الفصل الخامس

علم الكهرباء الساكنة (المستقرة)
Electrostatics

(٥,١) مقدمة Introduction

الخاصية الأساسية للإلكترونات والبروتونات هى الشحنة. والجسيمات المشحونة إما أن تكون ذات شحنة موجبة أو سالبة، وقد أظهرت التجارب العلمية أن الشحنات المتشابهة تتنافر، بينما الشحنات المختلفة في النوع تتجاذب. إن ذلك ما هو إلا نتيجة تفاعلات الكهرباء الساكنة، وهي المسئولة عن وجود الجزيئات وخواصها الكيميائية والديناميكية الحرارية.

(٥,٢) قانون كولوم Coulomb's law

سوف نبدأ بمناقشة أبسط تفاعلات الكهرباء الساكنة التي بين شحنتين معزولتين مهملين حجمهما بالنسبة للمسافة الفاصلة بينهما. أوضح كولوم تجريبياً أن مقدار القوة f بين الجسيمين المشحونين يتناسب طردياً مع مقدار شحناتهما q_1 و q_2 على التوالي، وعكسياً مع مربع المسافة التي تفصل بينهما r:

obeikandi.com

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{q_1 q_2}{r^2}\right) \qquad (5.1)$$

إن القوة الإستاتيكية بين الجسيمات هي كمية متجهة، فإذا وجد جسيمان مشحونان فإن القوة المؤثرة على كل منهما تكون على الخط الواصل بينهما. إذا كان لشحنات النقطة نفس إشارة القوة فإنها تتنافر، وخلاف ذلك تتجاذب. ويعتمد مقدار القوة بين الجسيمات على نوع الوسط بين الشحنات، ويعبر عن ذلك باستخدام العامل ε المعروف بسماحية الوسط*. وتأثير القوى الإستاتيكية موضح في مصطلحات المجال الكهربي. إن شد المجال الكهربي E عند نقطة معينة في الفراغ تعرف بالقوة المؤثرة على وحدة الشحنات الموجبة (شحنة اختبار test charge) الموضوعة في هذا المجال عند هذه النقطة. والقوة المؤثرة بواسطة شحنة الاختبار q تكون $F = Qe$؛ ولذلك فإن المجال الكهربي E هو متجه موازٍ للقوة F **. ومن قانون كولوم Coulomb's law، إن المجال الكهربي عند الموقع r بعيداً عن الشحنة المعزولة q الواقعة عند نقطة الأصل هو:

---

* إن سماحية الوسط يعبر عنها عادة كـ $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$ حيث ε_0 هي ثابت أساسي معروف بسماحية الفراغ و ε_r هي السماحية النسبية للوسط. لـ ε_0 قيمة 8.854×10^{-12} $J^{-1}C^2m^{-1}$. $\varepsilon_r > 1$؛ ولذلك جهد التفاعل في الوسط أكثر انخفاضاً منه في الفراغ. النتيجة من التفاعل الأيوني المنخفض تكون الاختلافات العريضة في سرعات التفاعلات الأيونية في المحلول مع مذيبات مختلفة.

الجدول رقم (٥,١): بعض السماحيات النسبية:

Molecule	ε_r
CCl_4	2.2
C_6H_6	2.3
C_2H_5OH	24.3
CH_3OH	32.6
H_2O	78.5

لاحظ أن القيمة العالية لـ ε_r بالنسبة H_2O. إن تفاعل كولوم يخفض كثيراً من فراغها عندما تكون الأيونات في المحلول ولهذا H_2O.

** تمرين (٥,١): في نظام متناسق مستطيل وضعت الشحنة 2×10^{-8} C عند نقطة الأصل، ووضعت الشحنة -2×10^{-8} C عند النقطة $x = 6m$ و $y = 0$. ما هو مقدار واتجاه المجال الكهربي عند (أ) $x = 3m$ و $y = 0$ و(ب) $x = 3m$ و $y = 4m$؟

$$E = \frac{q_1}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\frac{\vec{r}}{r} \tag{5.2}$$

ويرتبط الجهد الإستاتيكي الكهربي V ارتباطاً وثيقاً بالقوة الكهربية الإستاتيكية. ويعرف الجهد الإستاتيكي الكهربي عند نقطة معينة في المجال الكهربي بأنه الشغل المبذول لجلب وحدة الشحنات الموجبة من ما لانهاية إلى هذه النقطة على اتجاه المجال الكهربي. وتعطي الميكانيكا التقليدية العلاقة بين القوة والجهد (المعادلة 1.22)

$$F = -\nabla V \tag{5.3}$$

ومن ثمَ، يكون الجهد الإستاتيكي الكهربي:

$$V = -\int_{\infty}^{r} F \cdot dr = \frac{q_1}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{5.4}$$

ولذلك طاقة وضع التفاعل U، للشحنة q_2 مع الشحنة q_1 تكون:

$$U = q_2 V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

نظراً لأن الجهد الإستاتيكي الكهربي* هو كمية عددية، فإن الجهد الإستاتيكي الكهربي النهائي الناتج عند عدة شحنات هو ببساطة المجموع الجبري لمساهمتها الفردية. ووفقاً لذلك، عند معالجة المواقف المعقدة فإنه من الأسهل التعامل مع الجهد الكهربي بدلاً من متجهة المجال الكهربي E. وتعتبر قوة كولوم** ذات تأثير قوي ومستمر ويمتد تأثيره إلى المسافات أكبر بكثير من تأثير أي قوة داخلية للجزيئات.

---

* تمرين (٥،٢): قارن مقدار القوى الكهروستاتيكية وقوى التجاذب بين الإلكترون والبروتون في ذرة الهيدروجين.

** توضيح: إن هذا التفاعل طويل المدى (ذو التأثير الممتد) غير مثالي جداً حتى في محاليل الإلكتروليت المخففة جداً. المناقشة الإضافية على محاليل الإلكتروليت تجدها في كتاب كوميتون وساندرز بعنوان: Electrode Potentials OCP 41.

obeikandl.com

(٥,٣) نموذج بوهر لذرة الهيدروجين The Bohr model of the hydrogen atom

إن نموذج بوهر لذرة الهيدروجين يتكون من إلكترون وحيد كتلته m_e يتحرك في مدار دائري نصف قطره r حول بروتون وحيد. ويوفر التجاذب الكهروستاتيكي بين الإلكترون والبروتون قوة الجذب المركزية المطلوبة لحفظ الإلكترون في المدار:

$$F = \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

والطاقة الحركية KE هي:

$$KE = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

والطاقة الكلية E_{tot} لدوران الإلكترون حول النواة هي ببساطة مجموع الطاقات الحركية والوضع:

$$E_{tot} = KE + PE = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

وافترض بوهر أنه يسمح فقط للإلكترون أن يكون في المدارات التي تمتلك كمية حركة زاوية L هي مضاعفات العدد الصحيح لـ $h/2\pi$*. ولذلك فإن شرط أن يكون المدار ثابت هو:

$$L = m_e v r = n\hbar \qquad (5.5)$$

ومن ثم نستطيع أن نُصيغ الطاقة الحركية كالتالي** :

---

* استخدام علاقة دي برولي في المعادلة (5.5) يؤدي إلى الشرط بأن محيط مدار النصف قطر r يجب أن يكون عدداً صحيحاً من الأطوال الموجية λ:

$$mvr = pr = \frac{nh}{2\pi}$$

و

$$2\pi r = \frac{nh}{p} = n\lambda$$

** وحتى يكون دقيقاً تماماً نحن لا نستعمل m_e لكن الكتلة المختزلة لنظام بروتون– إلكترون، μ

$$\mu = \frac{m_e m_p}{(m_e + m_p)} \approx m_e$$

$$KE = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m_e r^2}$$

وبمقارنة صيغتي طاقة الحركة السابقتين فإنه يكون لدينا :

$$r = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m_e e^2}$$

والنتيجة المذكورة آنفاً هي منطقية فيزيائياً، كما أنها تتنبأ بأن نصف قطر المدار يجب أن يزداد كلما ازداد n، حيث إن n هو عدد الكم الرئيسي principal quantum number. ومن ثم فإن الطاقة الكلية $E_{tot}(n)$، تكون كما يلي :

$$E_{tot}(n) = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{\Re}{n^2} \qquad (5.6)\ ^*$$

حيث يعرف $\Re$ بثابت ريدبرج** Rydberg constant.

(٥,٤) النموذج الأيوني The ionic model

يمكن أن تستعمل الحجج الكهروستاتيكية البسيطة لتقدير طاقة الشبكية للمواد الأيونية الصلبة. ونظراً لوجود كاتيون cation وحيد في الشبكية الأيونية، فإن طاقة الوضع لهذا الكاتيون U^+ الناتجة عن تفاعله مع كل الأنيونات والكاتيونات الأخرى في الشبكية يمكن التعبير عنها رياضياً كالتالي :

$$U^+ = \left[\frac{z_+ e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right]\sum_i \frac{z_i}{r_{+i}} = \left[\frac{z_+ e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right]\sum_i \frac{z_i}{A_{+i}}$$

---

* تتيح لنا المعادلة (5.6) تفسير الطيف الذري للهيدروجين؛ لأن الترددات المنفصلة للضوء الممتص يجب أن تقابل الانتقالات بين مستويي طاقة ذات أعداد كم أساسية n_1 و n_2 على التوالي.

** تمرين (٥,٣): احسب قيمة ثابت ريدبرج بالنسبة إلى ذرة الهيدروجين وتردد الانتقال $n=2 \rightarrow n=1$. احسب طاقة تأين الذرة. وكيف تقارن هذه القيمة مع طاقة التأين من Li^{2+}؟

obeikandl.com

حيث إن z_+ هي شحنة الكاتيون و r_{+i} هي المسافة الفاصلة بين الكاتيون والأيون i للشحنة $z_i e$ الواقعة في الشبكية. إذا كانت أقل مسافة واقعة بين الكاتيون والأنيون هي r_0، حينئذ يمكن أن يعبر عن المسافات r_i مثل $r_{+i} = A_{+i} r_0$ حيث A_{+i} يمثل عدداً يعتمد على التركيب البلوري. والتعبير المشابه U^-، خاص للأنيون؛ ولذلك فإن الطاقة الكامنة الكلية U_{tot} لبلورة تحتوي على مول من الأيونات يكون ببساطة $U_{tot} = (U^+ + U^-)N_{AV}/2$ حيث التقسيم على اثنين لتجنب حساب كل تفاعل أيون-أيون مرتين، هكذا:

$$U_{tot} = \left(\frac{N_{Av} Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right) M \qquad (5.7)$$

حيث:

$$M = \frac{1}{2}\sum_i \left[\left(\frac{z_i}{z_-}\right)\left(\frac{1}{A_{+i}}\right) + \left(\frac{z_i}{z_+}\right)\left(\frac{1}{A_{-i}}\right)\right]$$

يعرف حد التجميع M بثابت ماديلنج* Madelung constant ويحدد بنقاء التركيب البلوري. ولا تندمج الأنيونات والكاتيونات معاً برغم أن الجهد الكهروستاتيكي بينهما تجاذب؛ وذلك لأن هناك تنافراً قصير المدى جداً بينهما، يأخذ الشكل $B\exp(-r_0/r^*)$، حيث B و r^* هما ثابتان خاصان للمركب. ومن ثم، تكون الطاقة الكلية للشبكية $E(r_0)$ هي:

$$E(r_0) = \left(\frac{N_{Av} e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{M}{r_0}\right) + Be^{-\frac{r_0}{r^*}}$$

* الجدول رقم (٥,٢) : ثوابت ماديلنج مختارة.

Lattice	M
Rock salt	1.748
CsCl	1.773
Zinc blende	1.638
Wurtzite	1.641
Fluorite	2.519

openkandi.com

وعند التوازن الهندسي للشبكية، $dE/dr_0 = 0$* فإنه يؤدي إلى التعبير التالي لطاقة الشبكية المولية:

$$E = -\left(\frac{N_{Av}e^2M}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right)\left(1-\frac{r^*}{r_0}\right)$$

يمكن أن يحدد مدى التفاعل المتنافر r^* من دراسات الانضغاطية البلورية، بينما يمكن تحديد r_0 من دراسات حيود الأشعة السينية (انظر الفصل السابع). وفي حالة كلوريد الصوديوم على سبيل المثال، يتخذ تركيب الملح الصخري $r_0 = 282\text{pm}$ و $r^* = 32\text{pm}$. والقيمة المحسوبة لطاقة الشبكية** هي $-763\ \text{kJ mol}^{-1}$، وهي تتفق تماماً مع القيمة المقاسة تجريبياً. $-768\ \text{kJ mol}^{-1}$.

(٥,٥) التفاعلات ثنائية القطب Dipole interactions

إن الحالة الأكثر تعقيداً من حالة الشحنات المعزولة هي الأقطاب الكهربية الثنائية. ويعرف ثنائي القطب الكهربي*** بشحنتين q و $-q$ منفصلتين بالمسافة $2d$. إن ثنائي القطب الكهربي مميّز بمتجه عزم ذي القطبين μ الذي له المقدار 2dq واتجاه من $-q$ إلى q. وقد قيمت مقادير العزوم ثنائية القطب بالديبايات Debyes، D، حيث

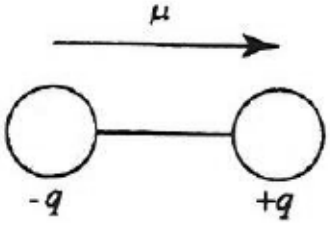
---

* تمرين (٥,٤): وضح أن الشرط $dE/dr_0=0$ يؤدي إلى التعبير التالي بالنسبة إلى B.

$$B = \frac{N_{Av}e^2Mr^*e^{-\frac{r_0}{r^*}}}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}$$

** تمرين (٥,٥): احسب الطاقة الشبكية المولية لـ CsCl، بمعلومية أن $r^* = 40\ \text{pm}$ و $r_0 = 360\ \text{pm}$.

***



$1D=3.336X10^{-30}cm$. وعـزوم ذات القطـبين في الجزيئـات تكـون نتيجـة عـدم تماثـل الشحنة ؛ ولـذا لكل الجزيئات ثنائية الـذرة غير المتجانسة عزوم ذات القطبين دائمة. وعزوم ذات القطبين الكهربية للجزيئات متعددة الذرات يمكن أن تكون مفهومة لدرجة كبيرة من ناحية المساهمات المحدثة بعزوم ذات القطبين لرابطة فردية.

(٥,٥,١) المجال الكهربي والجهد الناتج عن ثنائي القطب الكهربي

Electric field and potential due to an electric dipole

إن حساب المجال الكهربي والجهد الناتج عن ثنائي القطب الكهربي يمكن أن يتم بسهولة باستخدام المعادلة (5.2)، والمعادلة (5.4) على التوالي.

(أ) على طول محور ثنائي القطب Along the axis of the dipole

إن الجهد الكلي عند النقطة A التي تقع على طول محور عزم ثنائي القطب*. وعلى r من مركز ثنائي القطب يعطى بمجموع الجهود الناتجة عن كل شحنة في ثنائي القطب** :

$$V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r+d} - \frac{1}{r-d}\right)$$

* الجدول رقم (٥,٣) عزوم ذات القطبين مختارة.

Molecule	μ / D
CO	0.1
HF	1.9
HCl	1.1
H_2O	1.9
CH_3Cl	1.9

بافتراض أن انفصال الشحنة في ثنائي القطب، $2d$، أصغر من المسافة من مركز ثنائي القطب والنقطة A إذن:

$$V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{-2d}{r^2}\right) = -\frac{\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

وتفاعل الطاقة الكامنة PE وU، بالنسبة لأيون شحنته Q مع ثنائي القطب يكون ببساطة:

$$U = -\frac{\mu Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad (5.8)$$

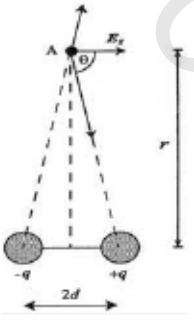
ويكون مشابهاً جداً لجهد كولوم بين اثنين من الأيونات باستثناء أنها تنخفض بسهولة أكثر كلما ازداد الانفصال بين الأيون وثنائي القطب. وهذه النتيجة منطقية فيزيائياً؛ لأنه كلما تحرك الأيون بعيداً عن ثنائي القطب فإن شحنتي ثنائي القطب "تندمج" "merge" (من وجهة نظر الأيون) وتُنتج كياناً متعادل. ويعطى المجال الكهربي على طول اتجاه ثنائي القطب بالمعادلة:

$$E = -\frac{dV}{dr} = \frac{\mu}{2\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad (5.9)$$

(ب) على طول المنصف العمودي لثنائي القطب

Along the perpendicular bisector of the dipole

إن الجهد الكهربي الكلي عند النقطة A التي تقع على طول المنصف العمودي لثنائي القطب يكون صفراً؛ وذلك نتيجة أن المساهمات من الشحنات الموجبة والسالبة* بعضها بعضاً تماماً؛ على أية حال، إن المجال الكهربي عند النقطة A لا



يساوي الصفر. والمجال الكهربي الكلي عند النقطة A هو مجموع متجه المساهمات E_1 من الشحنة $+q$ وE_{-1} من الشحنة $-q$؛ ويمكن أن تحلل كل هذه إلى المُركّبات التي تكون عمودية $E_\perp$ ومتوازية $E_\parallel$ مع محور ثنائي القطب. والناتج $E_\perp$ يكون صفراً ولكن صافي $E_\parallel$ يكون غير متلاشٍ وله المقدار:

$$E_\parallel = 2\left(\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\right)\sin\theta = \frac{\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

(ج) حالة عامة *General case*

مرة أخرى يمكن حساب الجهد من الصيغة الرياضية التالية:

$$V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

وباستخدام التقريب $r>>2d$ ، إذن:

$$V \approx -\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r - d\cos\theta} - \frac{1}{r + d\cos\theta}\right)$$

وبإهمال الحدود الأعلى رتبة في التعبير السابق فإنه يمكن التعبير عن الجهد ليكون:

$$V = -\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{2d\cos\theta}{r^2 - d^2\cos\theta}\right) = -\frac{\mu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

obeikandl.com

لاحظ أن التعبير المذكور آنفاً متلائم مع النتائج المشتقة في المقطعين (أ) و (ب) حيث $\theta = 0$ و 90° على التوالي. وقوة المجال الكهربي في الاتجاه النصف قطري* E_r تكون:

$$E_r = -\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_\theta = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{2\mu\cos\theta}{r^3}\right)$$

إن أي زيادة ds في الاتجاه العمودي على المتجه r يكون $ds = r d\theta$؛ ولذلك المُركّب العرضي للمجال الكهربي E_θ هو:

$$E_\theta = -\left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_r = \frac{1}{r}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\mu\sin\theta}{r^3}\right)$$

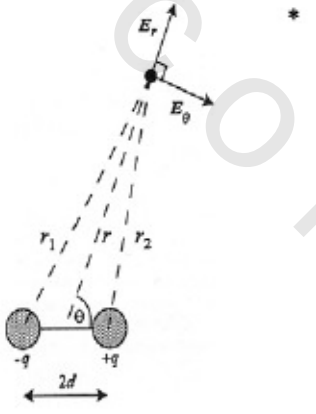
مرة أخرى، هذه النتيجة تختزل إلى الحالات المحددة المعتبرة في المقطعين (أ) و(ب) وقوة المجال الكهربي الكلية هي نتيجة الجمع الاتجاهي لكل من E_r وE_θ.

(٥,٥,٢) ثنائي القطب الكهربي في مجال كهربي Electric dipole in an electric field

بالنظر إلى ثنائي القطب في مجال كهربي منتظم فإنه يكون موجهاً بالزاوية θ لاتجاه المجال*. وكل نهاية من ثنائي القطب يواجه قوى متساوية ومتضادة بسبب المجال

---

*



المجال الكهربي ؛ ولذلك ليس هناك قوة خالصة على ثنائي القطب ؛ على أية حال، يكتسب ثنائي القطب عزم دوران Γ. يعمل عزم الدوران هذا لاستدارة عزم ثنائي القطب ؛ ولذلك يكون منتظماً على طول خطوط المجال الكهربي. ويعطى مقدار واتجاه قوة "التحول" "turning" force بمتجه الناتج العرضي (انظر الفصل الأول).

$$\Gamma = \mu \times E \qquad (5.10)$$

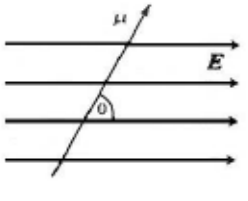
والشغل المبذول W، في دوران ثنائي القطب من الزاوية θ_1 إلى الزاوية θ_2 يكون:

$$W = -\int_{\theta_1}^{\theta_2} \mu E \sin\theta \, \mathbf{d}\,\theta = \mu E(\cos\theta_2 - \cos\theta_1)$$

إن الشغل المبذول هو التغير في الطاقة الكامنة الكهربية PE لثنائي القطب في المجال (مثل $W = \Delta U = U_2 - U_1$) ؛ ولذلك يعطى الـ PE لثنائي القطب في مجال كهربي بواسطة:

$$U = -\mu E\cos\theta = -\mu \cdot E \qquad (5.11)$$

لحالة الطاقة الكامنة الأقل $\theta = 0$ ويقع ثنائي القطب على طول اتجاه المجال الكهربي.



openkanal.com

(٥,٥,٣) تفاعلات ثنائي القطب – ثنائي القطب Dipole-dipole interaction

الآن ننظر إلى طاقة التفاعل لاثنين من ثنائيات الأقطاب التي لها توجيه عشوائي فيما يتعلق بأحدهما الآخر*. والمجال الكهربي E_1 على ثنائي القطب 2 بسبب ثنائي القطب 1، في اتجاه ثنائي القطب 2 هو:

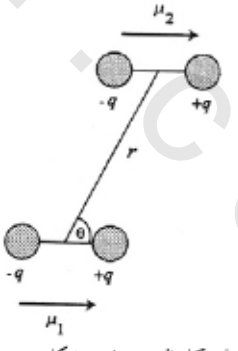
$$E_1 = E_r \cos\theta - E_\theta \sin\theta = \frac{\mu_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}(3\cos^2\theta - 1) \qquad (5.12)$$

وطاقة التفاعل بين القطبين هي:

$$U = -\mu_2 E_1 = \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (5.13)$$

إن تفاعل ثنائي القطب– مع ثنائي القطب يعتمد على الاتجاه** . وعندما تكون ثنائيات الأقطاب محاذية (أو على خط واحد) فإن θ=0 و $U = -\mu_1\mu_2/(2\pi\varepsilon_0 r^3)$. وبالعكس، لو رتبت ثنائيات الأقطاب بحيث تكون $\theta = \pi/2$ ، إذن $U = +\mu_1\mu_2/(4\pi\varepsilon_0 r^3)$ ولذا يكون التركيب أو الترتيب الأكثر استقراراً محاذياً*** collinear.

---

* 

** المتوسط على كل التوجيهيات بشكل صحيح، يجب أن يوزن كل توجيه وفقاً للطاقة من كل توجيه باستعمال عامل بولتزمان $e^{U/kT}$ حيث U هي طاقة التفاعل، k هو ثابت بولتزمان و T هي طاقة الحرارة المطلقة.

*** تمرين (٥,٦): قدّر مقدار طاقة التجاذب الكهروستاتيكي بين جزيئين متعادلين بعزوم ثنائي القطب متساوية 1D، عندما تكون الجزيئات منفصل بـ 0.3nm في ترتيب محاذٍ. قارن هذه القيمة مع الطاقة الحركية المتوسطة لغاز عند درجة حرارة 300K.

إن المعادلة (5.13) تكون قابلة للتطبيق على الجزيئات القطبية التي لها توجيه ثابت كما في حالة المواد الصلبة وطاقات التفاعل المثالية في المدى 2-5 kJ mol^{-1}. في المحلول، يكون دوران أو هبوط الجزيئات ويكون تفاعل ثنائي القطب— ثنائي القطب متوسطاً على كل الاتجاهات. فإذا كانت كل الاتجاهات متساوية ومتشابهة، إذن سيكون متوسط التفاعل صفراً. في الواقع، وعلى أية حال، إن اتجاهات الطاقة الأقل تكون أكثر تشابهاً؛ ولذا يكون التفاعل غير صفري ونموذجياً حوالي 0.2-1.0 kJ mol^{-1}. وحساب طاقة التفاعل لدوران ثنائيات الأقطاب في المحلول تكون أيضاً مفصلة جداً لتنفذ في هذا الأول لكنها مهمة جداً لتقدير النتيجة النهائية:

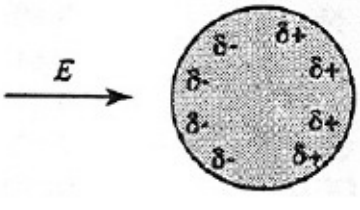
$$U = -\frac{C}{r^6} \qquad (5.14)$$

متوسطات مربع الدوران r تعتمد على التفاعل وتضعفها بفاعلية. ويعتمد الثابت C عكسياً على درجة الحرارة؛ لأن الحركة الحرارية الزائدة تميل إلى العشوائية في توجيه ثنائيات الأقطاب.

(٥,٥,٤) تفاعلات ثنائي القطب/وثنائي القطب المستحث

Dipole/induced-dipole interactions

يستطيع المجال الكهربي E أن يستحث عزم ثنائي القطب، μ_{ind}، في ذرة أو في جزيء غير قطبي بالتفاعل معه وتشويه التوزيع الإلكتروني في الذرة أو الجزيء، وعزم ثنائي القطب المستحث يتناسب طردياً مع قوة المجال المطبق، وثابت التناسب المسمى بالاستقطابية أو القابلية للاستقطاب α polarisability؛ ولذا فان*:



$$\mu_{ind} = \alpha E \tag{5.15}$$

تتعلق استقطابية الذرة أو الجزيء مباشرة بكيفية تفاعل الشحنات النووية بقوة مع التوزيع الالكتروني حيث يحكم هذا الدرجة التي من الممكن أن يتشوه بها التوزيع الإلكتروني بالمجال المطبق. عموماً الجزيئات والذرات الخفيفة مع إلكترونات قليلة يكون لها استقطابية منخفضة، بينما تظهر الأنظمة الكبيرة ذات الالكترونات العديدة، حيث التوزيع الإلكتروني أكثر انتشاراً، ذات استقطابية كبيرة. والمجال الكهربي المطبق قد يكون بسبب جزيء آخر؛ ولذلك فإن الجزيء القطبي بعزم ثنائي القطب μ_1 يمكن أن يستحث ثنائي القطب μ_{2ind} في جزيء غير قطبي. وهذا معروف بتفاعل ثنائي القطب/ وثنائي القطب المستحث. ويتم حساب طاقة التفاعل بوضع $\theta =$ 0 في المعادلة (5.13)

$$U = -\frac{\mu_1 \mu_{2ind}}{2\pi\varepsilon_0 r^3}$$

باستخدام المعادلة (5.12) للمجال الكهربي الناتج عن ثنائي القطب الدائم يكون لدينا:

$$U = -\left(\frac{\mu_1}{2\pi\varepsilon_0 r^3}\right)^2 \alpha_2 = -\frac{c}{r^6} \tag{5.16}$$

حيث α_2 هي الاستقطابية* للجزيء رقم 2. ولا يعتمد تفاعل ثنائي القطب/ وثنائي القطب المستحث على درجة الحرارة، ولا يكون متوسطه صفراً بالهبوط الجزيئي؛ وذلك لأن ثنائي القطب المستحث يتبع حركة ثنائي القطب الدائم (يرتبط العزم المستحث بدرجة كبيرة على حركة المُحفز). مرة أخرى، إن هذا التفاعل صغير ويقل بسرعة مع r.

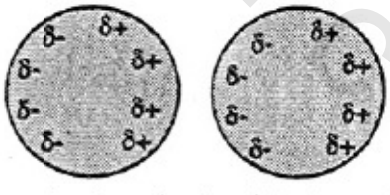
* تمرين (٥,٧): قارن الاستقطابية لكل من He، Cl^-، Ar و K^+.

(٥,٥,٥) تفاعلات ثنائي القطب المستحث/ وثنائي القطب المستحث

Induced dipole/induced-dipole interactions

تتفاعل ذرتان أو اثنان من الجزيئات غير القطبية أيضاً عن طريق ثنائيات أقطابها العابرة* . إن الجزيء غير القطبي له ثنائي قطب لحظي بتأثير التغيرات اللحظية في إحداثيات الالكترونات، و يستطيع الجزيء أن يكتسب لحظياً عزم ذي القطبين μ_1^* الذي سوف يستحث لحظياً عزم ثنائي القطبين في الجزيء الثاني μ_2^*. والنتيجة هي تفاعل ثنائي القطب المستحث/ وثنائي القطب المستحث الذي يعتمد مباشرة على الاستقطابية لكلا الجزيئين. إن هذا التفاعل لحظي، مع أن ثنائي القطب في الجزيء رقم 1 عابر فقط ، إلا أن التفاعل سيستمر مادام أن عزم ثنائي القطب المستحث في الجزيء رقم 2 سوف يستحث التغير في ثنائي القطب العابر للجزيء رقم 1 وهكذا. إن القطبين مرتبطين، والتفاعل الكهروستاتيكي (التفاعل مستقر الكهربائية) الناتج لا يكون متوسطه صفراً. إن هذا التفاعل موجود بين أي جزيئين أو ذرتين** . ويعطى التعبير التقريبي للتفاعل بصيغة لندن London formula من المعادلة (5.14) حيث:

*



** الجدول رقم (٥,٤): اختيار الحجوم الاستقطابية $\alpha' = \alpha/4\pi\varepsilon_0$.

Atom/Molecule	$\alpha' / 10^{-30}\,m^3$
He	0.21
Ne	0.40
Ar	1.64
Xe	4.04
CH_4	2.60
CCl_4	10.50

$$C = \frac{3}{2}\frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)}$$

حيث I_1 و I_2 هي طاقات التأين للجزيئين* . ومرة أخرى، للتفاعل الشكل المألوف r^{-6}. والطاقات النموذجية لهذا التفاعل (تعرف أيضاً بالتشتت dispersion أو تفاعلات فان درفالس Van der Waals interactions) تكون تقريباً $5\ \text{kJ mol}^{-1}$. والتأكيد التجريبي على حدوث هذا التفاعل يأتي من تشكيل عناقيد الغاز النبيل.

(٥,٦) المغناطيسية الساكنة (الإستاتيكا المغناطيسية) Magnetostatics

إن النظير المغناطيسي لعزم ثنائي القطب الكهربي هو عزم ثنائي القطب المغناطيسي m، والمثال الأكثر شيوعاً هو المغناطيس الدائم. للمغناطيس قطبين- قطب شمالي، وآخر جنوبي. بالتناظر المباشر مع الشحنات الكهربية، تتنافر الأقطاب المتشابهة بعضها مع بعض بينما تتجاذب الأقطاب المختلفة. ولثنائي القطب المغناطيسي مجال مغناطيسي مرتبط به، يتميز بكثافة الفيض المغناطيسي B magnetic flux density. وتماماً مثل طاقة التفاعل بين اثنين من ثنائيات الأقطاب الكهربية يكون تابعاً للتوجيه؛ لذا يكون لاثنين من ثنائيات الأقطاب المغناطيسية:

$$U \propto \frac{m_1 m_2}{r^3}(3\cos^2\theta - 1)$$

وأيضاً المناظر للحالة الكهربية هو عزم الدوران Γ، الناشئ عن وجود ثنائي القطب المغناطيسي في المجال المغناطيسي وطاقته الكامنة U ضمن هذا المجال:

$$\Gamma = m \times B \qquad \text{و} \qquad U = -m \cdot B$$

سنرى في الفصل القادم أن المجالات المغناطيسية تنشأ فعلاً عن حركة الشحنة.

---

* تمرين (٥,٨): احسب طاقة تفاعل التشتيت بين الجزيئين من CH_4 المنفصلة بمسافة 0.4nm، بمعلومية أن جهد التأين لـ CH_4 هو 12.704 eV.