر/كولوم}$  نحصل على :

$$F_1 = \frac{m(e_1 c_E)(e_2 c_E)}{a^2} = \frac{(9 \times 10^9)(2 \times 1.6 \times 10^{-18})(2 \times 1.6 \times 10^{-18})}{(0.21 \times 10^{-9})^2}$$

$$\therefore F_1 = 20.8 \times 10^{-9} \text{ Joule/m}$$

أي أن قوة التجاذب هي  $20.8 \times 10^{-9} \text{ J/m}$  . إن قوة التنافر  $F_2$  تكون مساوية لقوة التجاذب عند مسافة التوازن الذرية ومعاكسة لها في الاتجاه أي أن قوة التنافر تساوي  $-20.8 \times 10^{-9} \text{ J/m}$  .

مثال (4-5)

أحسب طاقة الترابط الأيوني لجزيء  $\text{MgO}$  إذا كانت معادلة الطاقة تكتب بالشكل التالي :

$$E = \left( \frac{e_1 e_2 c_E^2}{a} \right) \div \left( \frac{b}{a^n} \right)$$

مستخدماً البيانات المعطاة في المثال السابق ومعتبراً أن  $n = 9$  و  $b = 0.4 \times 10^{-105} \text{ J/m}^9$  .

الحل:

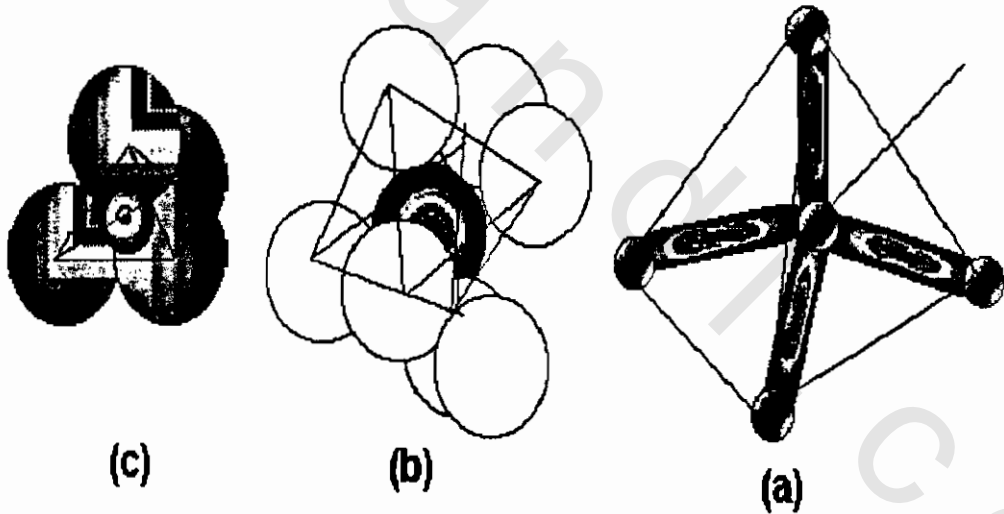
$$E = \frac{(9 \times 10^9)(-4)(1.6 \times 10^{-19})^2}{0.21 \times 10^{-9}} \div \frac{0.4 \times 10^{-105}}{(0.21 \times 10^{-9})^9} = -3.9 \times 10^{-18} \text{ joule}$$

أي أن :

طاقة الترابط الأيوني لجزيء  $\text{MgO}$  تساوي  $(-3.9 \times 10^{-18} \text{ J})$  .

### 13.4 عدد التنسيق (Coordination Number)

لقد تركز عرضنا السابق في أغلب الأحيان على اتحاد ذرتين فقط مع بعضهما ، إلا أن الذرات في المواد المختلفة توجد على هيئة مجموعات في كل منها أكثر من ذرتين لذلك يجب إلقاء الضوء على هذه المجموعات . عند تناول هذا الموضوع بصورة مفصلة ، حيث يتحتم علينا عرض ما يسمى بعدد التنسيق أو العدد التنسيقى ، وهو عدد الذرات الأكثر تجاورا لذرة معينة فبالنسبة للميثان يكون عدد التنسيق لذرة الكربون هو 4 بينما هو 1 لذرة الهيدروجين كما يوضح الشكل (4-17.a) ، كذلك يتضح من نفس الشكل (b) و (c) أن عدد التنسيق لأيون  $Mg^{2+}$  المتحد مع  $O^{2-}$  هو 6 بينما لأيون السليكون  $Si^{4+}$  والمتحد مع  $O^{2-}$  هو 4 .



- (a) ذرة كربون محاطة بأربعة ذرات هيدروجين  
(b) أيون مغنيسيوم محاط بستة أيونات أكسجين  
(c) أيون سليكون محاط بأربع أيونات أكسجين

الشكل (4-17) عدد التنسيق



ويتحكم عاملان مهمان في تحديد عدد التنسيق هما التكافؤ التساهمي (Covalency) والترتيب الهندسي . إن التكافؤ التساهمي هو عدد الروابط المشتركة التي ترتبط بها الذرة والذي يعتمد على عدد إلكترونات التكافؤ ، فنجد مثلا أن الهاليدات والتي تقع في المجموعة السابعة من الجدول الدوري تكون رابطة واحدة فقط وبالتالي فإن عددها التنسيقي هو واحد عندما ترتبط برابطة تساهمية . أما عناصر المجموعة السادسة فترتبط في الجزيء برابطتين وبالتالي فإن أقصى عدد تنسيقي لها هو 2 . أما عناصر المجموعتين الثالثة والرابعة فإن أقصى عدد تنسيقي لهما هو 3 و 4 على التوالي .

أما العامل الثاني الذي يتحدد بموجبه عدد التنسيق فهو عامل هندسي ، ألا وهو مدى إمكانية الفراغ المحيط بالذرة لاستيعاب أكبر عدد من الذرات المجاورة . وحيث أن المادة تصبح أكثر استقرارا كلما تقاربت أيوناتها المختلفة الشحنة من بعضها ، لذلك فإن المركب الأيوني يتميز بعدد تنسيقي كبير ، أي أن عدد الأيونات المجاورة يكون أكبر ما يمكن بالقدر الذي لا يسبب نشوء قوى تنافر قوية بين الأيونات المتشابهة الشحنة . ويتضح ذلك في الشكل (b.17-4) بالنسبة لأيون المغنيسيوم  $Mg^{2+}$  والمحاط بأيونات الأوكسجين  $O^{2-}$  .

يلاحظ أن نصف قطر أيون المغنيسيوم ( $r = 0.066 \times 10^{-9} \text{ m}$ ) ، وهو كبير بالقدر الذي يسمح لستة أيونات من الأوكسجين ( $r_2 = 0.14 \times 10^{-9} \text{ m}$ ) ، بأن تحيط بها دون أن تتداخل تلك الأيونات مع بعضها . وقد أمكن ذلك من الوصول إلى معرفة أقل نسبة لأنصاف الأقطار  $\frac{r_1}{r_2}$  والتي تسمح بوجود أيونات مجاورة دون حدوث تداخل وهي 0.414 والجدول (2-4) يبين تلك النسبة لأعداد تنسيق مختلفة ، غالبا ما يكون عدد

التسويق للمركبات الأيونية هو 6 إلا أنه قد يتحكم الفراغ حول الأيون في عدد التسويق كما هو واضح في المثال المبين في الشكل (4-17.c) .

بالنسبة للسليكون الموجود في جزيء السليكا ( $\text{SiO}_2$ ) فإن عدده التسويقي هو 4 وليس 6 لأن أيون السليكون  $\text{Si}^{4+}$  صغير جدا بالقدر الذي لا يسمح بوجود ستة أيونات أكسجين حوله . ويتضح هذا من مقارنة  $\frac{r_1}{r_2}$  مع  $\frac{Si}{D}$  التي تصل إلى حوالي 0.3 ، بالمقارنة مع القيم الموجودة في الجدول (4-2) .

كذلك هناك عامل آخر يدعم كون عدد التسويق للسليكون مع الأوكسجين هو 4 ألا وهو وجود رابطة تساهمية بين الذرتين بخلاف الرابطة الأيونية . وحيث أن أقصى عدد من الروابط المشتركة يمكن أن ترتبط به ذرة السليكون هو 4 لذلك فإن أسباب أن يكون عدد التسويق للسليكون 4 هي قوية وأكيدة نظرا لوجود الرابطة التساهمية بالإضافة إلى وجود عامل الحيز المتاح أيضا .

جدول (4 - 2)

| ملاحظات  | قيمة $\frac{r_1}{r_2}$ | قيمة عدد التسويق |
|--|------------------------|------------------|
| $r_1$ = نصف قطر الذرة الصغيرة .<br>$r_2$ = نصف قطر الذرة الكبيرة . | 0.155                  | 3                |
|  | 0.265                  | 4                |
|  | 0.414                  | 6                |
|  | 0.732                  | 8                |
|  | 1                      | 12               |

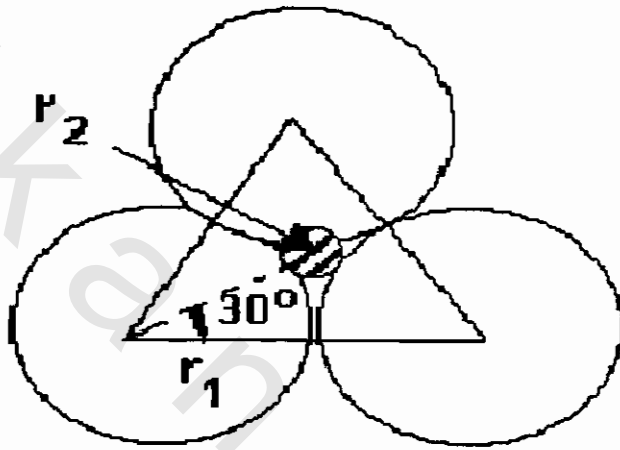
مثال (4-6)

أثبت أن  $\frac{r_1}{r_2}$  لعدد تنسيق = 3 هو 0.155 .

الحل :

إن أقل نسبة لـ  $\frac{r_1}{r_2}$  والتي تسمح بوجود عدد تنسيقي = 3 يوضحها

الرسم الهندسي المبين في الشكل (4-18) .



الشكل (4-18) رسم تخطيطي يوضح عدد التنسيق يساوي (3)

من الرسم نستنتج أن :

$$\cos 30^\circ = \frac{r_2}{r_1 + r_2} = 0.866$$

$$\therefore \frac{r_1}{r_2} = 0.155$$

## 15.4 الأكسدة والاختزال (Oxidation and Reduction)

لقد ذكرنا سابقا أن أحد المتطلبات لمادة تستعمل عند درجات الحرارة العالية في ريشة التوربين مثلا أو أنبوب المسخن العالي الحرارة هو مقاومته التفاعل مع تلك الغازات أو المواد عند درجات الحرارة العالية وخاصة مقاومته للتأكسد . فريشة التوربين تتأكسد عند الاستعمال ، وتتفاعل مع كبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) وثنائي أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) وغيرها من نواتج الاحتراق . ومن الواضح أن الإفراط في مثل هذه التفاعلات أمر غير مرغوب فيه ، فأى المواد تقاوم الأكسدة بشكل أفضل ، وكيف يمكن تحسين مقاومة المادة ضد أي تفاعل مع الغاز .

إن جو الأرض عموما مؤكسد ومن الممكن الحصول على فكرة لمقاومة التأكسد باستعمال الأرض كمختبر ، وينظر إلى المواد أيها يدوم أحسن في جوها . فنحن نرى الخزفيات مثلا حولنا في كل مكان ، فقشرة الأرض مكونة كليا تقريبا من الأكاسيد والسليكات والألومينات ومركبات أخرى للأوكسجين هي أصلا أكاسيد فهي مستقرة تماما ، كما أن الهاليدات القلوية مثل  $NaCl$  ,  $KCl$  ,  $NaBr$  هي الأخرى مستقرة أيضا ، فكلها موجودة بشكل واسع في الطبيعة وعلى النقيض من ذلك فإن المعادن النقية ليست مستقرة .

إن الذهب فقط يوجد بشكل نقي في الظروف الطبيعية فهو مقاوم تماما للتأكسد في جميع درجات الحرارة ، وكل المعادن الأخرى المذكورة سابقا سوف تتأكسد عند تعرضها للهواء ، والبوليمرات هي الأخرى ليست مستقرة وأغلبها سوف تحترق إذا اشتعلت ، أي أنها تتأكسد بسهولة . أما الفحم والنقط (المواد الخام للبوليمرات) فهما وإن كانا موجودين في الطبيعة ولكن وجودهما كان فقط بسبب حوادث جيولوجية حجزتهما كليا عن التلامس مع الهواء ، وقلة من البوليمرات من بينها  $PTFE$  " وهو بوليمر يعتمد في تكوينه

على ثاني فلوريد الكربون  $CF_2$  " تكون مستقرة لحد أنها تبقى عند درجات حرارة عالية ولفترات طويلة ولكنها من المواد المستتثة والمركبات ذات الأساس البوليمري (Polymer - based Composites) ، لها نفس الاعتبارات ، فالخشب مثلا لم يشار إليه كمادة مقاومة للتأكسد عند درجات الحرارة العالية . كيف يمكن تصنيف مقاومة المواد للتأكسد بطريقة أكثر دقة ، وإذا تمكنا من فعل ذلك ما هي الأسس والقواعد التي يتم بموجبها التصنيف . للإجابة على هذه الأسئلة يتوجب علينا التطرق إلى مفاهيم التأكسد والاختزال وأعداد التأكسد .

#### 1.14.4 التأكسد والاختزال (Oxidation & Reduction)

تعد الأكسدة والاختزال من أهم التفاعلات الكيميائية الأساسية ، شأنها في ذلك شأن تفاعلات الأحماض والقواعد والتي تعتبر أساس الكثير من العمليات الصناعية . من أهم التطبيقات المفيدة لتفاعلات الأكسدة والاختزال هي الحصول على الطاقة في صورها المختلفة فعملية التمثيل الضوئي (Photosynthesis) ، والتي تختزن عن طريقها الطاقة الشمسية في أوراق النباتات الخضراء ، إنما هي في الأساس عملية أكسدة واختزال . كما أن الطاقة الكهربائية التي نحصل عليها من بطارية جافة أو مركب رصاصي مثلا إنما هي ناتج تفاعل أكسدة واختزال يتم فيه تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية .

#### 2.14.4 تفاعلات الأكسدة والاختزال بالمفهوم التقليدي وفي ضوء النظرية الإلكترونية الحديثة

عرّفت الأكسدة في المفهوم التقليدي بأنها اتحاد أو تفاعل المادة مع الأوكسجين لتكوين أكسيد المادة . ونعني بالمادة هنا عنصرا أو مركبا . كما عرّفت الأكسدة أيضا بأنها فقد المادة للهيدروجين ومن الأمثلة على ذلك :

(a) تكون ثاني أكسيد الكربون عند حرق الكربون في الهواء بموجب التفاعل :



(b) يفقد الكحول الأيثلي هيدروجين ويتحول إلى أسيتالدهيد عند إمرار بخاره على نحاس ساخن :



من ناحية أخرى يعرف الاختزال في المفهوم التقليدي بأنه اتحاد أو تفاعل المادة مع الهيدروجين أو فقدها للأوكسجين ومثال ذلك :

(a) الحصول على فلز النحاس عند إمرار غاز الهيدروجين على أكسيد النحاس (II) الأسود الساخن :



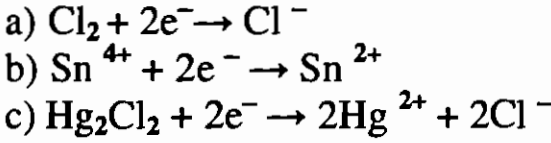
(b) تكون هيدريد الكالسيوم عند اتحاد الكالسيوم مع الهيدروجين :



يتبين من ذلك أن المفهوم التقليدي يقصر الأكسدة والاختزال على العمليات الكيميائية التي يكتسب أو يفقد فيها أوكسجين أو هيدروجين . ولكن بعد اكتشاف التركيب الذري وفي ضوء النظرية الإلكترونية تم تعريف الأكسدة حديثا بأنها أي تفاعل تفقد فيه الذرة أو الأيون أو المجموعة الذرية إلكترونات واحدا أو أكثر كما توضحه مثال :

- a)  $Na \rightarrow Na^+ + e^-$
- b)  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$
- c)  $H_2S \rightarrow S^{2-} + 2H^+ + 2e^-$

وكذلك يعرف الاختزال حديثا بأنه أي عملية تكتسب فيها الذرة أو الأيون أو المجموعة الذرية إلكترونات واحدا أو أكثر كما في الأمثلة التالية :



وهكذا نرى أن عمليات الأكسدة والاختزال في المفهوم الحديث للذرة هي انتقال الإلكترونات أي أن :

الأكسدة : عملية فقد الإلكترونات ، الاختزال : عملية اكتساب للإلكترونات .

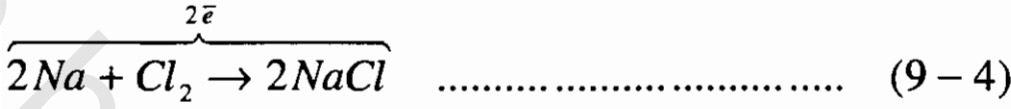
والتعريف الحديث للأكسدة والاختزال هو تعريف عام وشامل أمكن على أساسه تصنيف الكثير من التفاعلات كتفاعلات أكسدة واختزال . رغم أنه لا ينطبق عليها التعريف القديم للأكسدة والاختزال . ومثال على ذلك تفاعل الصوديوم مع الكلور طبقا للمعادلة التالية :



ومما تجد الإشارة إليه إلى أن الأكسدة والاختزال هما عمليتان متلازمتان أنيتان ، ولا بد من أن يصاحب فقد مادة للإلكترونات اكتساب مادة أخرى لهذه الإلكترونات . ففي التفاعل السابق مثلا لا يمكن لفلز الصوديوم أن يتأكسد إلى أيون الصوديوم إلا في وجود غاز الكلور الذي يختزل بدوره إلى أيون الكلوريد .

#### 15.4 العوامل المؤكسدة والمختزلة (Oxidants and Reducers)

من المصطلحات الشائعة المرتبطة بالأكسدة والاختزال مصطلحا العامل المؤكسد والمختزل ، ولفهم المقصود بذلك لنتأمل معادلة تفاعل الصوديوم مع الكلور :

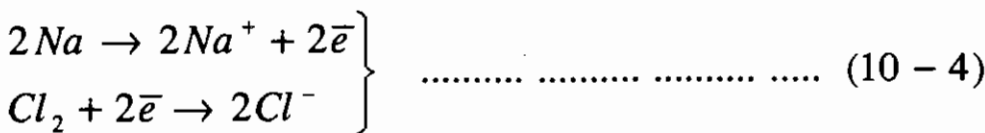


أول ما نلاحظ في هذه المعادلة هو خلوها من أي إلكترونات حرة ، ويعني هذا أن عدد الإلكترونات المفقودة بعملية الأكسدة يساوي تماما عدد الإلكترونات المكتسبة بعملية الاختزال . بالنظر إلى المعادلة يمكننا القول بأن الكلور هو الذي سبب أكسدة الصوديوم باكتسابه للإلكترونات المنفصلة عن الصوديوم ، في نفس الوقت الذي اختزل فيه الكلور نفسه بانتقال الإلكترونات إليه.ومن جهة أخرى يمكننا القول بأن الصوديوم سبب اختزال الكلور بإعطائه الإلكترونات التي نتجت عن تأكسده هو نفسه . وعليه يمكن تعريف العامل المؤكسد والمختزل بالشكل التالي :

العامل المؤكسد : هو المادة التي تكتسب الإلكترونات لتؤكسد غيرها من المواد الأخرى وتختزل نفسها .

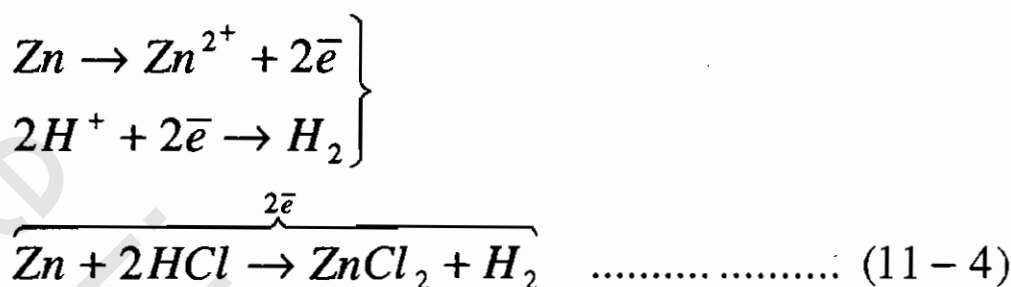
العامل المختزل : هو المادة التي تفقد الإلكترونات لتختزل غيرها من المواد الأخرى وتؤكسد نفسها .

وبناءً على ذلك يمكن كتابة التفاعلات المذكورة في المعادلة (9-4) بالشكل التالي :





وعلى هذا الأساس فإن الصوديوم هو الذي سيفقد الإلكترونات ويصبح المادة المختزلة والعملية هي عملية أكسدة أما الكلور فهو الذي سيكتسب الإلكترونات التي فقدت من الصوديوم ويصبح هو العامل المؤكسد. وكمثال آخر: لناخذ تفاعل الخارصين مع حمض الهيدروكلوريك المخفف طبقا للمعادلة المتزنة التالية :



نلاحظ في هذا التفاعل أن الخارصين اختزل حمض الهيدروكلوريك بمنحه الإلكترونات التي تولدت عن تأكسده بنفسه ، فالخارصين هو الذي سبب اختزال الحامض ، إذن الخارصين هو عامل مختزل . من ناحية أخرى سوف نجد أن حامض الهيدروكلوريك (HCl) سبب أكسدة الخارصين بأخذه الإلكترونات الناتجة عن تأكسده في الوقت الذي اختزل الحامض نفسه بتقبله لهذه الإلكترونات ولذلك يعتبر حامض الهيدروكلوريك هو العامل المؤكسد .

من أمثلة العوامل المؤكسدة النموذجية نذكر :

برمنجنات البوتاسيوم  $\text{KMnO}_4$  ، وثاني كرومات البوتاسيوم  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ،  
حامض النتريك  $\text{HNO}_3$  ، فوق أكسيد الهيدروجين أو بيروكسيد  
الهيدروجين  $\text{H}_2\text{O}_2$  ، الهالوجينات مثل الكلور  $\text{Cl}_2$  والبروم  $\text{Br}_2$  .

ومن أمثلة العوامل المختزلة الشائعة نذكر :

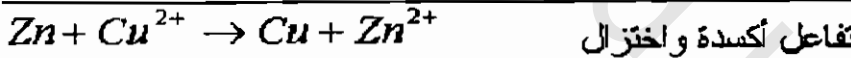
كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  ، حامض الكبريتوز  $H_2SO_3$  ، الهيدروجين  $H_2$  ،  
كلوريد القصدير  $SnCl_2$  ، حامض الهيدروبيوريك  $HI$  والفلزات مثل  
الخاصين  $Zn$  .

ومن أمثلة بعض تفاعلات الأكسدة والاختزال ما يلي :

(a) إذلال الخاصين محل النحاس في محلول كبريتات النحاس :

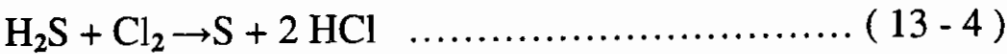


ويفسر هذا التفاعل وفق مفهوم الأكسدة والاختزال كما يلي :

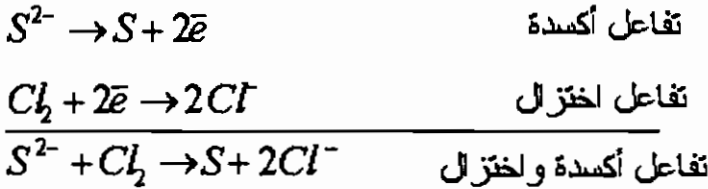
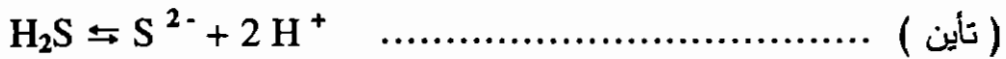


أي أن الخاصين يختزل أيونات النحاس إلى نحاس  
(من درجة تآكسد + 2 إلى صفر) ويتأكسد الخاصين إلى أيونات  
خاصين (من صفر إلى + 2) .

(b) اختزال الهالوجينات بغاز كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  :



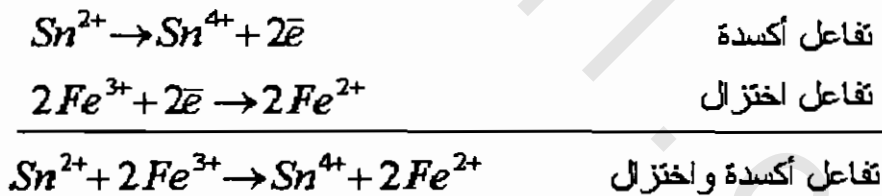
ويفسر هذا التفاعل بالشكل التالي :



(c) تفاعل كلوريد الحديدك مع كلوريد القصديروز :  
 يختزل كلوريد القصديروز كلوريد الحديدك إلى كلوريد حديدوز ويتأكسد  
 هو إلى كلوريد القصديريك كما يأتي :

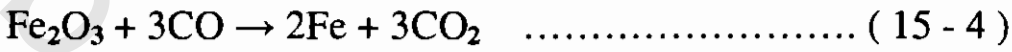


ويفسر هذا التفاعل على أساس الأكسدة والاختزال بالشكل التالي :

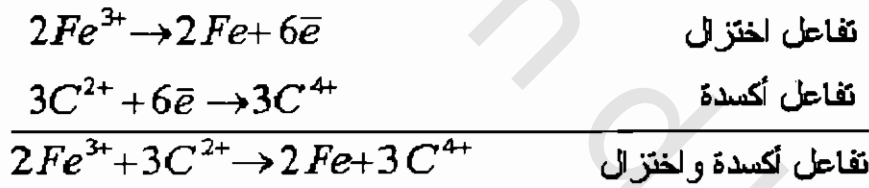


أي يتأكسد أيون القصديروز إلى أيون القصديريك  
 (درجة التأكسد +2 تصبح +4) ، بينما يختزل أيون الحديدك إلى أيون  
 الحديدوز (درجة التأكسد +3 أصبحت +2) .

(d) من أهم خامات الحديد أكسيده المسمى (الهيماتيت  $Fe_2O_3$ ) . ولكي يستخلص الحديد منها يتم حرقها مع أول أكسيد الكربون في أفران عالية الحرارة تعرف بالأفران اللاقحة ، فيحدث تفاعل بين جزيء واحد من أكسيد الحديد وثلاثة جزيئات من أول أكسيد الكربون حيث يفقد أكسيد الحديد أيونات الأوكسجين الثلاثة لصالح أول أكسيد الكربون فينتج الحديد وثاني أكسيد الكربون كما توضح المعادلة :

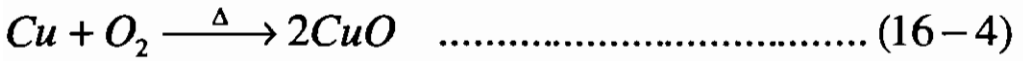


وهذا مثال واضح للاختزال حسب التعريف القديم، حيث يفقد أكسيد الحديد الأوكسجين ليتحول إلى فلز الحديد، ولتفسير هذا التفاعل حسب المفهوم الحديث لعملية الأكسدة والاختزال يمكن ملاحظة ما يلي :



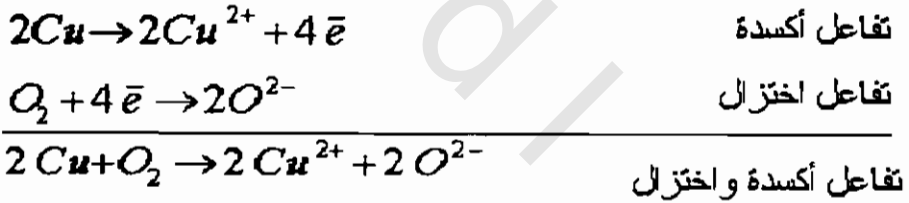
وتفسير هذا التفاعل أن أيون الحديدك اختزل إلى حديد ويحتاج لهذا الاختزال إلى ستة إلكترونات حسب المعادلات أعلاه ، أما الكربون فقد عانى عملية فقد للإلكترون حتى يتأكسد إلى ثاني أكسيد الكربون ، حيث يفقد إلكترونين من كل ذرة كربون وبوجود ثلاثة جزيئات من أول أكسيد الكربون يصبح عدد الإلكترونات المفقودة هو ستة إلكترونات ، وعلى هذا الأساس فإن الكربون هو العامل المختزل والعملية التي تعرض لها هي عملية أكسدة ، أما الحديد هنا فهو العامل المؤكسد والعملية التي عانى منها هي الاختزال .

(e) اتحاد النحاس مع الأوكسجين :



إذا سخنت قطعة من النحاس في جو من الأوكسجين أو من الهواء الجوي إلى درجة حرارة عالية فإنها تتغطي بطبقة سوداء هي أكسيد النحاس ، وهذه عملية أكسدة واضحة حسب التعريف التقليدي فماذا عن التعريف الحديث .

توضح لنا معادلة التفاعل أن ذرتين متعادلتين من النحاس تتفاعلان مع جزيء من الأوكسجين لإنتاج جزيئين من أكسيد النحاس ، حيث تتحول كل ذرات النحاس إلى أيون النحاس ذي شحنتين موجبتين ( $2Cu^{2+}$ ) ولا يحدث ذلك بفقد إلكترونات وتتحول ذرتي الأوكسجين (جزيء الأوكسجين) إلى أيونين سالبتي الشحنتات .



(f) اتحاد النحاس بالكبريت :

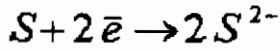
يتحد النحاس بالكبريت بطريقة مشابهة لاتحاده مع الأوكسجين ويتكون كبريتيد النحاس كما في المعادلة :



إن التفاعل أعلاه يفسر كما يلي :



تفاعل أكسدة



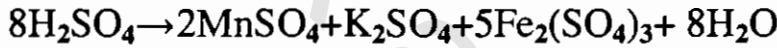
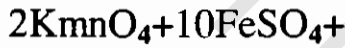
تفاعل اختزال



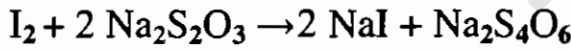
تفاعل أكسدة واختزال

ومن الأمثلة الأخرى على تفاعلات الأكسدة والاختزال هي :

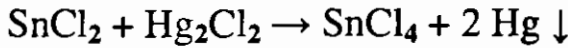
(g) تفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع كبريتات الحديدوز بوجود وسط حمضي :



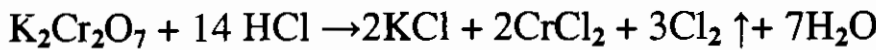
(h) تفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع اليود :



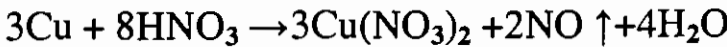
(i) تفاعل زيادة من كلوريد القصديروز (II) مع كلوريد الزئبقوز (I) :



(j) تفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم مع حامض الهيدروكلوريك :



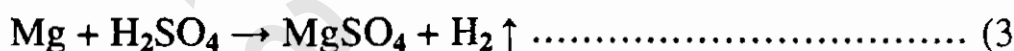
(k) تفاعل النحاس مع حامض النتريك :



ولفهم هذا الموضوع نترك للطالب في كل فروع الأمثلة السابقة  
( k - j - I - h - g ) كتابة التفاعلات في ضوء المعنى الحديث للأكسدة  
والاختزال ، وتعين العامل المؤكسد والمختزل لكل تفاعل . وللمساعدة على  
فهم وحل مثل تلك المسائل نقدم المثال التالي :

#### مثال (7-4)

أكتب التفاعلات الآتية في ضوء المفهوم الحديث للأكسدة والاختزال وحدد  
العامل المختزل والعامل المؤكسد لكل تفاعل .



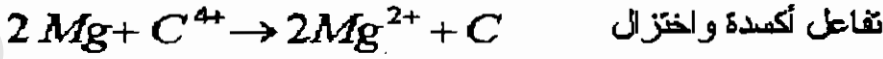
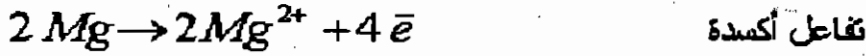
الحل :

(1) يمكن كتابة التفاعل الأول في ضوء مفهوم الأكسدة والاختزال الحديث  
كما يلي :



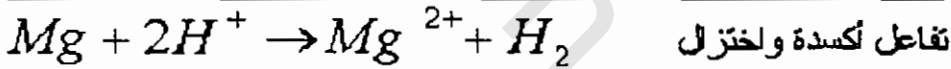
من التفاعل أعلاه يتبين أن الحديد يعاني من عملية اختزال أي أن درجة  
تأكسده قد قلت ، ولذلك فهو عامل مؤكسد أما الكربون فإنه يعاني عملية أكسدة  
أي زيادة في درجة التأكسد ولذلك فهو عامل مختزل . إذن أكسيد الحديد  
عامل مؤكسد وأول أكسيد الكربون هو العامل المختزل .

(2) يكتب التفاعل الثاني بالشكل التالي :



من التفاعل أعلاه يتبين بأن المغنيسيوم هو العامل المختزل وثاني أكسيد الكربون هو العامل المؤكسد .

(3) في ضوء المفهوم الحديث للأكسدة والاختزال يكتب التفاعل كالتالي :



وبموجب ما ذكر أعلاه فإن المغنيسيوم هو العامل المختزل وحامض الكبريتيك هو العامل المؤكسد .

ويعرف عدد التأكسد (Oxidation Number) بأنه الشحنة التي يفترض أن تحملها ذرة في مركب ما باعتبار أن زوج الإلكترونات في كل رابطة يخص الذرة الأعلى بسالبية كهربائية . ويستعمل أحيانا مصطلح حالة التأكسد بنفس معنى عدد التأكسد . ويمكن اعتبار أن عدد التأكسد يمثل عدد الشحنة الظاهرة التي تحملها ذرة ما في مركب على افتراض أن هذا المركب أيوني . ويتم تعيين عدد التأكسد بمراعاة القواعد التالية :



1- عدد تأكسد أي عنصر في حالته الطبيعية (العنصرية) يساوي صفر بغض النظر عن تركيب جزيء العنصر مثل  $Ag$  ,  $Ne$  ,  $Cl_2$  ,  $P_4$  ,  $S_8$  .

2- مجموع أعداد تأكسد ذرات أي مركب متعادل كهربائياً يساوي صفراً ، ومن أمثلة هذه المركبات ما يلي :  
 $H_2SO_4$  ,  $NaCl$  ,  $P_2O_5$  ,  $SO_3$

3- إن عدد تأكسد أيون أحادي الذرة يساوي الشحنة التي يحملها الأيون ، فمثلاً عدد تأكسد الأيون ( $Na^+$  هو +1) و ( $Cu^{2+}$  هو +2) و ( $Al^{3+}$  هو +3) وأعداد تأكسد كل من الأيونات ( $S^{2-}$  ,  $Cl^-$ ) هي (-1 و -2) على التوالي . أما بالنسبة لشحنة الأيون عديد الذرات أو المجموعة الذرية مثل ( $NH_4^+$  ,  $NO_3^-$  ,  $SO_4^{2-}$ ) ، فإن شحنة الأيون سوف تساوي صافي مجموع أعداد تأكسد ذرات هذا الأيون .

4- للفلور F في جميع مركباته دائماً عدد تأكسد يساوي -1 .

5- للهيدروجين H في معظم مركباته عدد تأكسد يساوي +1 مثلما هو الحال في المركبات  $HCl$  ,  $HNO_3$  ,  $NH_3$  . أما في الهيدريدات مثل  $NaH$  ,  $LiAlH_4$  ، فإن عدد التأكسد للهيدروجين يساوي -1 .

6- للأوكسجين O في أغلب مركباته عدد تأكسد -2 مثل  $Na_2O_2$  ,  $H_2O_2$  ,  $CO_2$  ,  $H_2O$  ,  $KMnO_4$  أما في مركبات فوق الأكاسيد مثل  $H_2O_2$  ,  $Na_2O_2$  يكون عدد تأكسده -1 .

7- لعناصر المجموعة IA بالجدول الدوري (القلويات) في كل مركباتها دائماً عدد تأكسد +1 .

8- لعناصر المجموعة IIA بالجدول الدوري (القلويات الأرضية) في جميع مركباتها دائما عدد تأكسد يساوي + 2 .

9- عدد تأكسد عناصر المجموعة VIIA بالجدول الدوري (الهالوجينات) في مركباتها الثنائية مع الفلزات يساوي - 1 ، أما في مركبات مع بعضها أو مع الأوكسجين فتكون لها أعداد تأكسد مختلفة . مثلا يكون عدد تأكسد الكلور في مركب NaCl هو -1 ، بينما يكون عدد تأكسده في  $KClO_3$  هو + 5 .

10- للعناصر الانتقالية أكثر من عدد تأكسد واحد تبعا للمركبات التي توجد فيها. فمثلا يكون عدد تأكسد المنجنيز في  $KMnO_4$  هو +7 بينما في  $MnO_2$  هو +4 . وتجدر الإشارة إلى إن أعداد التأكسد ليست دائما أعداد صحيحة ، بل يمكن أن تكون أعداد كسرية موجبة أو سالبة، وعدد تأكسد العنصر لا يطابق دائما تكافؤه الكيميائي .

في الأمثلة التالية يمكن حساب عدد التأكسد (Calculation of Oxidation Number) وتطبيق قواعد تعيين عدد التأكسد لنرة في عدد من المركبات الشائعة الاستخدام .

#### مثال (4-8)

أحسب عدد تأكسد ذرة الكربون في مركب ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$

الحل :

بمراجعة قواعد تعيين عدد التأكسد ، نلاحظ أن عدد تأكسد ذرة الأوكسجين هو -2 أما بالنسبة للكربون فلا توجد قاعدة لتحديد عدد تأكسده وهكذا يكون عدد تأكسد الكربون هو المجهول . وعليه نفرض أن عدد تأكسد C هو X في المركب ، باعتبار أن مجموع أعداد التأكسد لأي مركب متعادل هو صفر ، لذا فإن :

$$(1) C + (2) O = 0$$

$$\therefore 1(X) + (2)(-2) = 0$$

$$X - 4 = 0 \Rightarrow \therefore X = 4$$

وهكذا يكون عدد تأكسد الكربون هو +4 .

#### مثال (4-9)

ما عدد تأكسد المنجنيز في مركب برمنجنات البوتاسيوم  $\text{KMnO}_4$  .

الحل :

بمراجعة القواعد السابقة ، يمكن تعيين عدد تأكسد نرتي الأوكسجين والبوتاسيوم أما ذرة المنجنيز فليست هناك قاعدة خاصة تنص على عدد تأكسدها ، لذلك نفترض أن عدد تأكسدها يساوي X ونتبع نفس طريقة الحساب في المثال السابق .

$$(1)(K) + (1)(Mn) + (4)(O) = 0$$

$$(1+)(1) + (X)(1) + (4)(-2) = 0$$

$$X = 7$$

وهو عدد تأكسد ذرة المنجنيز في المركب  $\text{KMnO}_4$  .

#### مثال (4 - 10)

أحسب عدد تأكسد الكبريت في أيون الكبريتات  $SO_4^{2-}$ .

الحل :

نلاحظ أن القواعد السابقة لا تنص على عدد تأكسد عنصر الكبريت وطبقا

للقاعدة 3 يمكن حساب عدد تأكسد الكبريت بالشكل التالي :

لأيون الكبريتات  $SO_4^{2-}$  يكون مجموع أعداد تأكسد ذرات

الكبريت والأكسجين يساوي شحنة الأيون وهو -2 وعليه فإن :

$$(1) (S) + (4) (O) = 2 -$$

$$(1) X + (4) (2-) = 2 -$$

$$X - 8 = 2 -$$

$$X = 8 - 2 = 6 +$$

أي أن عدد تأكسد الكبريت في أيون الكبريتات يساوي + 6 .

#### مثال (4 - 11)

ما هو عدد تأكسد الكبريت في مادة ثيوكبريتات الصوديوم  $Na_2S_2O_3$ .

الحل :

إن مجموع أعداد التأكسد للمركب المذكور يساوي صفر. ومن معرفتنا

السابقة نلاحظ أن عدد التأكسد للصوديوم هو +1 وللأكسجين -2 إذن نرمز

لعدد تأكسد الكبريت بالرمز X ونعوض في الصيغة :

$$(2) (1+) + (X)(2) + (3) (2-) = 0$$

$$2 + 2 X - 6 = 0$$

$$2 X - 4 = 0 \rightarrow X = 2$$

أي أن عدد تأكسد الكبريت في مادة ثيوكبريتات الصوديوم هو + 2 .

#### مثال (4 - 12)

ما هو عدد تأكسد الكروم Cr في أيون ثنائي الكرومات  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  .

الحل:

هذه المرة يجب أن يكون مجموع أعداد التأكسد مساويا إلى - 2 إذن :

$$\begin{aligned}2(X) + 7(2-) &= 2- \\2X - 14 &= 2- \\2X &= 12 + \rightarrow X = 6 +\end{aligned}$$

أي أن عدد تأكسد الكروم هو + 6 .

#### 16.4 تفاعلات الأكسدة والاختزال

##### (Oxidation Reduction Reactions)

تشكل عمليات الأكسدة والاختزال قسما هاما جدا من التفاعلات الكيميائية للمواد وتحدث هذه التفاعلات بين العديد من المركبات العضوية وغير العضوية ، وهي مهمة للغاية في الأنظمة البيولوجية حيث تزود بالحركة اللازمة لانتقال الطاقة في المخلوقات الحية .

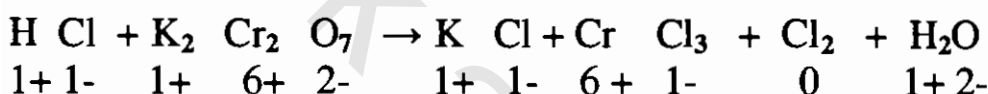
فقد ذكرنا سابقا أنه خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال ، لا تنتج الإلكترونات أبدا كنتاج كما أنها ليست ضرورية كمادة متفاعلة ، وعندما يتضمن تفاعل كيميائي ما عملية أكسدة واختزال ، فإن العدد الكلي للإلكترونات المفقودة في عملية الأكسدة يجب أن يساوي العدد الكلي للإلكترونات المكتسبة خلال عملية الاختزال . ونستطيع استعمال هذه الحقيقة

للمساعدة في موازنة المعادلات لهذا النوع من التفاعلات . إن أحد الطرق المستخدمة لموازنة معادلات التأكسد والاختزال تدعى بطريقة التغير في عدد التأكسد (Oxidation Number Change Method) . لتصوير خطوات الموازنة المتضمنة دعنا نوازن المعادلة التالية :



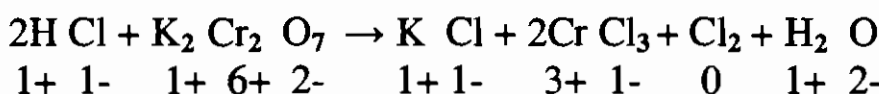
الخطوة رقم 1 :

تعيين أعداد التأكسد الحقيقية لجميع الذرات في المعادلة وتكتب أسفل الرموز الكيميائية لتفادي الخلط بينها وبين الشحنات الحقيقية .



الخطوة رقم 2 :

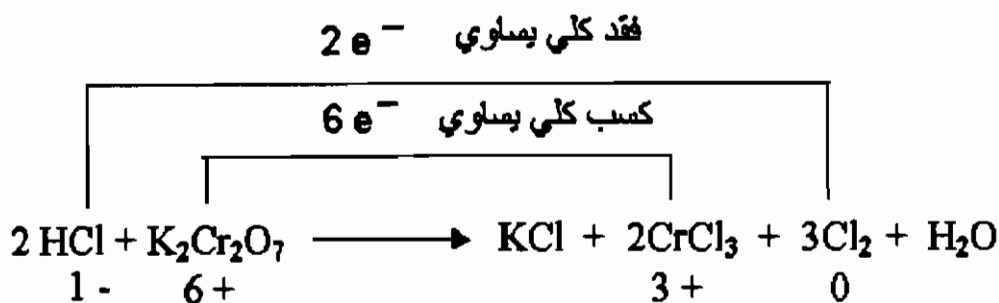
تميز الذرات التي حدث تغير في عدد تأكسدها ثم تدخل معاملات مؤقتة بحيث يكون لدينا نفس العدد من كل هذه الذرات على الجانبين . حيث نرى أن الكروم يتغير عدد تأكسده من + 6 إلى + 3 ، وكذلك يتغير عدد تأكسد الكلور من -1 إلى صفر والبعض لا يتغير إطلاقاً ولذلك نضع 2 أمام كل من نرتي الكلور والكروم التي تتغير على الجانبين وهذا سيعطي :



الخطوة رقم 3 :

بحسب التغير الكلي في عدد التأكسد لكل من الأوكسدة والاختزال . حيث لدينا نرتي كلور تتغير من -1 إلى 0 ويوازي التغير الكلي فقد  $2e^-$  ، ثم نرى أن

ذرتي كروم تتغير من + 6 إلى + 3 . وهذا يعادل اكتساب  $6e^-$  أي  $(2 \times 3e^-)$  .



الخطوة رقم 4 :

يتم جعل الفقد الكلي في عدد الإلكترونات وكسبها متساويين وذلك بضرب المعاملات في العوامل المناسبة . فإذا ضربنا عدد الإلكترونات المفقودة في 3 فإن مجموع الإلكترونات المفقودة وكذلك المكتسبة سيكون  $6e^-$  ، كما نحصل على هذا بضرب معاملات HCl و  $\text{Cl}_2$  في 3 فتعطي :



الخطوة 5 :

وأخيرا توازن بقية المعادلة بطريقة الفحص والتفتيش . إذ نلاحظ وجود ذرتي بوتاسيوم على اليسار . مما يتطلب معاملا يساوي 2 لكلوريد البوتاسيوم KCl ، عندئذ تجمع كل ذرات الكلور على اليمين ( يوجد أربعة عشر ذرة ) . وبذلك يتغير معامل HCl إلى 14 ويوضع رقم 7 أمام  $\text{H}_2\text{O}$  لوزن كل من H و O حيث تصبح المعادلة الأخيرة بالشكل التالي :

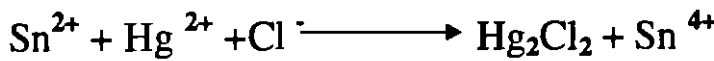


والطريقة التي تم شرحها أعلاه تنطبق على كافة تفاعلات الأكسدة والاختزال . ولو أنه يمكن موازنة بعض المعادلات البسيطة مثل  $(\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl})$  بسهولة أكثر بالنظر .

#### 17.4 موازنة معادلات الأكسدة والاختزال بطريقة الأيون-الإلكترون (Balancing Redox Equations by Ion-Electron Method)

هناك طريقة أخرى تعتبر مناسبة لموازنة المعادلات الأيونية النهائية لتفاعلات الأكسدة والاختزال من المحلول وهي طريقة الأيون - الإلكترون . وتتضمن تقسيم التفاعل الكلي إلى نصفي تفاعلين أحدهما لخطوة الأكسدة والآخر لخطوة الاختزال .

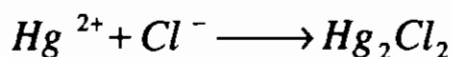
تتم موازنة كل نصف تفاعل أولاً من حيث عدد الذرات ثم يوازن كهربائياً بإضافة إلكترون إلى الجانب الذي فيه نقص في الشحنة السالبة . وأخيراً يجمع نصفا التفاعل الموزونان مع بعضهما بحيث تلغى الإلكترونات مع بعضها على جانبي المعادلة النهائية . وكمثال بسيط لندرس تفاعل  $\text{Sn}^{2+}$  مع  $\text{Hg}^{2+}$  بوجود أيون الكلوريد  $\text{Cl}^-$  لينتج  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  و  $\text{Sn}^{4+}$  كنواتج . فالمعادلة غير المتزنة هي :



الخطوة الأولى :

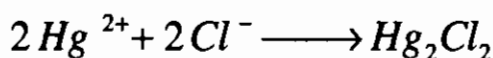
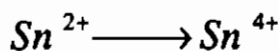
وتكون بقسمة المعادلة إلى نصفي تفاعل مع الأخذ بنظر الاعتبار أن الذرات على كل جانب يجب أن تكون من نفس النوع .





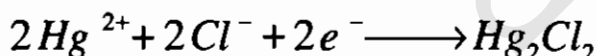
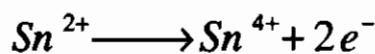
الخطوة الثانية :

تتم موازنة كل نصف تفاعل من حيث عدد الذرات وتعديل المعاملات على أساسها.



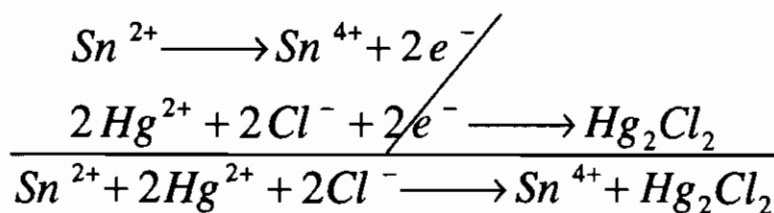
الخطوة الثالثة :

موازنة الشحنة بإضافة إلكترونات إلى الجانب الأكثر إيجابية (الأقل سالبية). ففي نصف التفاعل الأول ، الشحنة الصافية على اليسار تساوي +2 وعلى اليمين تساوي +4 . لذلك نضيف  $2e^{-}$  إلى اليمين لتكون الشحنة الصافية متساوية لكلا الجانبين . في نصف التفاعل الثاني ، فإن الشحنة الصافية على اليسار تساوي +2 ،  $[2 \times (2) + 2(1-) = 2+]$  ، وصفر على اليمين لذلك نضيف  $2e^{-}$  إلى اليسار .



الخطوة الرابعة :

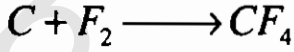
يتم جعل عدد الإلكترونات المكتسبة مساويا لعدد الإلكترونات المفقودة ، وفي هذا المثال ليس من الضروري عمل أي شيء لأن هذا الشرط محقق فعلا . والآن يمكن جمع نصفي التفاعل وإزالة الإلكترونات من الطرفين .



نلاحظ أن كل من عدد الذرات والشحنة متوازن .

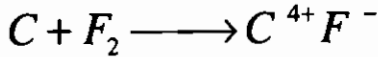
#### مثال (4-13)

وازن معادلة الأكسدة والاختزال التالية باستخدام طريقة الأيون - الإلكترون :

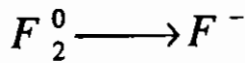
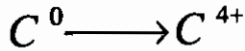


الحل :

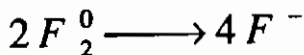
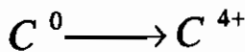
نعلم من القاعدة رقم (4) أن عدد تأكسد الفلور F في مركباته هو -1 ، لذلك فإن التغير في أعداد التأكسد هو الكربون عدد تأكسده من صفر إلى +4 أما الفلور فيتغير عدد تأكسده من صفر إلى -1 . وعلى هذا الأساس فإن الكربون سيعاني عملية أكسدة ويكون هو العامل المختزل ، أما الفلور فسيعاني من عملية اختزال ويكون هو العامل المؤكسد . ويمكن كتابة المعادلة غير المتزنة على الشكل التالي :



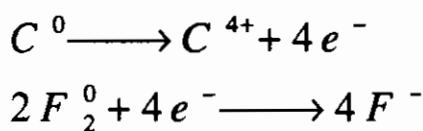
والخطوة الأولى هي قسمة التفاعل إلى نصفين كما يلي :



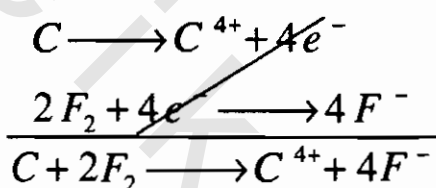
والخطوة الثانية هي موازنة كل نصف تفاعل من حيث عدد الذرات .



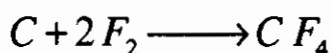
الخطوة الثالثة هي موازنة الشحنة بإضافة إلكترونات إلى كل من جانبي الطرفين الأيمن والأيسر من أنصاف التفاعلات :



أما الخطوة الرابعة فهي جعل عدد الإلكترونات المفقودة مساويا لعدد الإلكترونات المكتسبة وذلك بالشكل التالي :

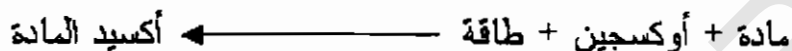


وعند جمع نصفي التفاعل نحصل على المعادلة المتزنة بالشكل التالي :



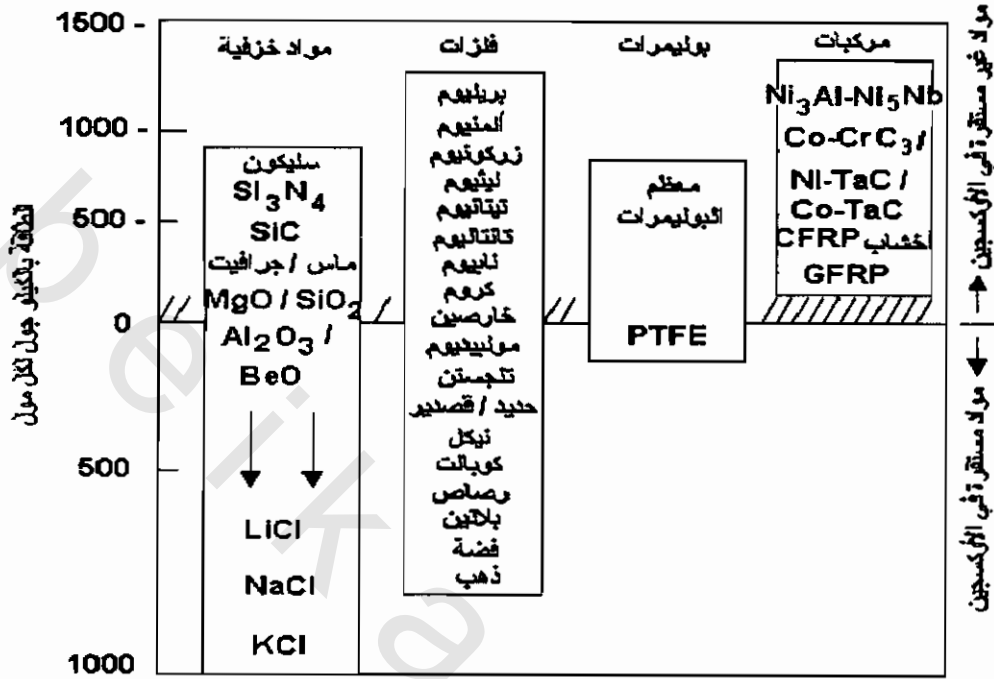
#### 18.4 طاقة التأكسد (The Oxidation Energy)

إن ميل المواد للاتحاد بالأوكسجين أو التفاعل معه يمكن أن يحدد مقداره بالفحوص المخبرية التي تقيس متطلبات الطاقة للتفاعل .



فإذا كانت هذه الطاقة موجبة (positive) ، فالمادة تكون مستقرة وإذا كانت سالبة أي (negative) ، فالمادة سوف تتأكسد . والشكل (4-19) يبين

طاقات تكوين الأكسيد لأصناف المواد الرئيسية الأربعة والقيم العددية معطاة في الجدول (4 - 3) .



الشكل (19-4)

طاقات تكوين الأكسيد عند درجة حرارة  $273 K^\circ$  بالكيلو جول لكل مول أكسجين  $O_2$ .

#### 19.4 معدلات التأكسد (Oxidation Rates)

عندما يتم التصميم باستعمال مواد ميالة للتأكسد ، فمن الواضح أن معرفة إلى أي مدى ستكون عملية التأكسد هو شيء حيوي . ومن البديهي أن يتوقع المرء أنه كلما كانت الطاقة المتحررة من عملية التأكسد أكبر كلما كان معدل التأكسد أسرع . حيث يمكن التوقع أن الألمنيوم يتأكسد بـ 2.5 مرة أسرع من الحديد من بيانات الطاقة في الشكل (19-4) أما عملياً فالألمنيوم يتأكسد بصورة أبطأ بكثير من الحديد فما هو يا ترى سبب هذا .

جدول (4 - 3)

طاقات تكوين الأكاسيد عند درجة حرارة 273 K°

| المادة<br>(على شكل<br>أكسيد)                        | الصيغة<br>الكيميائية               | المادة<br>(على شكل<br>أكسيد) | طاقة التأكسد<br>كيلوجول/مول<br>من الأكسجين | الصيغة<br>الكيميائية                    | طاقة التأكسد<br>كيلوجول/مول<br>من الأكسجين |
|---|------------------------------------|------------------------------|--|---|--|
| البريليوم   | BeO                                | الكوبالت                     | 1182 -                                     | CoO                                     | 422 -                                      |
| المغنيسيوم  | MgO                                | الأخشاب معظم                 | 1162 -                                     |   | 400 -                                      |
| الألمنيوم   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | بوليمرات<br>CFRP             | 1045 -                                     |   |  |
| الزركونيوم  | ZrO <sub>2</sub>                   | الماس /<br>الجرافيت          | 1028 -                                     |   | 389 -                                      |
| اليورانيوم  | U <sub>3</sub> O <sub>6</sub>      | كربيد التنجستن               | 1000 - ≈                                   | WO <sub>3</sub><br>(+ CO <sub>2</sub> ) | 349 -                                      |
| التيتانيوم  | TiO                                | الكرميت<br>(cermets)         | 848 -                                      |   |  |
| السليكون  | SiO <sub>2</sub>                   | الرصاص                       | 836 -                                      | Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>          | 309 -                                      |
| التنتاليوم  | Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | النحاس                       | 764 -                                      | CuO                                     | 254 -                                      |
| النوبيوم  | Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | GFRP                         | 757 -                                      |   | 200 -                                      |
| الكروم  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | الهالين                      | 701 -                                      | PtO <sub>2</sub>                        | 160 -                                      |
| الخاصين   | ZnO                                | الفضة                        | 636 -                                      | Ag <sub>2</sub> O                       | 5 -  |
| تبريد<br>السليكون<br>Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 3SiO <sub>2</sub> +2N <sub>2</sub> | PTFE                         | 629 - ≈                                    |   | صفر  |
| كربيد<br>السليكون<br>SiC                            | SiO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>  | الذهب                        | 580 - ≈                                    | Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 80 +                                       |
| المولبيديوم   | MoO <sub>2</sub>                   | الهاليدات<br>القلوية         | 534 -                                      |   | 1000 -<br>400                              |
| التنجستن  | WO <sub>3</sub>                    | المغنيسيا                    | 510 -                                      | أكسيد أعلى درجة                         | كبيرة<br>وموجبة                            |
| الحديد  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | السليكا                      | 508 -                                      |   |  |
| القصدير   | SnO                                | الأومينا                     | 500 -                                      |   |  |
| النيكل  | NiO                                | البريليا                     | 439 -                                      |   |  |

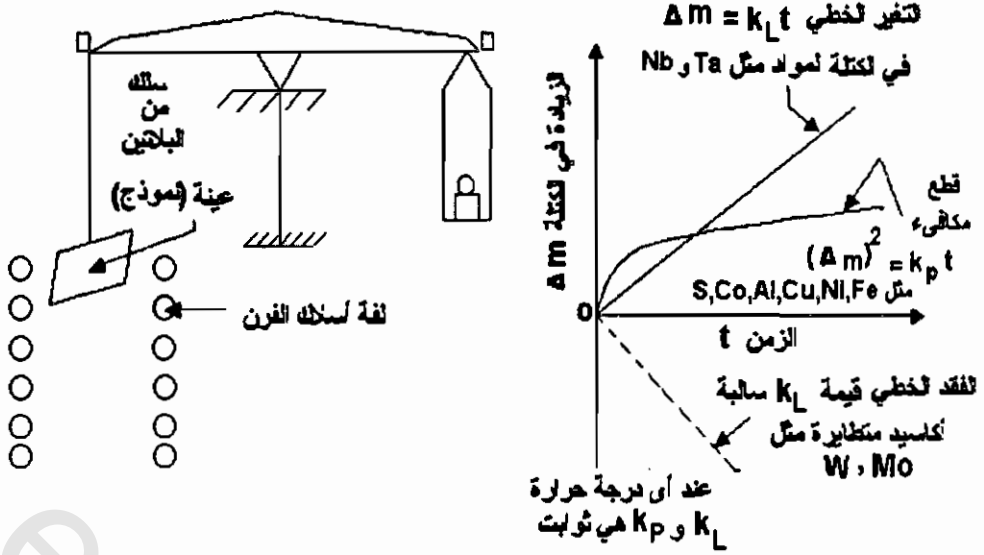
فإذا سخنت قطعة من حديد براق مثلا في لهب غازي ، فإن الأوكسجين في الهواء يتفاعل مع الحديد عند سطح المعدن حيث يمكن أن تتلامس ذرات الأوكسجين والحديد محدثة طبقة رقيقة من أكسيد الحديد على السطح ، جاعلة لون الحديد ينقلب إلى أسود والطبقة تنمو متزايدة بالسلك بسرعة في البداية ، ومن ثم أكثر ببطء لأن ذرات الحديد الآن يجب أن تنتشر خلال الغشاء قبل تماسها مع الأوكسجين وتفاعلها معه وإذا غمرت قطعة من الحديد الحار في إناء من ماء فإن صدمة الإخماد (quenching) ستكسر طبقة أكسيد الحديد ، والشيء المهم حول غشاء الأكسيد هو أنه يعمل كالحاجز الذي يحفظ ذرات الأوكسجين والحديد بعيدا عن بعضها ويعمل على خفض معدل تفاعل هذه الذرات لتكوين أكسيد الحديد وبكمية أكثر .

إن الألمنيوم وأغلب المواد الأخرى تشكل طبقات حاجزة من الأكسيد بنفس الأسلوب ، لكن طبقة الأكسيد على الألمنيوم تكون حاجزا مؤثرا أكبر بكثير مما يكون عليه الحال في أكسيد الحديد . يتم قياس معدلات التأكسد عمليا بموجب حقيقة أن عملية الأكسدة هي إضافة وزن إلى المادة الأصلية نتيجة اتحادها مع ذرات الأوكسجين ، وغالبا ما تتناسب الزيادة في الوزن مع مقدار المادة التي أصبحت متأكسدة . إن الزيادة في الوزن ( $\Delta m$ ) يمكن مراقبتها باستمرار مع الزمن ( $t$ ) بالطريقة الموضحة في الشكل (4-20) .

وعادة ما يلاحظ وجود نوعين من السلوك عند درجات الحرارة العالية . فالأول هو التأكسد الخطي (Linear Oxidation) حيث أن :

$$\Delta m = k_L t \dots\dots\dots (4 - 18)$$

أن  $k_L$  هو ثابت حركي ومن الطبيعي أن تكون قيمته موجبة مع أنه وفي مواد قليلة يتبخر الأكسيد خارجا عن المادة حالما يتكون وتفقد المادة عندها وزنا وتصبح قيمة الثابت الحركي  $k_L$  ثابتة .



الشكل (20-4)

قياس معدلات التأكسد

أما النوع الثاني من سلوك التأكسد فهو يعرف بتأكسد القطع المكافئ (Parabolic Oxidation) وهو كالاتي :

$$(\Delta m)^2 = k_p t \dots\dots\dots (19 - 4)$$

حيث أن  $k_p$  هو ثابت حركي (kinetic constant) آخر وفي هذه الحالة يكون موجبا .

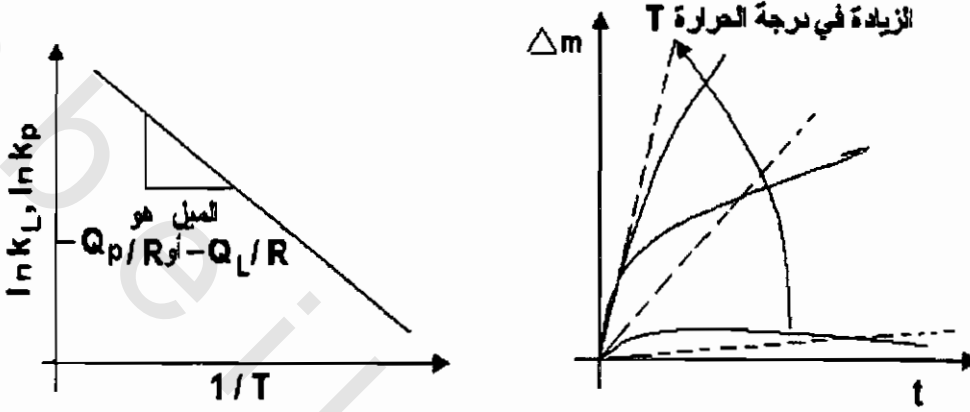
إن معدلات التأكسد تتبع قانون أرينيوس (Arrhenius Law) ، أي أن الثابتين الحركيين  $k_p$  و  $k_L$  يزدادان بصورة أسية مع درجة الحرارة .

أي أن :

$$k_p = A_p e^{-Q_p/RT} \quad \& \quad k_L = A_L e^{-Q_L/RT}$$

حيث أن :

$Q_p$  و  $Q_L$  ،  $A_p$  ،  $A_L$  هي ثوابت لذلك عندما تزداد درجة الحرارة فإن عدد التأكسد يزداد أسياً كما يبين الشكل (4-21) .



الشكل (4-21)

تزداد معدلات التأكسد مع درجة الحرارة تبعاً لقانون أرينيوس

وأخيراً فمن الواضح أن معدلات التأكسد تزداد بزيادة الضغط الجزئي للأوكسجين وبالرغم من ذلك ، فنادرًا ما تكون بأسلوب بسيط . إن الضغط الجزئي للأوكسجين في جو التوربين الغازي يمكن أن يختلف مثلاً عن ذلك الذي في الهواء ومن المهم أن تجرى فحوصات التأكسد على المعدات التي تعمل عند درجات حرارة عالية و في الظروف الفعلية الحقيقية .

من المهم من وجهة نظر التصميم معرفة كم من المادة سوف تستبدل بالأكسيد . فالخواص الميكانيكية للأكسيد إجمالاً هي عادة أدنى من خواص المادة ، حيث إن معظم الأكاسيد هي هشّة بالمقارنة مع المادة الأصلية حتى لو كانت الطبقة ملتصقة بشدة بالمادة . فالمقطع المؤثر للأداة سيختزل ، والاختزال في مقطع الأداة يمكن بوضوح حسابه من بيانات فرق الوزن  $\Delta m$  .



إن الجدول (4-4) يعطي الزمن المطلوب لسلسلة من المواد لتتأكسد بعمق مقداره (0.1mm) من السطح عند تعرضها للهواء عند درجة حرارة ( $0.7 T_m$ ) حيث أن  $T_m$  هي درجة حرارة الانصهار ، وهو المقدار المثالي لدرجة حرارة التشغيل لريشة التوربين أو أي جزء مشابه وهذه الأزمان تتغير بعدة مراتب للمقدار ومنها يتبين بوضوح أنه لا توجد علاقة بين معدل التأكسد والطاقة اللازمة للتفاعل .

#### جدول (4-4)

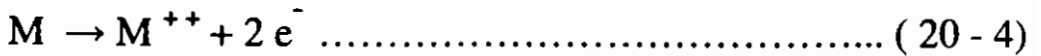
زمن تأكسد بعض المواد والفلزات

| المادة    | الزمن ساعة      | نقطة الانصهار،كلفن | المادة | الزمن ساعة        | نقطة الانصهار،كلفن |
|-----------|-----------------|--------------------|--------|-------------------|--------------------|
| Au        | ما لانهاية      | 1336               | Pt     | $1.8 \times 10^5$ | 2042               |
| Ag        | طويل جدا        | 1234               | Mg     | أكبر من $10^5$    | 923                |
| Al        | طويل جدا        | 933                | Zn     | أكبر من $10^4$    | 692                |
| $Si_3N_4$ | طويل جدا        | 2173               | Cr     | 1600              | 2148               |
| SiC       | طويل جدا        | 3110               | Na     | أكبر من 1000      | 371                |
| Sn        | طويل جدا        | 505                | K      | أكبر من 1000      | 337                |
| Si        | $2 \times 10^6$ | 1683               | Ni     | 600               | 312                |

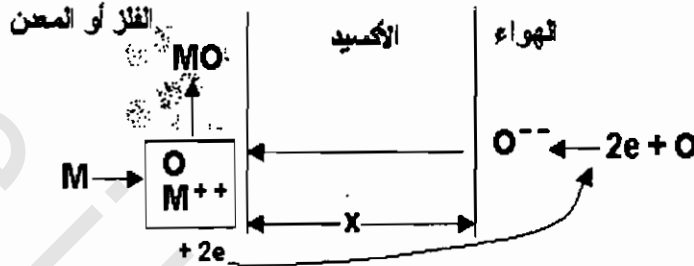
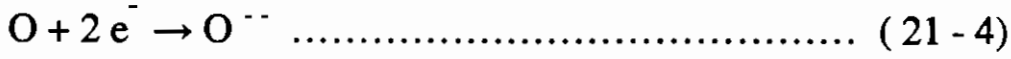
ملاحظة : يمكن الحصول على قيم بقية المواد من المراجع الأخرى المذكورة في نهاية هذا الكتاب .

ويوضح الشكل (4-22) آلية تأكسد القطع المكافئ .  
فالتفاعل  $MO \rightarrow M + O$  ، حيث أن M هي المادة التي تتأكسد و O هو الأوكسجين هو تفاعل بخطوتين هما :

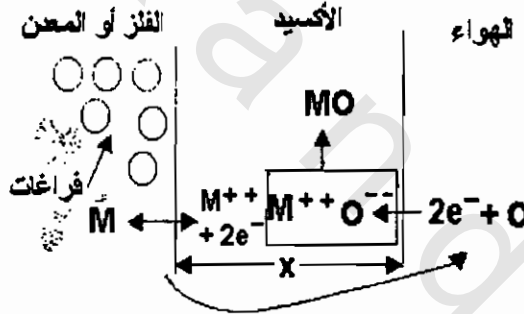
(a) تكون المادة M أيوناً بإطلاقها إلكترونات  $e^-$  كما موضح في المعادلة :



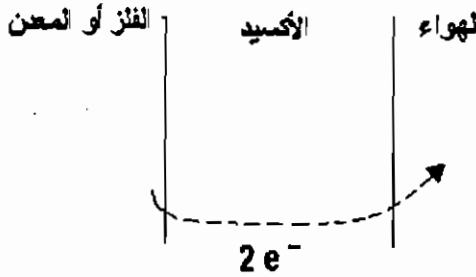
تمتص عندئذ هذه الإلكترونات من قبل الأوكسجين لتعطي أيون الأوكسجين :



حالة 1: ينتشر أيون  $M^{++}$  ببطء شديد في الأكسيد، ينمو الأكسيد عند السطح البيني للمعدن والأكسيد  
أمثلة U, Zr, Ti



حالة 2: ينتشر أيون  $O^{--}$  ببطء شديد في الأكسيد، ينمو الأكسيد عند السطح البيني للأكسيد والهواء فتتشكل فراغات بين المعدن والأكسيد، أمثلة Co, Cr, Fe, Cu



حالة 3: تتحرك الإلكترونات ببطء شديد. يستطيع الأكسيد أن ينمو (ببطء) عند السطح البيني للمعدن و الأكسيد أو السطح البيني للأكسيد والهواء اعتمادا على ما إذا كان  $M^{++}$  ينتشر أسرع من  $O^{--}$  أم لا ومثل على ذلك هو Al

الشكل ( 22 - 4 ) كيفية نمو طبقات الأكسيد لتعطي سلوك القطع المكافئ

فأما أن تنتشر  $M^{++}$  ويخرج الإلكترونان خلال الغشاء لتلتقي بأيون الأوكسجين  $O^{--}$  عند السطح الخارجي ، أو ينتشر الأوكسجين نحو الداخل مع فجوتي إلكترون ليلتقي بأيون الفلز أو المعدن عند السطح الداخلي ، فيكون تدرج تركيز الأوكسجين هو ببساطة تركيز الغاز C مقسوما على سمك الغشاء x ومن الواضح أن معدل نمو الغشاء  $\frac{dx}{dt}$  يتناسب مع تدفق الذرات المنتشرة خلال الغشاء لذلك من قانون فيك (Fick's Law for Diffusion) للانتشار نجد أن :

$$\frac{dx}{dt} \propto D \frac{c}{x} \dots\dots\dots (22 - 4)$$

حيث أن D هو معامل الانتشار (Diffusion Coefficient) ، وعند تكامل المعادلة أعلاه نسبة للزمن نحصل على الصيغة التالية :

$$x^2 = K_p t \dots\dots\dots (23 - 4)$$

حيث أن :

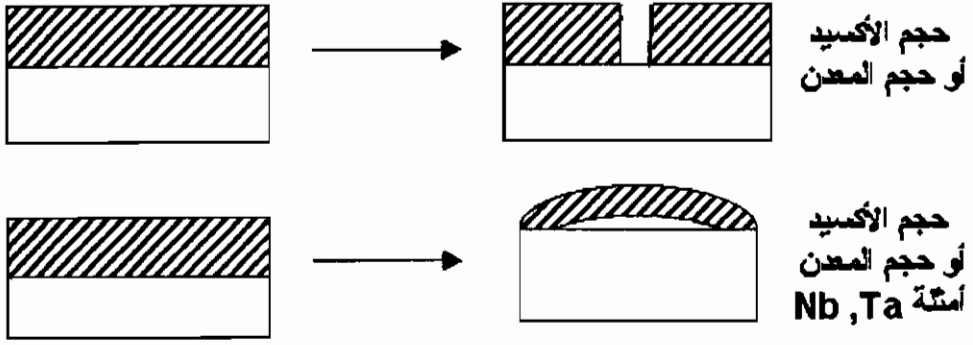
$$K_p \propto c D_0 e^{-Q/RT} \dots\dots\dots (24 - 4)$$

أن قانون النمو هذا له نفس شكل المعادلة (19-4) ، بالضبط والثابت الحركي مشابه للموجود في تلك المعادلة ، وهذا ما يفسر كون بعض الأغشية أكثر وقاية من الأخرى . فالأغشية الواقية لها معاملات انتشار واطئة ومن ثم درجات انصهار عالية ، وهذا هو أحد الأسباب التي تجعل من  $(Al_2O_3)$  واقيا للألمنيوم و  $(Cr_2O_3)$  واقيا للكروم و  $(SiO_2)$  يقى السليكون بصورة جيدة بينما يكون  $(Cu_2O)$  وحتى  $(FeO)$  والتي لها درجات انصهار واطئة أقل وقاية . إلا أن هناك سببا إضافيا فالإلكترونات يجب أن تمر أيضا خلال الغشاء وهذه الأغشية تعتبر عوازل حيث أن المقاومة النوعية

الكهربائية للألومينا ( $Al_2O_3$ ) هي  $10^9$  مرة أكبر من تلك التي لأكسيد الحديد ( $FeO$ ) .

وبالرغم من أن هذا النموذج البسيط لغشاء الأكسيد يفسر أغلب الملاحظات التجريبية التي تم ذكرها ، إلا أنه لا يفسر القوانين الخطية . فمثلا كيف يمكن لمادة ما أن تفقد من وزنها بصورة خطية عندما تتأكسد كما يلاحظ في بعض الأحيان عند بعض الأكاسيد المتطايرة مثل  $WO_3$  &  $MoO_3$  وهي من النوع الشديد التطاير ، وكما نلاحظ في الشكل (4-20) . فخلال تأكسد كل من  $Mo$  و  $W$  ، عند درجة حرارة عالية فإن أكاسيدها تتبخر حال تكونها ولا يوجد أي حاجز بين المعدن وأكسيده أثناء التأكسد . فالتأكسد إذن يتواصل بمعدل يعتمد على الزمن والمادة تفقد وزنا لأن الأكسيد يفقد وهذا السلوك يفسر نقص كل من الموليبيديوم  $Mo$  والتنجستن  $W$  بسرعة هائلة . إن تفسير زيادة الوزن الخطية هي الأكثر تعقيدا ، وكقاعدة عندما يزداد سمك غشاء الأكسيد فإن ذلك سيؤدي إلى تكون شقوق . أو انخلاع جزء من المادة ، بحيث أن الحاجز بين المادة والأكسيد لا يصبح مؤثرا بعد ذلك حيث يتواصل التأكسد .

أن الشكل (4-23) يبين كيف يحدث ذلك . فإذا كان حجم الأكسيد أصغر بكثير من حجم المادة التي تكون منها ، فستحدث شقوق لإزالة الانفعال حيث أن أغشية الأكسيد هي عموما ضعيفة . ومن الساحة الأخرى إذا كان حجم الأكسيد أكبر بكثير من حجم المادة المتكون منها ، فإن الأكسيد سيميل لإطلاق طاقة الانفعال لفصم الالتصاق بين المادة والأكسيد ومن ثم الخروج من سطح المادة . إذن لغرض الوقاية نحتاج إلى قشرة أكسيدية ليست بالصغيرة جدا فتتفصل وتتفتح ولا الكبيرة جدا فتتجدد أي نحتاج إلى قشرة مناسبة لحجم المادة وعندئذ نحصل على نمو قطع مكافئ واق من الأكسيد .



#### الشكل (4-23)

تكسر أغشية الأكسيد مؤدياً إلى سلوك التآكسد الخطي .

#### 20.4 التآكل (Corrosion)

إن غالبية الفلزات تتواجد في الطبيعة على هيئة أكاسيد أو كبريتيدات ، والقليل منها يوجد بحالة حرة ويرجع ذلك إلى ميل تلك الفلزات للاتحاد مع عناصر أخرى لتكوين مركبات أكثر ثباتاً واستقراراً . ولهذا ترتبط ظاهرة التآكل الكيميائي ارتباطاً شديداً بالنشاط الكيميائي للفلزات . ويعرف التآكل بأنه التأثير الكيميائي للبيئة المحيطة على فلز . إن النوع الشائع من التآكل هو الذي ينتج عن تأثير الهواء الجوي مقترناً مع الماء وما يحتويه من مواد مختلفة ذائبة . وأساساً التآكل ما هو إلا تفاعل يتأكسد فيه الفلز ويفقد خواصه الفلزية المرغوبة . وفي معظم الحالات يكون هذا التفاعل كهروكيميائي في طبيعته ويتضمن نوعاً من انتقال الإلكترونات المميز للخلايا الفولتية . ومع أن هذا التفاعل يبدأ دائماً على سطح الفلز ، إلا أنه قد يتطور وينتشر بدرجة ما داخله . ويعتبر التآكل من أخطر المشاكل في مجال الصناعات الكيميائية .

وقد يحدث التآكل بالاتحاد المباشر بين المعدن وبعض العناصر مثل الأوكسجين والهالوجينات والكبريت . ويعرف بالتآكل الجاف أو يحدث بصورة غير مباشرة وذلك بتحويل المعدن أو الفلز تدريجيا إلى أيونات بفعل التيار الكهربائي المتولد من تلامس سطح الفلز مع وسط سائل ويطلق على هذا النوع التآكسد أو التآكل الرطب .

#### 1.20.4 التآكل الجاف للمواد (Dry Corrosion of Materials)

##### 1.1.20.4 وقاية ريشة التوربين (Protecting Turbine Blade)

كما لاحظنا في البند السابق ، فالمواد المستخدمة في الوقت الحاضر لريش التوربين تتألف أساسا من النيكل مع إضافة عناصر أخرى مختلفة للحصول على خواص زحف ملائمة . إن هذه السبائك ستعمل عند درجة حرارة تبلغ حوالي  $950^{\circ}\text{C}$  ، وإذا نظرنا إلى الجدول (4-4) نلاحظ بأنه عند درجة حرارة  $(1208\text{K}^{\circ})$  والتي تعادل  $0.7T_m$  للنيكل ، سيفقد هذا الأخير  $0.1\text{mm}$  من المعدن على سطحه بالتآكسد في مدة 600 ساعة . والآن فإن سمك المعدن بين السطح الخارجي للريشة وكامل فتحات التبريد سيكون حوالي  $1\text{mm}$  ، بحيث أنه في مدة 600 ساعة تفقد الريشة  $10\%$  من مقطعها العرضي أثناء الخدمة .

وهذا يمثل خسارة خطيرة في السلامة الميكانيكية بالإضافة إلى ذلك لا يشمل ذلك سماح التغييرات الإحصائية في معدل التآكسد والتي يمكن أن تكون كبيرة جدا أو وجود التآكسد التفضيلي (عند الحدود البلورية مثلا) والذي يؤدي إلى النقر (pitting) ، وبسبب الكلفة العالية لتبديل مجموعة الريش والتي تتراوح بحوالي  $33,000$  \$ دولار أمريكي للمحرك الواحد ، من المتوقع أن

تدوم المجموعة لأكثر من 5000 ساعة ، والنيكل بتصرفه على شكل قطع مكافئ يكون الفقد في المقطع بعد فترة من الزمن  $t_2$  هي  $x_2$  وتحسب من المعادلة التالية :

$$\frac{x_2}{x_1} = \left( \frac{t_2}{t_1} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (25-4)$$

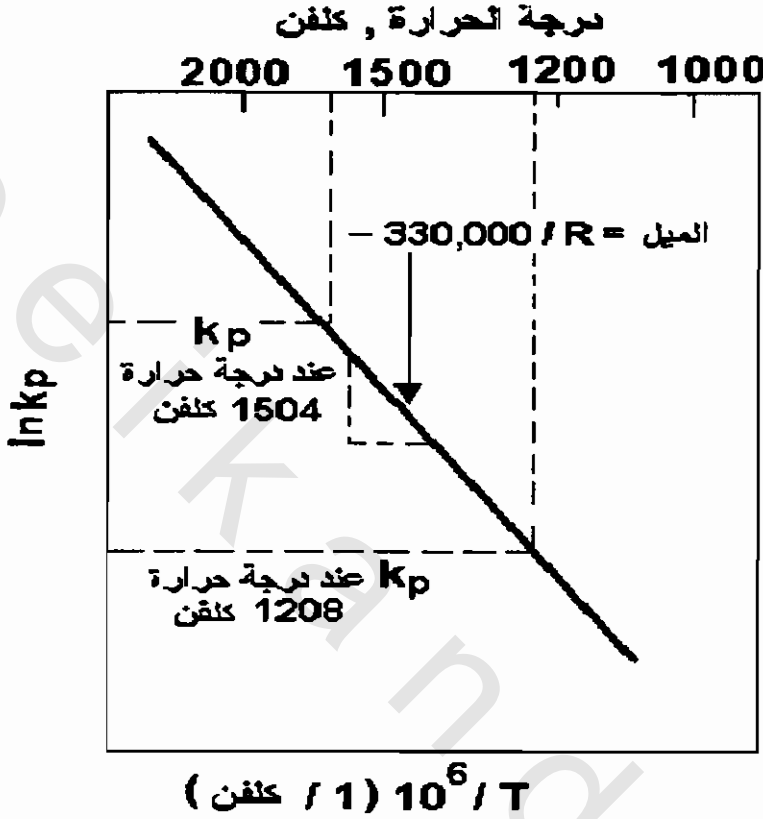
$$\therefore x_2 = 0.1 \left( \frac{5000}{600} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.29 \text{ mm}$$

ومن الواضح أن هذا النوع من الفقد غير مسموح به ولغرض إيقافه ، فإن السبائك المستعملة لريش التوربين لا بد وأن تكون حاوية على كميات كبيرة من الكروم مذابة في محلول جامد من النيكل . وإذا لاحظنا الجدول (3-4) للطاقت المتحررة عند تكون الأكاسيد من مواد ما ، سنرى أن تكوين أكسيد الكروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) يحرر طاقة أكبر بكثير (701 KJ/mol) من أكسيد النيكل (NiO) الذي يحرر (439KJ/mol) من الأوكسجين . وهذا يعني أن ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) سوف يتكون بأفضلية على (NiO) عند سطح السبيكة . ومن الواضح أنه كلما كان الكروم الموجود في السبيكة أكثر تكون نسبة الأكسيد أكثر ، وعند مستوى نسبة 20% يتكون ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) بكمية كافية على الريشة وذلك ما يجعل المادة تعمل وكأنه مصنوعة بكاملها من الكروم .

ولنفرض مثلا أن المادة قيد الدراسة هي كروم ، فالجدول (4-4) يبين أن الكروم سيفقد 0.1mm في 1600 ساعة عند  $0.7T_m$  وبما أن درجة انصهار الكروم هي  $1504 \text{ K}^\circ$  ، وللنيكل  $1208 \text{ K}^\circ$  ، لذلك يجب أن نفكر في الكيفية التي سيعمل بها أكسيد الكروم كحاجز ضد التأكسد عند درجة انصهار النيكل بدلا من درجة انصهاره الشكل (4-24) ، وبما أن الكروم يتبع في التأكسد شكل القطع المكافئ بطاقة تنشيط مقدارها 330 KJ/mol . وعندها تكون نسبة الزمن اللازم لإزالة 0.1mm باستخدام المعادلة (4-19) هو :

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\exp(-Q/RT_1)}{\exp(-Q/RT_2)} = 0.65 \times 10^3 \Rightarrow \therefore t_2 = (0.65 \times 10^3)(1600) = 1.04 \times 10^6 \text{ hr}$$

أي أن الزمن عند 1208 K° هو 1.04 x 10<sup>6</sup> ساعة .



الشكل (24-4)

النمط الذي يتغير به ثابت التوازن Kp مع درجة الحرارة

لقد وجد بالتجربة أن الكروم بنسبة 20% ، يزيد زمن فقدان مقدار معين من المعدن بحوالي 10 مرات فقط ، أي أن الزمن المستغرق لفقدان 0.1mm عند درجة حرارة عمل الريشة يصبح  $6 \times 10^3$  ساعة بدلا من 10000 ساعة . إن هذا الفرق الكبير سببه احتواء طبقة الأكسيد على عدة عناصر أخرى بالإضافة إلى الكروم وبعض هذه العناصر يزيد من معاملات الانتشار بشكل كبير في الطبقة أو ما نعني به الموصلية الكهربائية لها ، ومن ثم يكون معدل



التآكسد خلال الطبقة أكبر بكثير من معدله الحقيقي ولذلك يجب أن يكون المرء حذرا عند نقل البيانات عن وقاية الغشاء من مادة نقية إلى مادة أخرى مسببة . وعلى أية حال تكون التحديدات التجريبية على السبائك أساسية لبيانات العمل في كل أشغال التآكسد .

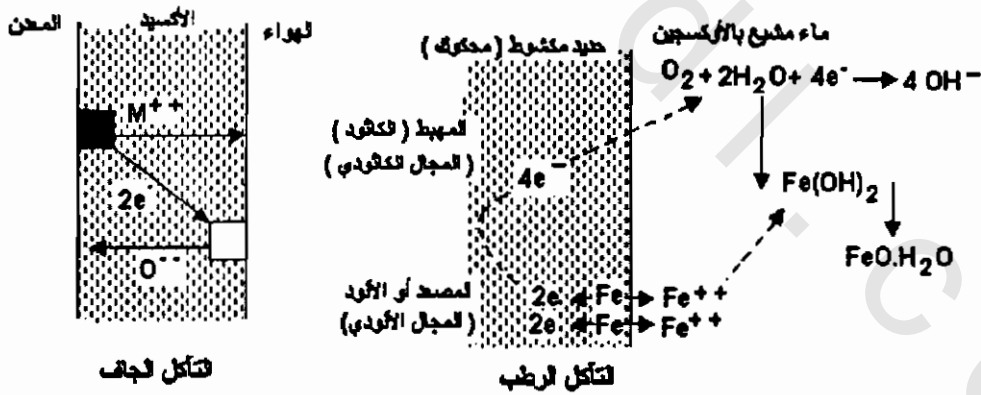
وبالرغم من أن هذا الفقد في سبيكة الكروم في 6000 ساعة عند  $1208\text{ K}^\circ$  هو أحسن من النيكل النقي ، فهو لا يزال غير جيد بدرجة مرضية ، حيث أنه لتحسين خواص الزحف يجب خفض نسبة الكروم إلى 10% والنتيجة أن غشاء الأكسيد سيكون أقل وقاية ولغرض الخروج من هذا المأزق تطلّى الريش بطبقة واقية من الألمنيوم ، وذلك برش قطرات ذائبة منه على سطح الريشة لتكوين طبقة سمكها بضعة ميكرونات ، ثم تسخن الريشة في فرن للسماح للألمنيوم بالانتشار إلى داخل سطح النيكل ، وخلال هذه العملية سيكون بعض الألمنيوم مركبات مثل  $(AlNi)$  مع النيكل التي تكون بحد ذاتها حاجز جيد ضد تآكل النيكل بينما يتأكسد باقي الألمنيوم إلى أكسيده  $(Al_2O_3)$  والذي سيكون حاجزا جيدا أيضا ضد التآكسد عند درجات الحرارة العالية .

#### 2.20.4 التآكل الرطب للمواد (Wet Corrosion of Materials)

لقد بينا في البنود السابقة أن أغلب المواد غير المستقرة في الأوكسجين تميل إلى أن تتآكسد ، وقد عنيينا بالدرجة الأولى بفقدان المادة عند درجات الحرارة العالية في البيئة الجافة ، وقد وجدنا أن التآكسد يسيطر عليه عادة بانتشار الأيونات أو توصيل الإلكترونات خلال أغشية الأكسيد المتكونة على سطح المادة كما يبين الشكل (4-25) . بسبب الطبيعة النشطة للانتشار الحراري وعمليات التفاعل وجدنا أن معدل التآكسد عند درجة حرارة عالية أكبر بكثير مما هو عليه عند درجة حرارة منخفضة ، بالرغم من أنه حتى

عند درجة حرارة الغرفة تتكون أغشية رقيقة جدا من الأكسيد على كل المعادن غير المستقرة وأن هذا المقدار القليل من التأكسد مهم فهو يمنع التفاعل الإضافي ، ولكنه يسبب من جهة أخرى فقدان البريق ويجعل الربط (الالتحام) صعباً ومع ذلك يساعد في المحافظة على انفصال السطوح المنزلاقة ، وهكذا يؤثر على معمل الاحتكاك لكن الفقد في المادة بالتأكسد عند درجة حرارة الغرفة في الظروف الجافة يكون قليل جدا .

إن الصورة تتغير بشكل مفاجئ عند الظروف الرطبة . حيث عندما يتعرض الفولاذ المطاوع للأكسجين والماء عند درجة حرارة الغرفة ، يصدأ بسرعة ويصبح فقدان المعدن بصورة أكثر سهولة ما لم تتخذ إجراءات خاصة حيث أن عمر أغلب الإنشاءات من التراجعات الهوائية إلى الجسور والسفن الحربية يكون محددًا بالتآكل الرطب كما حصل في المملكة المتحدة عندما كلف تبديل الأجزاء المتآكلة أو منع التآكل (مثل صبغ جسر فورث) بحدود 2000 مليون جنيه إسترليني .



#### الشكل (4-25)

#### التآكل الجاف والتآكل الرطب

إن سبب هذا التأثير المفاجئ للماء على معدل فقدان المادة يعود إلى أن ذرات الحديد تنتقل داخل المحلول في الماء كأيونات حديد  $Fe^{++}$  لتخلف كل

واحدة منها إلكترونين أثنين تفاعل أنودي (anodic reaction) ، توصل المعدن إلى المكان الذي يمكن أن يحدث فيه تفاعل اختزال الأوكسجين (oxygen reduction) لاستهلاك الإلكترونات التفاعل الكاثودي (cathodic reaction) ، وهذا التفاعل يولد أيونات الهيدروكسيل  $OH^-$  التي تتحد عندئذ مع أيونات  $Fe^{++}$  لتكون هيدروكسيد الحديد  $Fe(OH)_2$  ولكنه بدلا من أن يتكون على السطح حيث يمكنه إعطاء وقاية إلى حد ما سيكون ترسبات في الماء نفسه ويمكن أن يختصر التفاعل كالتالي :

أوكسجين + مادة ← أكسيد المادة المميّه (هيدروكسيد المادة) تماما كما يحصل في حالة التأكسد الجاف .

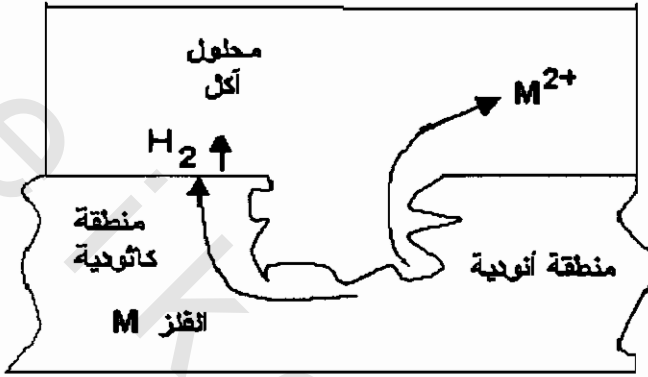
إن تكون وانحلال أيونات الحديد يشابه تكون وانتشار أيون  $M^{++}$  في غشاء الأكسيد عند ظروف التآكل الجاف كما أن تكون أيون الهيدروكسيل السالب قريب الشبه لاختزال الأوكسجين على سطح غشاء الأكسيد . وعلى أية حال فإن التفاعل السريع جدا الموجود في التآكل الرطب ناشئ عن ما يلي :

(a) إن هيدروكسيد الحديدوز  $Fe(OH)_2$  أما أن يترسب خارج المادة المتآكلة أو إذا ترسب على السطح فسيكون راسب غير مرتبط بإحكام إلى السطح وسيعطي وقاية قليلة أو قد لا يعطي إطلاقا .

(b) بناءً على ذلك فإن كل من  $M^{2+}$  و  $OH^-$  عادة ما تنتشر في الحالة السائلة وسيكون انتشارها بسرعة عالية جدا .

(c) في المواد الموصلة ، يمكن أن تتحرك الإلكترونات أيضا بسهولة كبيرة وتكون النتيجة هي أن تآكسد الحديد في الماء المشبع بالهواء الصدأ (rusting) ، سيتواصل بمعدل أسرع بملايين المرات من الذي يحدث في الهواء الجاف . وبسبب أهمية هذه النقطة فإن التآكسد الرطب هو مشكلة جدية بالاهتمام في المعادن .

ويبين الشكل (4-26) خلية تآكل موضعية حيث يؤدي عدم الانتظام في موضع ما كخدش سطحي أو تركيز أقل من أيون هيدروجين في محلول إلى تكوّن منطقة أنودية موضعية يتآكل فيها الفلز بواسطة أيونات  $M^{++}$  التي تمر داخل المحلول ، بينما تسري الإلكترونات المتحررة من أكسدة الفلز من المنطقة الأنودية إلى المنطقة الكاثودية حيث يتصاعد الهيدروجين عند السطح .



الشكل (4-26)

#### خلية تآكل موضعية

وتعتبر الرطوبة أحد العوامل الضرورية لتآكل جميع الفلزات وبالأخص الأكثر نشاطا . فإذا أنيبت أملاح في الرطوبة فإن سرعة التآكل تزداد لأنه في المحلول الإلكتروني يسهل انتقال الشحنات عن طرق حركة الأيونات . ويزداد معدل سرعة التآكل أيضا إذا كانت المادة المذابة تكون محلولاً حمضياً مثلما هو الحال مع ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت . كما يعد الأوكسجين الذائب في الماء عاملاً مهماً للتآكل . من المعروف أن فلز له جهد اختزال قياسي أكثر سالبية من القيمة  $-0.414$  فولت ، يمكن أن يتأكسد تلقائياً بالماء ويحرر الأوكسجين والجدول (4-5) يبين جهود الاختزال القياسية لبعض الفلزات والمواد الأخرى عند  $25^{\circ}C$  .

لا تتوقف درجة التآكل على موضع الفلز في جدول جهود الاختزال ولا على التفاعل الكاثودي فقط ، ولكن أيضاً وبالأهمية وبنفس الدرجة على البنية

البلورية للفلز ونوع الغشاء الرقيق أو طبقة الطلاء التي تغطي سطح الفلز .  
يمثل الشكل رقم (4-26) خلية تآكل موضعية التي يتفاعل فيها فلزا الألمنيوم  
والمغنيسيوم ، على سبيل المثال بسرعة مع الماء أو الهواء ، ولكن طبقة  
الأكسيد الرقيقة المتماسكة وغير المسامية التي تتكون على سطح الفلز لتحميه  
من المزيد من التآكل . ولذا يتآكل هذان الفلزان في الهواء بدرجة أقل من  
تآكل فلز الحديد الأقل نشاطا منهما . فالصدأ المتكون على سطح الحديد  
مسامي ومقشر لدرجة تسمح بمرور المواد الكيميائية الآكلة من خلاله بسهولة  
فتهاجم الفلز تحت طبقة الأكسيد ، مما يسبب نخرا مستمرا مثلما يحدث في  
الأنابيب الموجودة تحت سطح الأرض ، الأمر الذي يتطلب عمل إصلاحات  
باهضة التكاليف وفي بعض الحالات يستلزم الأمر استبدال أجزاء منها ومن  
هنا كان التفكير في ابتكار طرق الحماية من التآكل .

#### 3.20.4 معدلات التآكسد الرطب (Rate of Wet Oxidation)

وكما هو الحال بالنسبة للتآكل الجاف ، ترتبط معدلات التآكسد عموما  
بعلاقة ضعيفة مع القوة الفولتية المسيطرة (Voltage Driving Force)  
للتآكسد الرطب ، شرط أن يكون هذا المعدن عرضة للتآكل بالدرجة الأولى  
فالمعدل الواطئ للتآكسد الرطب للألمنيوم ناشئ عن صعوبة منع غشاء التآكسد  
الجاف الخفيف ( $Al_2O_3$ ) من التكون على سطح المعدن ومن الناحية الأخرى  
يتآكل الألمنيوم بسرعة كبيرة لأن أيونات الكلوريد تميل إلى كسر غشاء  
( $Al_2O_3$ ) الواقى وبسبب تأثير الأيونات الغريبة كهذه في أغلب البيئات  
التطبيقية فمعدلات التآكل تتغير بشكل واسع في الحقيقة لأغلب المواد .

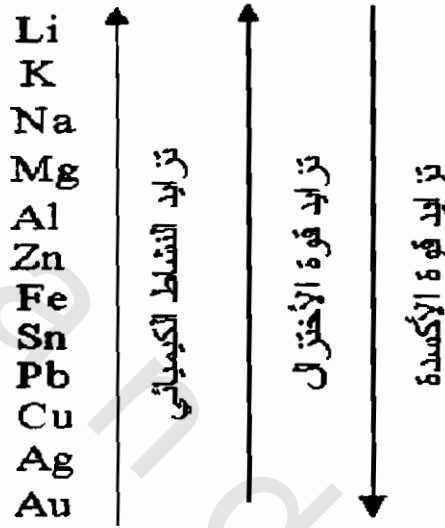
### جدول (4 - 5)

جهود الاختزال القياسية عند 25 م°

| عمل اختزال / تأكسد  | نصف تفاعل اختزال   | جهد الاختزال (فولت)<br>E |
|---|--|--------------------------|
| Li <sup>+</sup> / Li  | Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li  | 3.04 -                   |
| K <sup>+</sup> / K  | K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K  | 2.92 -                   |
| Ca <sup>2+</sup> / Ca   | Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ca  | 2.87 -                   |
| Na <sup>+</sup> / Na  | Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na  | 2.71 -                   |
| Mg <sup>2+</sup> / Mg   | Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg  | 2.37 -                   |
| Al <sup>3+</sup> / Al   | Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al  | 1.66 -                   |
| Zn <sup>2+</sup> / Zn   | Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn  | 0.76 -                   |
| Fe <sup>2+</sup> / Fe   | Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe  | 0.44 -                   |
| PbSO <sub>4</sub> / Pb  | PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 0.36 -                   |
| Co <sup>2+</sup> / Co   | Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Co  | 0.28 -                   |
| Ni <sup>2+</sup> / Ni   | Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni  | 0.25 -                   |
| Sn <sup>2+</sup> / Sn   | Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn  | 0.14 -                   |
| Pb <sup>2+</sup> / Pb   | Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb  | 0.13 -                   |
| D <sup>+</sup> / D  | 2D <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → D <sub>2</sub>   | 0.003 -                  |
| H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>                                 | 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>   | 0.0000                   |
| Sn <sup>4+</sup> / Sn <sup>2+</sup>                             | Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup>  | 0.15 +                   |
| Cu <sup>2+</sup> / Cu   | Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu  | 0.34 +                   |
| I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>                                 | I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup>   | 0.54 +                   |
| O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                  | O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 0.68 +                   |
| Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>                             | Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>   | 0.77 +                   |
| Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> / Hg                              | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2Hg  | 0.79 +                   |
| Ag <sup>+</sup> / Ag  | Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag  | 0.80 +                   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | 2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O        | 0.80 +                   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / NO                               | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → NO + 2H <sub>2</sub> O                                    | 0.96 +                   |
| Br <sub>2</sub> / Br <sup>-</sup>                               | Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Br <sup>-</sup>   | 1.07 +                   |
| O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O                               | O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O   | 1.23 +                   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> / Cr <sup>3+</sup> | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O    | 1.33 +                   |
| Cl <sub>2</sub> / Cl <sup>-</sup>                               | Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>   | 1.36 +                   |
| PbO <sub>2</sub> / Pb <sup>2+</sup>                             | PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O                                  | 1.46 +                   |
| Au <sup>3+</sup> / Au   | Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Au  | 1.50 +                   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Mn <sup>2+</sup>                | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O                     | 1.51 +                   |
| HClO / Cl <sub>2</sub>  | 2HClO + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O  | 1.63 +                   |
| PbO <sub>2</sub> / PbSO <sub>4</sub>                            | PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O | 1.68 +                   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O                | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O  | 1.78 +                   |
| F <sub>2</sub> / F <sup>-</sup>                                 | F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup>   | 2.87 +                   |

#### 4.20.4 السلسلة الكهروكيميائية (Electrochemical Chain)

إذا رتبت العناصر ترتيبا تصاعديا وفق جهد اختزالها القياسي على أساس أن جهد الهيدروجين القياسي يساوي صفر الجدول (4-5) وتنازليا حسب نشاطها الكيميائي سنحصل على سلسلة تعرف بالسلسلة الكهروكيميائية ، تبدأ بالفلز الأكثر نشاطا وهو الليثيوم وتنتهي بأقلها نشاطا وهو الذهب كما موضح في الشكل (4-27) أدناه :



الشكل (4-27)

السلسلة الكهروكيميائية للفلزات

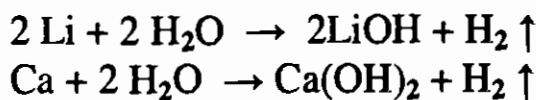
ويمكن إضافة عناصر فلزية أخرى لهذه القائمة حيث توضع في مواقعها الصحيحة بين هذه العناصر حسب درجة نشاطها الكيميائي الذي يمكن التنبؤ به من قيم جهد الاختزال القياسي الخاص بها في الجدول (4-5) . فمثلا جهد الاختزال القياسي للكالسيوم يساوي -2.87 فولت وعلى هذا الأساس يجب وضعه بين البوتاسيوم والصوديوم وهكذا .

إن فولتيات التآكل المدرجة في الجدول (4-5) سوف تخبرنا ماذا سيحدث أيضا عندما يربط معدنان مختلفان مع بعضهما ويغمران في ماء . فإذا ربطت النحاس مع الخارصين مثلا ، فإن الخارصين له فولتية تآكل أكبر من النحاس ولذلك سيصبح الخارصين هو المصعد (الأنود) وسيتم التفاعل معه ويصبح النحاس المهبط (الكاثود) حيث سيحدث تفاعل الأوكسجين وسوف لن يتم التفاعل معه .

#### 5.20.4 تأثير قيم جهد الاختزال على تفاعلات المعادن مع الماء (Effect of Reduction Potential on Reactions of Metals with Water)

بمعرفة قيم جهود الاختزال القياسية للمعادن ، ومن ثم معرفة موقعها في السلسلة الكهروكيميائية يمكن التنبؤ بخواص الفلزات وشرح تفاعلاتها وكمثال على ذلك سنقوم بتوضيح تفاعل الفلزات مع الماء لعلاقته بتآكل المعادن كما سيأتي شرحه لاحقا حيث نلاحظ ما يلي :

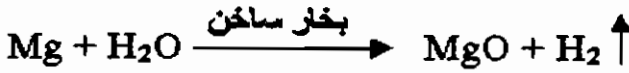
(a) العناصر الأربعة الأولى التي تقع على رأس قائمة السلسلة الكهروكيميائية وهي  $Ca, Na, K, Li$  وهي الفلزات الأكثر نشاطا على الإطلاق . وتعتبر عوامل مختزلة قوية جدا وتتفاعل بسهولة مع الماء البارد بإحلالها محل الهيدروجين وتكوين هيدروكسيد الفلز مثل :



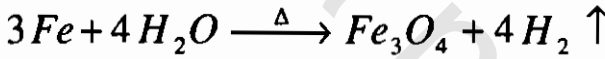
ويرجع سبب ذلك إلى أن جهودها الاختزالية السالبة جدا حيث نجد أن جهد الاختزال للليثيوم هو:  $\epsilon^\circ = -3.04$  فولت وللكالسيوم هو:  $\epsilon^\circ = -2.87$  فولت .



(b) الفلزات التي تلي الكالسيوم في السلسلة الكهروكيميائية وهي Zn , Al , Mg لها جهود اختزال سالبة وتحتل مواقع متقدمة في السلسلة إلا أنها لا تتفاعل عمليا مع الماء البارد نظرا لتكون طبقة رقيقة عازلة من هيدروكسيد الفلز شحيح الذوبان تمنع استمرار التفاعل وبذلك تقلل من نشاط الفلز مثل تفاعل المغنيسيوم مع الماء :



(c) الحديد يلي الخارصين في السلسلة الكهروكيميائية وجهد اختزاله القياسي هو أقل سالبية ويساوي -0.44 فولت ، ولهذا فهو أقل نشاطا ويتفاعل فقط وهو ساخن إلى درجة الاحمرار مع بخار الماء ، ويتكون أكسيد الحديد المغناطيسي ويتصاعد غاز الهيدروجين :



(d) القصدير والرصاص يليان الحديد في السلسلة الكهروكيميائية بجهد اختزال قياسي هما على التوالي - 0.14 و - 0.13 فولت وهي جهود أكثر سلبية من جهد الهيدروجين القياسي إلا أنها ضعيفة النشاط بحيث لا تتفاعل لا مع الماء الساخن أو مع بخار الماء .

(e) الفلزات من النحاس إلى الذهب (نهاية السلسلة) تأتي بعد الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية بجهود اختزال قياسية موجبة ، فمثلا جهد اختزال النحاس يساوي +0.34 فولت ، ولذلك لا يمكنها بأي حال من الأحوال محل الهيدروجين وتوصف بأنها فلزات غير نشطة وهي لا تتفاعل مطلقا مع الماء البارد أو البخار .

#### 6.20.4 حساب جهد الخلية الكهروكيميائية من جهد الاختزال القياسي (Calculating Cell's Potential from Reduction Potential)

ذكرنا سابقا أن الخلايا الكهروكيميائية تعتبر مصدرا للتيار الكهربائي ، وهذا التيار في الحقيقة ناتج عن دفع أو إجبار الإلكترونات على السريان من القطب السالب أو المهبط إلى القطب الموجب أو المصعد وتسمى القوة المحركة للإلكترونات في الدائرة الخارجية تحت الظروف الانعكاسية بالـ (Electromotive Force) ، أو ما يعرف بالقوة الدافعة الكهربائية وتقاس بوحدة جهد الاختزال وهي الفولت . إن القوة الدافعة الكهربائية تعتمد على تركيز الأيونات في نصفي الخلية ودرجة الحرارة والضغط . وعند الظروف القياسية من درجة حرارة وضغط (تركيز الأيونات 1 مول لكل لتر ودرجة حرارة 25 م° وضغط 1 جو ) تدعى تلك القوة الكهربائية بجهد الخلية القياسي ويرمز لها بـ  $E^\circ$  ويعبر عن الواقع عن فرق جهد الاختزال القياسي لنصفي الخلية .

وتدل الإشارة الموجبة لجهد الخلية على أن التفاعل الجاري في الخلية يحدث تلقائيا أو ذاتي الحدوث وعليه فإن :

$$\text{جهد الخلية} = \text{جهد المهبط (الكاثود)} - \text{جهد المصعد (الأنود)}$$

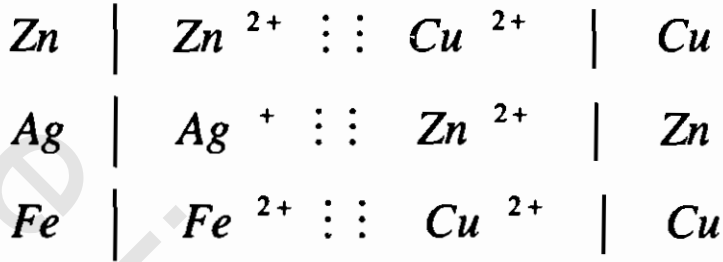
أو :

$$E^\circ = \varepsilon^\circ_{\text{cathode}} - \varepsilon^\circ_{\text{anode}} \dots\dots\dots (26 - 4)$$

وفي المثال التالي توضيح لتلك الحسابات.

## مثال (4 - 14)

باستخدام البيانات في الجدول (4-5) أحسب جهد الخلية القياسي للخلايا الجلفانية التالية ، وأكتب التفاعل الكلي الحادث فيها وبين ما إذا كان التفاعل في الخلية تلقائي أم غير تلقائي .



الحل :

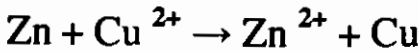
(a) بما أن :

$$E^{\circ} = \varepsilon^{\circ}_{cathode} - \varepsilon^{\circ}_{anode}$$

وبالنظر إلى رمز الخلية يكون Zn هو المصعد و Cu هو المهبط وعليه فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوي :

$$E^{\circ} = 0.34 - (0.76 -) = 0.34 + 0.76 = 1.10 \text{ فولت.}$$

والتفاعل الكلي للخلية هو :

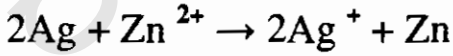


وهو تفاعل تلقائي لأن جهد الخلية القياسي قيمته موجبة وهذه الخلية منتجة للتيار الكهربائي .

(b) عند مراجعة جهود الاختزال لهذه الخلية وكما سبق شرحه في الفرع (a) نجد أن الفضة Ag هو المصعد هنا والخارصين Zn هو المهبط ولذلك فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوي :

$$- 0.76 - ( 0.80 ) = - 1.56 \text{ فولت .}$$

والتفاعل الكلي لهذه الخلية هو:



وهو تفاعل غير تلقائي أي لا يحدث من تلقاء نفسه ولا يمكن الحصول على تيار كهربائي من هذه الخلية بالترتيب المبين أعلاه .

(c) القوة الدافعة الكهربائية للخلية هي بنفس الطريقة 0.78 فولت والتفاعل الكلي لها هو  $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$  وهو تفاعل تلقائي.

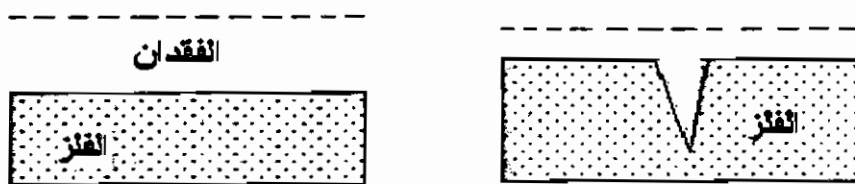
#### 21.4 التفاعل الموضعي " تشقق التآكل "

(Localized Attack "Corrosion Cracking")

من الطبيعي أن نجد أن التآكل الرطب يهاجم المعدن انتقائيا إضافة إلى أو بدلا من مهاجمته بانتظام . وهذا يمكن أن يؤدي إلى فشل الجزء المهاجم بصورة أكثر فاعلية وأكثر سرعة مما يمكن استنتاجه من معدلات التآكل الإجمالية (شكل 4 - 28) .

إن تأثير الإجهاد والتآكل مجتمعين يمكن أن يكون سيئا بصورة خاصة ومؤديا إلى الشقوق التي تتوسع بسرعة وبشكل غير متوقع . وهناك أربعة

أشكال من تشققات التآكل تؤدي عموماً إلى الفشل غير المخطط له وهذه الأنواع هي :



الشكل (4-28)

التفاعل الموضعي ( أو المهاجمة الموضعية )

(a) تشقق التآكل الإجهادي (Stress Corrosion Cracking) تنمو الشقوق في بعض المواد والبيئات بشكل مستقر تحت شدة إجهاد ثابتة ومن الواضح أن هذا شيء خطير فالتركيب الذي يكون آميناً عند بنائه يمكن أن يصبح غير آمن مع الزمن ، وأمثلة ذلك النحاس الأصفر في الأمونيا والفولاذ المطاوع في الصودا الكاوية وبعض سبائك الألمنيوم والتيتانيوم في الماء المالح .

(b) تآكل الكلال (Corrosion Fatigue) إن التآكل يزيد من معدل نمو شقوق الكلال في أغلب المعادن والسبائك . فمثلاً يقل الإجهاد الذي يعطي  $N = 5 \times 10^7$  دورة بمعدل أربع مرات في الماء المالح للعديد من أنواع الفولاذ ومعدل نمو الشق سيكون أكبر بكثير من مجموع معدلات التآكل والكلال إذا أثر كل منهما على حدة .

(c) تفاعل الحدود البلورية (Intergranular Attack) تمتلك الحدود البلورية خواص تآكل تختلف عن الحبيبات والعديد منها تتآكل بشكل تفضيلي لتنتج بذلك شقوقاً تتوسع بعدئذ بعملية بالتآكل الإجهادي أو تآكل الكلال .

## (d) النقر (Pitting)

إن التفاعل التفضيلي يمكن حصوله أيضا عند التشققات المتواجدة في الغشاء الأكسيدي والمتسببة عن الحك أو الكشط أو عند المركبات المترسبة في بعض السبائك .

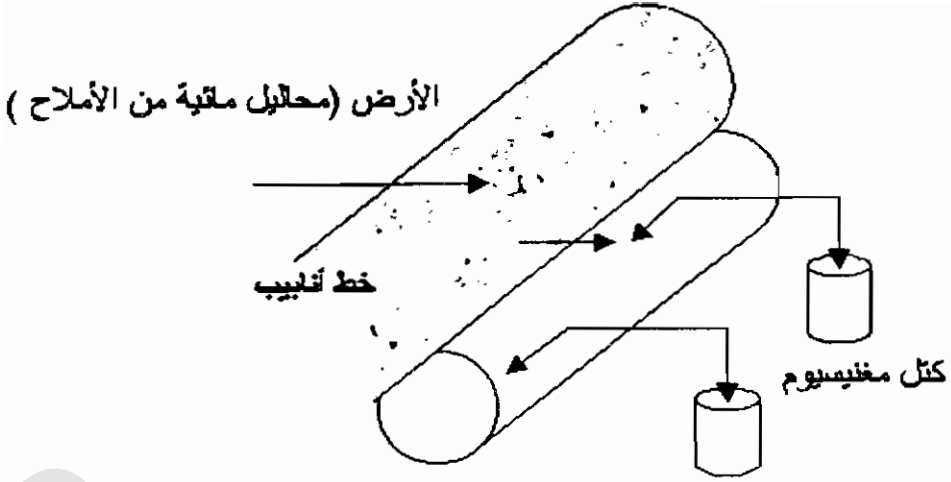
وللاختصار فإن الأكثر احتمالا حصول فشل التآكل غير المتوقع بسبب التفاعل الموضعي بدلا من التآكل المنتظم (Uniform Corrosion) ، والذي يمكن اكتشافه بسهولة . وبالرغم من أن مراجع التآكل مفيدة لعمل الاختبارات الأولى للمواد في التطبيقات التي يكون فيها التآكل مهما ، إلا أنه يجب فحص الأجزاء الحرجة على مدى الحياة وبشكل دوري حتى الكسر بتجارب مسيطر عليها بحيث تشابه البيئة الحقيقية لأقرب ما يمكن .

## 22.4 الحماية من التآكل (Protection Against Corrosion)

في الحقيقة يصعب تقدير حجم الخسائر الهائلة التي يتحملها الاقتصاد العالمي بسبب صدأ الحديد، ولغرض وقاية الحديد من التآكل تستخدم عدة طرق مختلفة منها .

### 1.22.4 الحماية الكاثودية (Cathodic Protection)

وهي إحدى الطرق الهامة المستعملة لحماية الحديد من التآكل وخاصة خطوط الأنابيب تحت الأرض . ويتم ذلك بربط الأنبوب عن طريق سلك جيد التوصيل الكهربائي بقطع من فلز نشط مثل المغنيسيوم مدفونة في الأرض بالقرب من الأنبوب المطلوب حمايته كما موضح في الشكل (4-29) ، وهذا يجعل الحديد يعمل كمهبط بدلا من مصعد . فبدل من فقدان الحديد لإلكتروناته بواسطة عوامل الأكسدة (عوامل التآكل) التي تهاجمه ، فإنها ترحل عبر السلك من المعدن الأكثر نشاطا وبذلك تتآكل كتل المغنيسيوم وتتم صيانة خط الأنابيب الثمين .



الشكل (29-4)

الحماية الكاثودية لأنبوب

ويستعمل هذا النوع من الحماية أيضا في تركيبات الفولاذ المعرضة لماء البحر مثل مسطحات التنقيب عن النفط وهياكل السفن الكبيرة والزوارق البخارية وغيرها .

#### 2.22.4 التغطية بالفلزات (Metal Coating)

إن تغطية الحديد بطبقة من فلز آخر أقل نشاطا منه أي يقع تحته في السلسلة الكهروكيميائية تسمى بالحماية الأنودية (Anodic Protection) لا تقي الحديد من التآكل إلا خلال الفترة التي تبقى فيها الطبقة الواقية دون تلف . مثال ذلك الحديد المغطى بالقصدير . أما في حالة تغطية صفائح الحديد بطبقة من فلز آخر أكثر نشاطا من الحديد أي ما أستخدم عليه مسبقا بالحماية الكاثودية ، فإن فلز التغطية يذوب أولا مضحيا بنفسه وقاية للحديد . مثال ذلك الحديد المجلفن أي المغطى بالخارصين .

يغطي الحديد أو الفولاذ عادة بفلزات مثل الخارصين والقصدير والنحاس والكروم لعزله كليا عن التأثير التآكلي للوسط المحيط . وتتم التغطية أو الطلاء أما بالغمس في حمام المعدن المنصهر مثل التغطية الحرارية بالخارصين ، وأما جلفانيا كما في حالات التغطية بالقصدير والنيكل والكروم والنحاس .

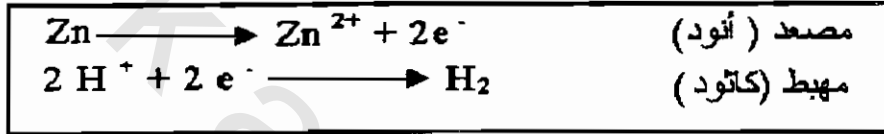
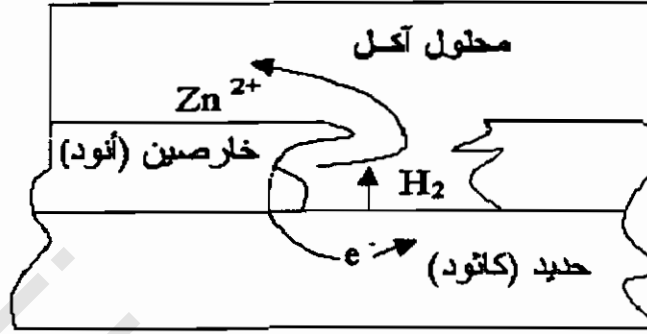
في حالة الحديد المجلفن يقوم الخارصين بحماية الحديد من التآكل بطريقتين ، أولا بتفاعله مع الرطوبة وغاز ثاني أكسيد الكربون لتتكون طبقة رقيقة ملتصقة من كربونات الخارصين القاعدية  $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$  والتي تمنع الأوكسجين أو حتى الرطوبة من التلامس أو التفاعل مع الخارصين أو الحديد وحتى إذا خدشت أو ثقت طبقة الخارصين ووصل الأوكسجين إلى الحديد ، فإن الخارصين سيظل يحمي الحديد بالتأثير الإلكتروني حيث أنه يتأكسد بسهولة أكثر من الحديد ، وعندما يكون الفلزان متصلين يصبح الخارصين المصعد في الخلية الجلفانية الموضعية بينما يصبح الحديد هو المهبط وهكذا ، يتأكسد الخارصين ويبقى الحديد محميا لكونه الكاثود الشكل (4-30) ، لكن في حالة الحماية الأنودية مثلما هو الحال مع الحديد أو الفولاذ المطلي بالقصدير إذا حدث خلل وخدش في طبقة القصدير ، بحيث تصبح غير قادرة على الوقاية ، عندها يكون القصدير مع الفلز الأساسي خلية جلفانية يزداد معها تآكل الحديد الذي يعمل كأنود نظرا لأن جهد اختزاله القياسي هو أكثر سالبية من جهد القصدير .

#### 3.22.4 التغطية بالطلاء " الأصباغ " (Electroplating)

تحتوي الأصباغ على جسيمات غروية وأهم تلك الأصباغ الواقية المعروفة هي أكسيد الرصاص الأحمر ( $Pb_3O_4$ ) ، والموزع توزيعا جيدا وهذا ما يوضحه الشكل (4-30) ، والذي يبين خلية موضعية من الحديد في مادة عضوية رابطة ، حيث أنه والخارصين يكونا على سطح الحديد طبقة من الأكسيد مترابطة قوية تمنع التلامس مع الهواء الرطب .



ويدخل ضمن هذه الطرق أيضا الطلاء بالورنيش النيتروسليولوزي والذي يستعمل على نطاق واسع في دهان هياكل السيارات والحافلات والتغطية تكون بطبقة واقية من الزيوت والدهون والفار وغيرها تقوم هذه الدهانات بمهمتها ما دامت الطبقة المغطاة متماسكة . ولكن عندما تكشف هذه الطبقة الواقية يحدث التآكل في المواضع المكشوفة .



#### الشكل (4-30)

خلية موضعية من الحديد والخارصين

#### 4.22.4 دهانات أخرى واقية من الصدأ

وهذه تحتوي على فوسفات الخارصين  $Zn_3(PO_4)_2$  ، وأكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  ، وكرومات الخارصين  $ZnCrO_4$  ، وكرومات الرصاص  $PbCrO_4$ .

#### 5.22.4 الفسفة" المعالجة بحمض الفوسفوريك" (Phosphating)

يعالج الحديد بحمض الفوسفوريك فتتكون طبقة واقية من فوسفات الحديد الهيدروجينية  $Fe_2(HPO_4)_3$  متماسكة فوق سطح المعدات الحديدية .

## 23.4 تمارين

س1- وضح كيف يتم تكوين السليكا  $\text{SiO}_2$  بالرابعة التساهمية .

س2- الجدول التالي يبين درجات غليان كل من  $\text{CH}_4$  ,  $\text{NH}_3$  ,  $\text{CCl}_4$  وضح سبب الاختلاف الكبير في درجات غليانهم .

| المادة         | درجة الغليان ( م ° ) |
|----------------|----------------------|
| $\text{CH}_4$  | - 161.4              |
| $\text{NH}_3$  | - 33.4               |
| $\text{CCl}_4$ | 76.8                 |

س3- كيف تتم الرابطة الأيونية في كل من  $\text{NH}_3$  ,  $\text{MgO}$  ,  $\text{MgCl}_2$  .

س4- بين كيف تتم الرابطة التساهمية في كل من الميثان  $\text{CH}_4$  والكلوروميثان  $\text{CH}_3\text{Cl}$  .

س5- مسافة التوازن البينية الذرية لجزيء  $\text{NaCl}$  هي  $0.28 \times 10^{-9} \text{ m}$  احسب قوتي التجاذب والتنافر الناتجتين من هذا الترابط .

س6- إذا علمت أن طاقة الترابط الأيوني لجزيء  $\text{NaCl}$  يمكن حسابها من المعادلة التالية :

$$F = \frac{me_1e_2c_E^2}{a} \div \frac{b}{a^n}$$

وإذا كانت قيمة  $b = 0.4 \times 10^{-105} \text{ J.m}^9$  . احسب طاقة الترابط الأيوني مستخدماً البيانات المعطاة في المسألة 5 أعلاه .

س7- أثبت أن نسبة  $\frac{r_1}{r_2}$  لعدد تنسيقي :

(a) مقداره 4 هي 0.225 .

(b) مقداره 6 هي 0.41 .

(c) مقداره 8 هي 0.732 .

س8- الجرافيت والماس صورتان من صور الكربون النقي . والرابطة في أحدهما عبارة عن رابطة تساهمية فقط ، بينما في الآخر ترتبط ذراته جزئيا بالرابطة المعدنية . وأحد المادتين موصلة للكهرباء بينما الأخرى عازلة. حدد الرابطة في كل مادة منهما وكذلك خواصها .

س9- كم عدد الروابط التساهمية في قطعة صغيرة من الماس تحوي  $10^{20}$  ذرة .

س10- أذكر العوامل المؤثرة على العدد التنسيقي لمركب أيوني وآخر تساهمي .

س11- ما هو نصف قطر أصغر كاتايون له عدد تنسيق :

(a) 6 مع أيون  $O^{2-}$  دون حدوث تزاخم .

(b) 8 مع أيون  $O^{2-}$  دون حدوث تزاخم .

س12- يحيط ستة أيونات من  $O^{2-}$  بأيون مغنيسيوم  $Mg^{2+}$  احسب أصغر مسافة بين سطوح أيونات الأوكسجين معتبرا أن الأيونات كرات صلبة أنصاف أقطارها المذكورة في الجدول الدوري .

س13- تحيط ستة أيونات  $Cl^-$  بأيون الصوديوم  $Na^+$  . احسب أصغر مسافة بين سطوح أيونات الكلور  $Cl^-$  معتمدا على المعلومات الموجودة في الجدول الدوري .

س14- صنف الروابط المختلفة من حيث كونها ذات خواص اتجاهية أو غير اتجاهية ، أدم إجابتك بالأمثلة .

س15- ما هو عدد التنسيق لأيوني Cl و Cs في جزيء CsCl .

س16- أكمل العبارات التالية :

- (a) الأكسدة هي عملية اتحاد.....مع عناصر ومركبات أخرى.  
(b) الاختزال هو عملية ..... الأوكسجين من مركباته.  
(c) الأكسدة و ..... عمليتان متلازمتان.  
(d) يعتبر فقد الإلكترونات عملية..... واكتسابها عملية.....  
(e) المادة التي تكتسب إلكترونات تسمى عامل.....وتلك التي تفقدها تسمى عامل.....  
(f) من أمثلة عمليات الأكسدة والاختزال التي لها علاقة بالحياة اليومية هي عمليات.....وتوليد الكهرباء وإنتاج.....

س17- ضع علامة (√) أو (X) أمام كل من العبارات التالية :

- (a) اشتق لفظ الأكسدة أصلا من تفاعل اتحاد الأوكسجين مع العناصر الأخرى.  
(b) الإلكترونات التي تفقد بالكامل في الأكسدة تكتسب بالكامل في الاختزال .  
(c) لا تحدث عمليات أكسدة واختزال داخل جسم الإنسان .  
(d) يحدث التآكل الجاف بالاتحاد غير المباشر بين الفلز وأوكسجين الهواء .  
(e) يعتبر التفاعل غير تلقائي إذا كانت قيمة القوة الدافعة الكهربائية له موجبة .

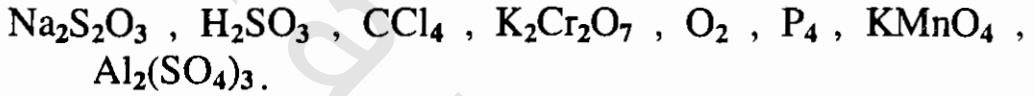
س18- ناقش عمليتي الأكسدة والاختزال في المفهوم التقليدي وفي ضوء النظرية الإلكترونية الحديثة مع ذكر الأمثلة .

س19- عرف العامل المؤكسد والعامل المختزل مع ذكر بعض الأمثلة . ثم أكتب معادلات متزنة لبعض تفاعلات الأكسدة والاختزال .

س20- عرف عدد التأكسد ثم أحسب عدد التأكسد للذرات التالية في مركباتها المدرجة إزاء كل منها .

- (a) الحديد Fe في كل من  $Fe_2(SO_4)_3$  ,  $FeCl_2$  ,  $Fe_2O_3$  ,  $FeO$  .  
(b) الكلور Cl في  $Cl_2$  , البروم Br في  $Br_2$  .  
(c) الكبريت S في  $H_2SO_4$  ,  $SO_3$  ,  $SO_2$  ,  $H_2S$  .  
(d) الفوسفور P في  $H_3PO_4$  ,  $PCl_5$  ,  $P_2O_5$  ,  $PCl_3$  .

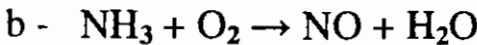
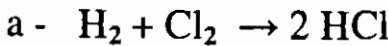
س21- باستخدام قواعد تعيين عدد التأكسد ، أحسب عدد تأكسد كل ذرة فيما يلي :

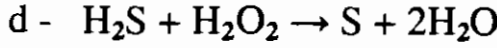
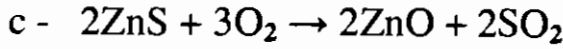


س22- أشرح ما يحدث في التفاعلات الآتية على ضوء المفهوم الحديث للتأكسد و الاختزال داعماً إجابتك بالمعادلات الضرورية :

- (a) تحول كبريتات الحديدوز  $FeSO_4$  إلى كبريتات الحديد  $Fe_2(SO_4)_3$  .  
(b) إحلل الخارصين محل النحاس في محلول كبريتات النحاس .  
(c) إحلل المغنيسيوم محل هيدروجين الحامض .  
(d) تفاعل الكربون مع أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  .  
(e) إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  في محلول اليود .

س23 عين العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات التالية علماً أن قسم منها غير متزنة :





س 24- علل سبب كل مما يلي :

(a) يظل الحديد المجلفن محميا حتى لو خدشت طبقة الخارصين بينما يزداد معدل التآكل إذا خدشت طبقة القصدير المطلي به الحديد .

(b) لا يمكن الحصول على تيار كهربائي عند غمر قضيب من الخارصين في محلول من كبريتات النحاس .

(c) عدم تفاعل الألمنيوم مع الماء البارد مع أن جهد اختزاله القياسي - 1.66 فولت .

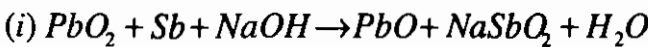
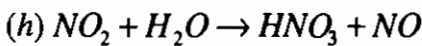
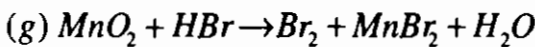
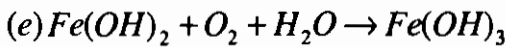
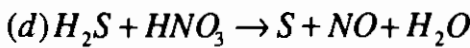
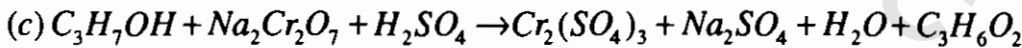
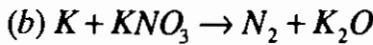
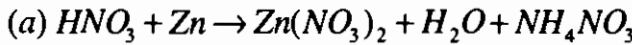
(d) يتآكل الألمنيوم والمغنيسيوم بدرجة أقل من تآكل الحديد رغم أنهما أكثر نشاطا .

(e) يرتبط التآكل بالنشاط الكيميائي للفلزات .

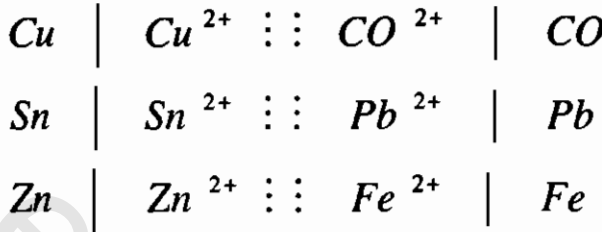
س 25- رتب الفلزات التالية تصاعديا حسب زيادة نشاطها الكيميائي من معرفة جهد الاختزال القياسي لها وبموجب موقعها في السلسلة الكهروكيميائية .

Ni , Fe , Au , K , Cu , Zn , Pb

س 26 - وازن المعادلات التالية بواسطة طريقة التغير في عدد التأكسد . وتعرف على العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل تفاعل من التفاعلات التالية .



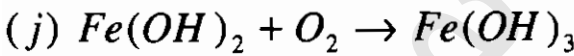
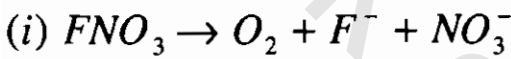
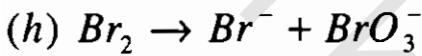
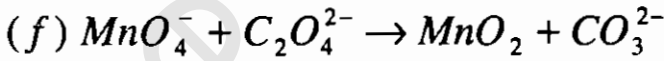
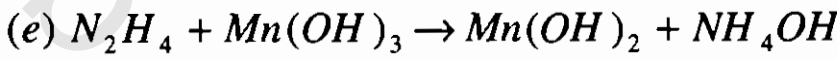
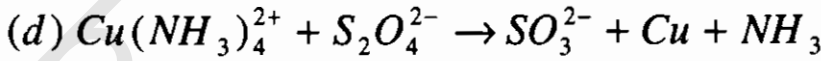
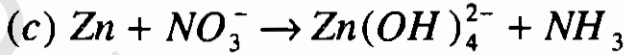
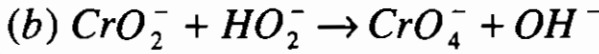
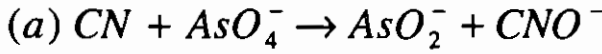
س27- باستخدام جهود الاختزال القياسي المدرجة في الجدول (5-4) أحسب الجهود القياسية للخلايا الجلفانية التالية ، وأكتب معادلة نصف التفاعل الكيميائي لكل منها موضحا نصف تفاعل الأكسدة - الاختزال وهل التفاعل تلقائي أم غير تلقائي .



س28- وازن المعادلات التالية بطريقة الأيون - إلكترون علما أنها تحدث في وسط حمضي ثم حدد العامل المؤكسد والمختزل لكل تفاعل .

- (a)  $Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$   
 (b)  $Zn + NO_3^- \rightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$   
 (c)  $Cr + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + H_2$   
 (d)  $Cr_2O_7^{2-} + H_2AsO_3 \rightarrow Cr^{3+} + H_3AsO_3$   
 (e)  $I^- + SO_4^{2-} \rightarrow I_2 + H_2S$   
 (f)  $Ag^+ + AsH_3 \rightarrow H_3AsO_4 + Ag$   
 (g)  $S_2O_3 + I_2 \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$   
 (h)  $Cr_2O_7^{2-} + CH_3CH_2OH \rightarrow Cr^{3+} + CH_3CHO$   
 (i)  $PbO_2 + Cl^- \rightarrow Pb^{2+} + Cl_2$   
 (j)  $MnO_4^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + Mn^{2+}$   
 (k)  $IPO_4 \rightarrow I_2 + H_3PO_4^-$   
 (l)  $P_4 \rightarrow PH_3 + IO_3^- + H_2PO_2^-$   
 (m)  $Cu + Cl^- + As_4O_6 \rightarrow CuCl + As$   
 (n)  $HSO_2NH_2 + NO_3^- \rightarrow N_2O + SO_4^{2-}$

س29- وازن المعادلات التالية بطريقة الأيون - إلكترون علما أنها تحدث في وسط قاعدي ثم حدد العامل المؤكسد والمختزل لكل تفاعل .



س30- ما هي صيغة المركب المكون من  $Cu^{2+}$  و  $C_2H_3O_2^-$  .

س31- بعض المواد غير العضوية المستخدمة في وقاية الحديد من الصدأ .