

مبادئ الكيمياء الفيزيائية المطورة

تأليف

دكتور محمد محسن بدر الصباح

أستاذ الكيمياء الفيزيائية
قسم الكيمياء - كلية العلوم
جامعة الأزهر.

دكتور السيد على حسن

أستاذ الكيمياء الفيزيائية
قسم الكيمياء - كلية العلوم
جامعة الأزهر.

الطبعة الثانية

١٩٩٩



دارالمعارف

تصميم الغلاف : محمد أبو طالب

الفهرس

الباب الأول

The Gaseous State الحالة الغازية

الحالات الثلاث للمادة (٣) - فروض النظرية الحركية (٤) - حركة الجسيمات (٧) - سرعات الجسيمات (٧) - السرعة الأكثر احتمالاً (٨) - السرعة المتوسطة (٨) - الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة (٨) - حساب السرعات الجزيئية (١٠) - قياس توزيع السرعات الجزيئية في غاز (١١) - التصادمات بين الجسيمات في غاز (١٢) - الدليل العملي على التصادمات بين الجسيمات (١٥) - المول (١٩) - ثابت أفوجادرو (١٩) - درجات الحرارة (٢١) - التجزئة المتساوية للطاقة (٢٥) - السعات الحرارية المولارية (٢٦) - نظرية الكم والسعات الحرارية المولارية (٢٩) - خواص الغازات (٢٣) - ضغط الغاز (٢٣) - قوانين الغازات (٢٦) - الغاز المثالي (٢٦) - إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (٢٧) - الضغط في خليط غازي (قانون دالتون للضغوط الجزئية) (٤٦) - الحجم المولاري لغاز (٤٩) - انتشار الغازات ، واندماجها (٥١) - الأوزان الجزئية النسبية للغازات ، والسوائل الطيارة (٥٦) - الأوزان الجزئية النسبية بطريقة الكثافات المحددة (٥٧) .

الغازات الحقيقية ، والحيود عن قانون الغاز المثالي (٥٩) - معادلة الحالة لغاز حقيقي (٦٢) - شرح سلوك الغاز الحقيقي من معادلة فان ديرفال (٦٧) - معادلات أخرى للحالة (٦٩) - إسامال الغازات والظواهر الحرجة (٧٠) - تحديد الثوابت الحرجة عملياً (٧٣) - استمرارية الحالة (٧٤) - معادلة فان دير فال ، والظاهرة الحرجة (٧٥) - قانون الحالات المتوافقة (٧٩) - إسامال الغازات (٨١) - أسئلة وتمارين (٨٥) .

الباب الثاني

الديناميكا الحرارية Thermodynamics

أولاً : مقدمة (٩١) - مفاهيم أساسية (٩١) - النظام والوسط المحيط (٩١) - حالة النظام (٩٢) - خواص النظام (٩٢) - الاتزان الديناميكي الحراري (٩٢) - الصيغ الرياضية للديناميكا الحرارية (٩٤) - دوال الحالة ، والتفاضلات التامة (٩٥) - الشغل الميكانيكي (٩٩) - الحرارة (١٠٠) - القانون الأول للديناميكا الحرارية (١٠١) - الشغل المبذول عند التمدد وعند الانكماش (١٠٣) - التغيرات في الطاقة

- بالنسبة لعمليات تحدث عند حجم ثابت ، وعند ضغط ثابت - دالة المحتوى الحرارى (الانتالبي) (١٠٨) -
 السعة الحرارية (١١٤) - التفسير المجهري للطاقة ، ودرجة الحرارة (١١٥) - التفسير المجهري لمعادلة
 فان در فال (١١٧) - التغيرات فى الطاقة ، والانتالبي لغاز مثالى (١١٩) - العمليات الأدياباتية (١٢١)
 - شغل التمدد فى عملية أدياباتية انعكاسية (١٢٦) - التحولات الصنفية (١٣٠) - أسئلة وتمارين (١٣١) .
- ثانيا: الكيمياء الحرارية (١٣٤) - التغيرات فى الطاقة الداخلية (١٣٤) - التغيرات فى الانتالبيس
 (١٣٥) - قياس التغيرات فى الطاقة الحرارية (١٣٧) - الاصطلاحات ، الرموز ، والحالات القياسية (١٣٨)
 - انتالبي التكوين (١٤٥) - الانتالبي القياسى للاحتراق (١٤٩) - انتالبي التعادل (١٥٠) - انتالبي الذوبان
 (١٥١) - انتالبي التحول الى ذرات (١٥١) - طاقة الشبكة البلورية (١٥٢) - طاقة الرابطة (١٥٤) -
 طاقة تفكك الرابطة (١٥٥) - متوسط طاقات الروابط (١٥٥) - تحديد طاقة الرابطة (١٥٦) - العوامل
 التى تؤثر على طاقة الرابطة (١٥٧) - طاقة الروابط ، والتركيب (١٥٩) - أسئلة وتمارين (١٦٠) .
- ثالثا: القانون الثانى لديناميكا الحرارية (١٦٦) - العملية الانعكاسية - الطاقة الحرة لهيلمهولتز
 (١٦٧) - الطاقة الحرة لجيبس (١٧٣) - الانتروپى (١٧٥) - الطاقة الحرة كدالة للانتالبي والانتروپى
 (١٨٥) .
- رابعا: القانون الثالث لديناميكا الحرارية - الانتروپى القياسى ، والطاقة الحرة القياسية (١٨٨) -
 التغيرات فى الطاقة الحرة (١٩٣) - الطاقة الحرة ، والشغل (١٩٦) - الطاقة الحرة ، والثبات (١٩٨) -
 استخلاص الفلزات تجاريا (١٩٩) - تغير الطاقة الحرة بتغير درجة الحرارة (٢٠٠) - تغير الطاقة الحرة
 بتغير الضغط (٢٠٥) - معادلة كلايبيرون (٢٠٦) - معادلة كلايبيرون ، كلايبيرون (٢٠٨) - الطاقة
 الحرة ، والتركيز (٢١١) - أسئلة وتمارين (٢١٦) .

الباب الثالث

The Solid State الصلبة الحالة

- مقدمة (٢٢٣) - التبخر ، والانصهار (٢٢٣) - قوانين علم البلورات (٢٢٤) - الانظمة البلورية
 (٢٢٦) - خواص البلورات (٢٢٦) - تعدد الشكل البلورى (٢٢٦) - التشابه البلورى (٢٢٨) - الشبكة
 البلورية (٢٢٩) - الشبكات الفراغية ، والمجموعات الفراغية (٢٣٠) .
- المواد الصلبة الفلزية (٢٣٧) - رص الكرات المنتظمة ، والمتماثلة (٢٤٠) - انصاف الأقطار الفلزية
 (٢٤٢) - نظرية الشريط للترابط الفلزى (٢٤٤) - البلورات الأيونية (٢٥١) - رص الكرات غير المتماثلة فى

الحجم (٢٥٣) - أنصاف الأقطار الأيونية في البلورات (٢٥٣) - الطاقة الشبكية (٢٥٩) .
 الأجسام الصلبة الذرية ، والتساهمية (٢٦٢) - عدد الجزيئات في الخلية الوحدة (٢٦٧) - السعة الحرارية
 للمواد الصلبة (٢٦٨) - التوصيل في الأجسام الصلبة (٢٧٠) - أشباه الموصلات (٢٧٤) - أسئلة وتمارين
 (٢٧٧) .

الباب الرابع

الحالة السائلة (The Liquid State)

مقدمة (٢٨١) - التغيرات في الحجم التي تصاحب التغيرات الصغفيه (٢٨١) - الانثالبي المولارى
 الكامن للإذهار ، والتبخير (٢٨٢) - حيود اشعة (X) بواسطة السوائل (٢٨٣) - الطاقة الحرة للتبخير ،
 والضغط البخارى (٢٨٦) - الضغط البخارى للسوائل (٢٩٠) - نقطة الغليان للسوائل (٢٩٤) - ضغط
 التسامى للأجسام الصلبة (٢٩٦) - التوتر السطحي (٢٩٧) - قياس التوتر السطحي (٢٩٩) - تغير التوتر
 السطحي بتغير درجة الحرارة (٣٠٤) - التوتر السطحي ، وانتشار السوائل (٣٠٦) - التوتر السطحي
 للمحاليل (٣٠٨) - الأغشية السطحية عديمة النويان (٣١٠) - اللزوجة (٣١١) - لزوجة الغازات (٣١٣) -
 لزوجة السوائل (٣١٤) - تغير اللزوجة بتغير درجة الحرارة (٣١٨) - أسئلة وتمارين (٣١٩) .

الباب الخامس

الحركية (الكيناتيكية) الكيميائية Chemical Kinetics

أولا : معدلات التفاعلات (٣٢٣) - العوامل التي تؤثر على معدل التفاعل الكيميائي (٣٢٥) - تأثير
 التركيز على معدل التفاعل (٣٢٦) - قانون فعل الكتلة (٣٢٨) - الطرق العملية لتحديد مرتبة التفاعل (٣٣٣)
 - جزيئية التفاعل ، ومرتبته (٣٣٦) - ثابت سرعة التفاعل النوعي (٣٣٨) - قوانين المعدل (٣٣٨) -
 تفاعلات المرتبة الأولى (٣٢٠) - معدل الإضمحلال الأشعاعي النشط (٣٤٤) - تفاعلات المرتبة
 الثانية (٣٥٠) - تفاعلات المرتبة الثالثة (٣٥٧) - التفاعلات الجزيئية الكاذبة (٣٥٨) .

ثانيا: ميكانيكية التفاعل (٣٦٠) - الميكانيكية المعقدة (٣٦٢) - التفاعلات المتضادة ، أو
 الانعكاسية (٣٦٢) - التفاعلات الجانبية ، أو المتزامنة (٣٦٦) - التفاعلات المتتالية ، أو المتعاقبة (٣٦٨) -
 امثلة يقترح فيها ميكانيكية التفاعل (٣٧١) - التطبيق العملى للكيناتيكية الكيميائية (٣٧٤) - طاقة
 التنشيط ، الحفز ، التفاعلات المتسلسلة (٣٧٦) - تحديد طاقة التنشيط (٣٧٩) - تأثير درجة الحرارة على

معدل التفاعل (٣٨٢) - الحفز (٣٨٤) - الحفز المتجانس (٣٨٦) - الحفز غير المتجانس (٣٨٨) - الحفز بواسطة انزيمات (٣٨٩) - تسمم عامل للحفز (٣٩٠) - تنشيط عامل الحفز (٣٩١) - الحفز السالب (٣٩١) - الحفز الذاتي (٣٩٢) - نظريات الحفز (٣٩٢) - التفاعلات المتسلسلة (٣٧٤) - نظرية الحالة الإنتقالية لمعدلات التفاعل (٣٩٧) - تحديد التركيز بطريقة سبكتروفوتومترية (٣٩٩) - أسئلة وتمارين (٤٠٠) .

الباب السادس

الأثزان Equilibrium

مقدمة (٤٠٩) - ثابت الأثزان الثيرموديناميكي ، وثابت الأثزان التجريبي (التقليدي) (٤١١) - العلاقة بين ثابت الأثزان باستخدام التركيز K_c ، وثابت الأثزان باستخدام الضغط K_p (٤١٣) - الطاقة الحرة ، والإثزان (٤١٥) - الأستيكومترية ، وثابت الأثزان (٤١٧) - الحالات القياسية ، والفعاليات (٤٢٠) - بعض تفاعلات الإثزان التقليدية - الإثزان في محاليل (٤٢٢) - اثنان حمض أسيتيك - ايثانول - أسيتات الايثيل - ماء (٤٢٢) - اثنان هيدروجين - يود - يوديد هيدروجين (٤٢٤) - الإثزان بين ثنائي النيتروجين رباعي الاكسيد - وثاني اكسيد النيتروجين ، في وسط غازي (٤٢٥) - اثنان NO_2 / N_2O_4 باستخدام الضغط (٤٢٠) - عملية هابر - بوش (اثنان نيتروجين - هيدروجين - أمونيا) (٤٢٢) - الإثزان بين ثاني اكسيد الكبريت ، الاكسجين ، وثالث اكسيد الكبريت (طريقة التلامس) (٤٣٦) - العوامل التي تؤثر على موضع الأثزان، ثابت الإثزان ، ومعدل الوصول الى حالة الأثزان (٤٣٧) - تطبيقات مبدأ الوشائيه على الأثزان الفيزيائي (٤٤٢) - تفكك خامس كلوريد الفسفور في اثناء مقفل (٤٤٣) - الجمع بين الأثزانات (٤٤٩) - الإثزان غير المتجانس (٤٥٠) - بعض العوامل الاخرى المرتبطة بثوابت الأثزان (٤٥٣) - حساب قيم ثوابت الأثزان من قيم الطاقة الحرة القياسية للتكوين (٤٥٣) - تأثير درجة الحرارة علي ثابت الأثزان (٤٥٥) - حساب ثوابت الأثزان بالنسبة لتفاعلات في محاليل (٤٥٧) - أسئلة وتمارين (٤٥٨) .

الباب السابع

أثزانات حمض - قاعدة Acid - Base Equilibria

نظريات تعريف الحمض ، والقاعدة (٤٦٣) - نظرية التحلل الإلكتروليتي (٤٦٣) - تعريف

برونستيد - لورى للأحماض ، والقواعد (٤٦٤) - نظرية لويس (٤٦٦) - المذيب فى اتزانات حمض - قاعدة (٤٦٨) - الاتزان فى الماء (٤٧٠) - الحاصل الايونى للماء (٤٧٠) - تدرج الاس الهيدروجينى (٤٧٢) - تميز (التحلل المائى) للملاح (٤٧٥) - قوى الاحماض والقواعد (٤٧٧) - الاحماض القوية (٤٨٠) - الاحماض الضعيفة (٤٨١) - القواعد القوية (٤٨٤) - القواعد الضعيفة (٤٨٥) - تاين الأملاح التى تسلك كأحماض ضعيفة (٤٨٦) - تاين الأملاح التى تسلك كقاعدة ضعيفة (٤٨٨) - تاين الاحماض عديدة القاعدية (٤٨٩) - العوامل التى تؤثر على قوة الحمض ، والقاعدة (٤٩١) - الاحماض العضوية (٤٩٣) - الطاقة وتحولاتها فى اتزان حمض قاعدة (٤٩٤) - معايير حمض - قاعدة (٤٩٦) - منحنيات المعايرة (٤٩٦) - اتحاد حمض قوى/قاعدة قوية (٤٩٧) - اتحاد حمض ضعيف/قاعدة قوية (٤٩٩) - اتحاد حمض قوى/قاعدة ضعيفة (٥٠١) - اتحاد حمض ضعيف/قاعدة ضعيفة (٥٠٢) - تأثير الأيون المشترك على تاين الكتروليت ضعيف (٥٠٢) - المحاليل المنظمة (٥٠٤) - تحديد قيمة p^H لمحلول باستخدام محاليل منظمة (٥١١) - تحديد قيمة ثابت التفكك لحمض (٥١٢) - أ- المعايرة باستخدام مقياس الجهد (٥١٢) - ب- طريقة استخدام الدليل (٥١٢) - ج- التوصيل الكهربى فى محلول (٥١٢) - د- منحنيات المعايرة (٥١٢) - هـ- من معرفة قيمة التغير فى الطاقة الحرة القياسية (٥١٣) - الأدلة (٥١٣) - أسئلة وتمارين (٥١٨) .

الباب الثامن

الاتزان فى أنظمة اكسدة - اختزال

Equilibrium In Redox Systems

مقدمة (٥٢٢) - اعداد التاكسد (٥٢٤) - الخلايا الالكتروكيميائية (٥٢٧) - الشغل الكهربى ، والطاقة الحرة (٥٣٠) - اعتماد القوة الدافعة الكهربية على درجة الحرارة - تحديد ΔH , ΔS (٥٢٢) - التلقائية ، والقوة الدافعة الكهربية (٥٢٤) - جهود نصف الخلية القياسية (٥٣٦) - اتزان القطب (٥٤١) - قياس القوة الدافعة الكهربية لخلية (٥٤٣) - قطب الهيدروجين القياسى (٥٤٦) - قطب الكالوميل (٥٤٨) - نظرة أعمق الى جهود الاقطاب (٥٤٩) - جهود الاقطاب القياسية ، وثوابت الاتزان (٥٥٠) - مخططات حالة التاكسد (٥٥٢) - تأثير التركيز على قيمة القوة الدافعة الكهربية (٥٥٤) - تأثير الاس الهيدروجينى على القوة الدافعة الكهربية (٥٥٧) - قياس الأس الهيدروجينى (٥٥٩) - العوامل التى تحدد قيم الجهود القياسية للاقطاب (٥٦١) - اسئلة وتمارين (٥٦٣) .

الباب التاسع

الاتزان في أنظمة أيونية متراكبة

Equilibria In Complex Ion Systems

مقدمة (٥٦٩) - الليجنادات () - الليجنادات أحادية الدينات (٥٧٣) - الليجنادات متعددة الدينات (٥٧٣) - الليجنادات الكلاييه ، أو المخلبيه (٥٧٣) - ثبات المتراكبات (٥٧٤) - ثابت الاستقرار (أو الثبات) (٥٧٤) - تأثير التغير في الانتروبي على استقرار المتراكب (٥٧٨) - معايرة المتراكبات (٥٧٩) - تأثير المتراكب على الجهود القياسية للاقطاب (٥٨٠) - أسئلة وتمارين (٥٨٢) .

الباب العاشر

اتزانات الأطوار (الاصناف) التي تتضمن مادة واحدة

Phase Equilibria Involving single Substance

مقدمة (٥٨٥) - الاتزان بين الأطوار المتعدده لنفس المادة (٥٨٦) - أ - الاتزان بين سائل وبخاره (٥٨٦) - ب - الاتزان بين طورى صلب وسائل لنفس المادة (٥٨٨) - ج - الاتزان بين صلب وبخاره (٥٩٠) - د - الاتزان بين حالات صلب - سائل - بخار لنفس المادة (٥٩١) - هـ - مخطط الأطوار لثاني أكسيد الكربون (٥٩١) - اتزانات الأطوار للماء (٥٩٤) - مخطط الأطوار للكبريت (٥٩٦) - قاعدة الأطوار (٥٩٨) - القابلية للهروب والفعالية (٥٩٩) - أسئلة وتمارين (٦٠٢) .

الباب الحادى عشر

اتزانات الأطوار ، والنوبانية (الجزء ١)

Phase Equilibria And Solubility .

مقدمة (٦٠٥) - اهم أنواع المحاليل الاربعة (٦٠٥) - النوبانية وتعميراتها (٦٠٦) - ١ - محاليل غازات في غازات (٦٠٧) - ٢ - محاليل غازات في سوائل (٦٠٩) - (i) - تأثير الحرارة على نوبانية الغازات في السوائل (٦٠٩) - (ii) - تأثير الضغط على نوبانية غاز في سوائل (٦١٠) - ٣ - مخاليط سوائل في سوائل (٦١٣) - i - أزواج السوائل تامة الامتزاج بجميع النسب (٦١٣) - ii - أزواج

سوائل لا تمتزج مع بعضها ، ولكنها محدودة الامتزاج (٦١٤) - أزواج سوائل محدودة الامتزاج ذات درجة حرارة محلول قصوى (٦١٧) - أزواج سوائل محدودة الامتزاج ذات درجة حرارة محلول صغرى (٦١٨) - أزواج سوائل محدودة الامتزاج ليس لها درجة حرارة محلول حرجه (٦١٨) - محاليل مواد صلبة فى سوائل (٦١٨) - نوياتية مواد صلبة تساهمية فى سوائل تساهمية (٦١٩) - نوياتية المركبات الأيونية فى الماء (٦١٩) - تغير النوياتية بتغير درجة الحرارة (٦١٩) - نظرة أعمق بالنسبة للنوياتية (٦٢١) - اتزانات الاملاح شحيحة النويان ، وحاصل الاذابة (٦٢٥) - الارتباط بين النوياتية وحاصل الاذابة (٦٢٧) - تقدير حاصل الاذابة (٦٣٠) - تطبيقات حاصل الاذابة : أولا - فعل الأيون المشترك (٦٣١) - ثانيا - بالنسبة للاملاح التى تتأين على خطوات (٦٣٤) - ثالثا - الترسيب وحاصل الاذابة (٦٣٦) - رابعا - الترسيب من محلول يحتوى على أكثر من أيون ، ويمكنه تكوين راسب مع أيون آخر عند إضافته للمحلول (٦٤٠) خامسا - فصل المخاليل ، والتعرف على الشقوق الكاتيونية (٦٤٢) - المجموعة الأولى (٦٤٣) - المجموعة الثانية (٦٤٥) - المجموعة الثالثة (٦٤٦) - المجموعة الرابعة (٦٤٦) - المجموعة الخامسة (٦٤٧) - الاتزان الذى يشتمل أيونات مترابكة (٦٤٩) - التردد (٦٥٩) - ذوياتية أملاح شحيحة النويان لأحماض ضعيفة فى محلول مائى لحمض قوى (٦٩١) - توزيع مذاب من مذيبين عديمى الامتزاج (٦٦٣) - الاستخلاص بواسطة مذيب (٦٦٦) - التصحيح اللازم عندما يتجمع مذاب فى احد المذيبين (٦٦٦) - التصحيح اللازم عندما يتفكك مذاب فى احد المذيبين (٦٦٨) - أسئلة وتمارين (٦٧٣) .

الباب الثانى عشر

اتزان الأطوار ، والمحاليل (الجزء ٢)

Phase Equilibrium , And Solutions.

مقدمة (٦٨٠) - المحلول المثالى ، وقانون راؤولت (٦٨٠) - العلاقة بين تركيب المحلول ، وتركيب البخار المتزن معه (٦٨٤) - نقاط الغليان ومخططات تراكيب المحاليل المثالية (٦٨٧) - عمود الفصل التجزيئى (٦٩٠) - المحاليل غير المثالية السوائل تامة الامتزاج (٦٩٢) - الحيدود الموجب عن قانون راؤولت (٦٩٢) - الحيدود السالب عن قانون راؤولت (٦٩٥) - منحنيات الضغط البخارى لأزواج السوائل محدودة الامتزاج وتقطيرها (٦٩٧) - السوائل عديمة الامتزاج تماما ، والتقطير البخارى (٦٩٩) - مخاليل ثنائية المكونة تشتمل على مذيب قابل للتطاير ، ومذاب غير قابل للتطاير (٧٠٢) - نقاط غليان محاليل تشتمل على مذيب قابل للتطاير ، ومذاب غير قابل للتطاير (٧٠٥) - اثبات أن

$$K_b = \frac{RT_0^2}{h_v \times 1000}$$

ثيرموديناميكيًا (٧٠٧) - تحديد الوزن الجزيئي النسبي (RMM) لمذاب غير قابل للتطاير ، في محلول باستخدام طريقه الارتفاع في نقطة الغليان (٧١٠) - نقاط تجمد محاليل ، تشتمل على مذيب طيار ، ومذاب غير قابل للتطاير (٧١٢) - تحديد الوزن الجزيئي النسبي (RMM) لمذاب غير قابل للتطاير ، بطريقه الانخفاض في نقطة التجمد (٧١٥) - الخاصية الاسموزية ، والضغط الاسموزي (٧١٧) - قوانين الضغط الاسموزي (٧١٨) - نظريات شبه الانتفاذ (٧٢١) - الاسموزية في الأنظمة البيولوجية (٧٢١) - الاسموزية المضادة (٧٢٢) - العلاقة بين الخواص المتعددة التي يمكن الربط بينها (٧٢٢) - الخواص التي يمكن الربط بينها لمحاليل تحتوى على أكثر من مذاب (٧٢٣) - الخواص التي يمكن الربط بينها لمحاليل الالكتروليات (٧٢٤) - درجة التجمع (٧٢٦) - درجة التفكك (٧٢٧) - تحديد الأوزان الجزيئية النسبية للبلورات باستخدام الخاصية الاسموزية (٧٢٨) - اتزانات بعض أطوار نظم ثنائية المكونة (٧٢٩) - نظام تصكد آخر يشتمل على ماء ، وملح (مخطط الأطوار لخليط من يوديد البوتاسيوم ، والماء) (٧٣٢) - المخاليل المبردة (٧٣٣) - تكوين مركب ذي نقطه انصهار متطابقة ، وانفصاله بالتبريد (٧٣٤) - انظمة مكثفة ذات مركبتين ، وليس لها نقط تصكد (٧٣٦) - أسئلة وتمارين (٧٣٧) .

الباب الثالث عشر

الأيونات في المحاليل Ions in solutions

مقدمه (٧٤٧) - توصيل المواد للكهربية (٧٤٧) - بعض التعريفات (٧٤٨) - النظرية الأيونية (٧٤٩) - اللاإلكتروليات (٧٥١) - الماء كالكتروليت (٧٥١) - ميكانيكية التحليل الكهربى بتعبير النظرية الأيونية (٧٥٣) - التحليل الكهربى لحمض الهيدروكلوريك المركز (٧٥٥) - شرح التحليل الكهربى بتطبيق النظرية الأيونية (٧٥٥) - تجريبه لدراسة حركة الأيونات اثناء التحليل الكهربى (٧٥٦) - جهد التحليل (٧٥٧) - ازالة الشحنات اختياريًا من الأيونات عند الكاثود (٧٥٨) - تأثير التركيز على ازالة الشحنات من الأيونات (٧٥٩) - تأثير فوق الجهد على ازالة الشحنات (٧٥٩) - تأثير طبيعة الاقطاب على اختيار الأيون لعملية ازالة الشحنة (٧٦١) - العمليات الالكترودية عند الأنود (٧٦١) - تأثير التركيز (٧٦٢) - تأثير فوق الجهد (٧٦٣) - عمليه الكترودية تبادلية عند الأنود (٧٦٣) - الأهمية الصناعية لعمليات التحليل الكهربى (٧٦٣) .

التحليل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف والتحليل الكهربى للماء (٧٦٤) - التحليل الكهربى لمحلول الصودا الكاوية (هيدروكسيد الصوديوم) (٧٦٦) - التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم (٧٦٨) - التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس (٧٦٩) - التحليل الكهربى لمحلول كبريتات

الصوديوم (٧٧٢) - التحليل الكهربى لبعض الاملاح المائية للاصلاح (٧٧٣) - انتاج تيار كهربى من تفاعل
 كيميائى (الخلية الجلفانية) (٧٧٤) - خليه لاكلانشيه (٧٧٦) - المركم الرصاصى (٧٧٦) - قوانين التحليل
 الكهربى (٧٧٨) - دراسة كمية المادة التى تتحرر بالتحليل الكهربى بتأثير كميات مختلفة من الكهربيه
 (٧٧٨) - القانون الأول للتحليل الكهربى لفاراداي (٧٨٠) - المقارنة بين كميات المواد المختلفة التى تتحرر
 بنفس الكمية من الكهربيه (٧٨٠) - قانون فاراداي الثانى للتحليل الكهربى (٧٨٢) - تقدير الكتل
 النظرية النسبية (٧٨٢) - الطلاء بالكهربيه (٧٨٣) - التوصيل الالكترولى (٧٨٤) - درجة التوصيل المكافئة
 ودرجة التوصيل المولارية (٧٨٥) - قياس درجة التوصيلية النوعيه (التوصيل الكهربيه) لالكتروليت (٧٨٦)
 - تغير التوصيل النوعى بتغير درجة الحرارة والتركيز (٧٩٠) - أ - بالنسبة لالكتروليت قوى (٧٩٢) - ب -
 تغير التوصيل النوعى لالكتروليت ضعيف بتغير تركيزه (٧٩٣) - التوصيل المولارى (٧٩٤) - قانون
 كلوراوش للهجرة الايونيه المستقلة (٧٩٨) - تطبيقات قياسات التوصيلية المولارية (٧٩٨) - أ - تعيين ثابت
 تأين الكتروليت ضعيف (٧٩٩) - ب - التداخل الأيونى فى محاليل الالكتروليتات القوية (٧٩٩) - الحاصل
 الايونى للماء (٧٩٩) - تعيين قيمة حاصل الاذابة (٨٠١) - المعايرة باستخدام التوصيلية الالكتروليتيه
 (٨٠٢) - هجرة الايونات (٨٠٤) - اعداد الانتقال (أو العمل) الأيونى (٨٠٨) - العلاقة بين التوصيل
 والحمل الايونى (٨٠٩) - الانزلاق الأيونى (٨١١) - طريقه لتحديد عدد الانتقال (٨١٢) - فوائد قياسات
 التوصيل (٨١٤) - نظريات الالكتروليتات القوية (٨١٥) - نظرية ارهينيوس (٨١٦) - نظرية ارهينيوس عن
 التفكك الالكتروليتى (٨١٧) - الحقائق التى تفسرها نظرية ارهينيوس (٨١٨) - الصعوبات التى واجهت
 نظرية ارهينيوس ، ولم يمكن تفسيرها (٨٢٠) - ظهور النظرية الايونيه الحديثه (٨٢١) - المركبات ذات
 الترابط الكهربى (٨٢١) - المركبات ذات الترابط التساهمى (٨٢١) - وتفسير ميكانيكيه التأين (٨٢١) -
 تأثير التجاذب الايونى على الفعالية (٨٢٢) - معامل الفعالية للأيون (٨٢٣) - نظرية ديبيى وهوكل (٨٢٤) -
 دور المذيب فى عملية التأين (٨٢٩) - فروض النظرية الايونيه الحديثه (٨٣٠) - تأثير المذيب على الانواع
 المختلفه من المركبات (٨٣١) - أسئله وتمارين (٨٣٤) .

الباب الرابع عشر

الحالة الغروائيه The colloidal state

مقدمه (٨٣٩) - الأطوار التى توجد فى الغروى (٨٤١) - السمسبنسويد والايماالسويد (٨٤٢) -
 طرق تحضير المحاليل الغرويه (٨٤٥) - أولا - طرق الانتشار (٨٤٥) - الطريقه الميكانيكيه (٨٤٥) -
 الطريقه الكهربيه (٨٤٥) - البيتنه (٨٤٥) - الموجات فوق السمعيه (٨٤٦) .

ثانيا - طرق التكتيف (٨٤٦) - طريقة القوس الكهربى (٨٤٦) - تكوين الغروى عن طريق التفاعلات فى المحاليل (٨٤٧) - الاختزال (٨٤٧) - الاكسدة (٨٤٧) - التحلل المائى (٨٤٧) - التبادل المزدوج (٨٤٧) - تبادل المذيب (٨٤٨).

تنقية المحاليل الغرويه (٨٤٨) - طريقه فوق الترشيح (٨٤٩) - طريقه الفصل الغشائى (٨٤٩) - خواص المحاليل الغرويه (٨٥٠) - خواص يمكن الربط بينها (٨٥٠) - خواص ضوئيه (٨٥١) - خواص حرقيه (٨٥٢) - خواص كهربييه (٨٥٢) - نشأة الشحنة على السطح (٨٥٢) - خاصية الامتزاز (٨٥٣) - الالكترودين (٨٥٥) - الالكترود اسموز (٨٥٧) - تفكك المجموعات الحمضية أو القاعدية (المجموعات السطحية) (٨٥٨) - ثبات المحاليل الغرويه وتجلطها (٨٦٠) - المستحلبات (٨٦٢) - نظرية الاستحلاب (٨٦٣) - أمثلة المستحلبات (٨٦٤) - تطبيقات الغرويات (٨٦٥) - أسئلة وتمارين (٨٦٧).

الباب الخامس عشر

The structure of the Atom التركيب الذرى

تطور تاريخى (٨٦٩) - توصيل الكهربييه خلال الغازات (٨٧١) - شحنة الالكترين وكتلته (٨٧٣) - البرهان المقنع على أن الالكترونات عبارة عن جسيمات (٨٧٤) - الشحنة على النواة (٨٧٥) - العدد (أو الرقم) الذرى (٨٧٦) - الجدول الدورى (٨٧٧) - البروتون (٨٧٨) - النظائر (٨٧٩) - النيوترون (٨٨٠) - العدد الذرى لعنصر (٨٨١) - العدد الكلى (٨٨١) - النيوكليد (٨٨١) - الكتله الذريه النسبية (٨٨١) - سلوك الالكترونات (٨٨٢) - فشل ذرة رذرفورد (٨٨٢) - ذرة بوهر (٨٨٣) - عدد الكم الرئيسى (٨٨٤) - رياضيات ذرة بوهر (٨٨٥) - طاقات التآين (٨٨٧) - طاقات التآين المتتاليه (٨٨٨) - المعلومات التى يمكن الحصول عليها من طاقات التآين (٨٨٩) - الالكترين فولت (٨٨٩) - مستويات الطاقه الالكترونيه (٨٨٩) - طاقات التآين المتتابعه (٨٩١) - التقسيم الثانى لمستويات الطاقه الأساسيه (٨٩٢) - عدد الكم الرئيسى (٨٩٢) - عدد الكم الجانبى أو الثانوى ، أو السمنى (٨٩٢) - عدد الكم الثالث (أو المغناطيسى) (٨٩٢) - عدد الكم المغزلى (٨٩٢) - الترتيب الالكترونى للعناصر العشر الأولى (٨٩٣) - الترتيب الالكترونى فى ذرات بعض العناصر الانقل (٨٩٤) - أسئلة وتمارين (٨٩٦).

الباب السادس عشر

الميكانيكا الموجبة (نظريه اساسيه) - الذرات - التركيب الجزيئي

القوى بين الجزيئية

Wave mechanics (basic theory) - Atoms, Molecular Structure

Intermolecular forces.

أولاً - الخواص الموجية للإلكترون (٨٩٩) - الحركة الانتقالية في بعد واحد (٩٠٦) - الحركة الانتقالية في ثلاثة أبعاد (٩٠٩) - أعداد الكم الثلاث (٩١٤) .

ثانياً : الذرات (٩١٥) - الدوال الموجية شبيهة للهيدروجين (معادلة شرودنجر) (٩١٥) - نوال الموجة الانتقالية (٩١٦) - تقييم دوال الموجة الداخليه - فصل المتغيرات (٩١٦) - الأوربيتالات (٩١٧) - ظهور الدوال الزاوية ، والاحتمالات (٩٢٣) - الأوربيتالات الذرية في الذرات التي تشتمل على أكثر من إلكترون واحد (٩٢٤) - بعض التطبيقات (٩٢٨) .

ثالثاً : التركيب الجزيئي (٩٢٣) - الرابطة الأيونية (الكهروتنافويه) (٩٢٤) - الرابطة التساهمية (٩٢٩) - الترابط في جزيء H_2 (٩٤٠) - جزيء الهيليوم - جزيء الهيليوم المتأين (٩٤٨) - الأوربيتالات الجزيئية الناتجة عن تراكب الأوربيتالات الذرية p (٩٤٩) - جزيئات النيتروجين ، والأكسجين ، والفور (٩٥١) - الجزيئات التي تتكون من ذرتين مختلفتي النواتين (٩٥٤) - الجزيئات عديدة الذرات (الروابط المتمركزة) (٩٥٧) - جزيء الامونيا (٩٥٩) - الأوربيتالات المهجنة (٩٦٠) - تهجين sp الخطى (٩٦٢) - تهجين sp^2 (المثلثي) (٩٦٢) - تهجين sp^3 الرباعي (٩٦٣) - جزيء الايثيلين (٩٦٥) - الازمرة الهندسية (٩٦٦) - الأوربيتالات الجزيئية المزاحه عن موضعها الاصلى - روابط باى ثنائية الازواج (٩٦٧) - جزيء البيوتاداين (٩٦٨) - جزيء البنزين (٩٦٩) - الرابطة التناسقية (أو التساهمية المعطية) (٩٧٠) - المركبات التساهمية التي تنتهك قاعدة الثمانية (٩٧٢) - اشكال المركبات التساهمية - نظرية بسيطة (٩٧٥) - الروابط التساهمية القطبية (٩٧٧) - عزم مزوج القطب (٩٧٨) - السالبية الكهربيه (٩٧٩) .

رابعاً : القوى بين الجزيئات (٩٧٩) - السوائل والاجسام الصلبه (٩٧٩) - الغازات (٩٨٠) - قوى فان درفال (٩٨١) - قوى مزوج قطب - مزوج قطب الموجه (كيسوم) (٩٨٢) - قوى مزوج قطب - مزوج قطب مستحث (ديباى) (٩٨٢) - القوى المنتشرة (لندن) (٩٨٢) - الرابطة الهيدروجينية (٩٨٥) - الترابط الهيدروجيني في الثلج ، وفي الماء (٩٨٨) - المحاليل السائغة (٩٨٨) - الاجسام الصلبه (٩٨٩) -

الباب السابع عشر

تحديد التركيب Determination of Structure

مقدمه (١٩٩٩) - ملخص لبعض الطرق الفيزيائية المستخدمة في التحقق من التركيب الكيميائي

- (١٠٠٠) - مقدمه لسبكتروسكوبيه (الطيفية) (١٠٠١) - التعامل المتبادل بين الطاقة والمادة (١٠٠١) -
 الطاقة المشعه (١٠٠١) - ماهى المادة (١٠٠٢) - كيف يحدث التعامل المتبادل بين الطاقة المشعه ، والمادة
 (١٠٠٢) - امتصاص الطاقة بواسطة الذرات (١٠٠٤) - تجربة فرانك هيرتز (١٠٠٤) - مستويات الطاقة
 فى الذرات (١٠٠٥) - امتصاص طاقة بواسطة جزيئات (١٠٠٧) - نظرية الكم (١٠٠٩) - الحركة
 الجزيئيه (١٠١٢) - أ - دوران الجزيئات (١٠١٢) - ب - اهتزاز الجزيئات (١٠١٢) - ج - امتصاص
 طاقة للانتقالات الالكترونية فى جزيئات (١٠١٣) - د - تأثير امتصاص طاقة (١٠١٤) - هـ - انبعاث
 الطاقة المشعه بواسطة ذرات ، وجزيئات ، وطرق الاثارة الالكترونية فى الذرات (١٠١٥) - ١ - الاثارة
 بالشرارة الكهربائية (١٠١٦) - ٢ - الاثارة بواسطة لهب (١٠١٧) - ٢ - الاثارة بواسطة اشعاع (١٠١٧) -
 و - سبكتروسكوبيه الامتصاص (١٠١٨) - السمات العامه لسبكتروسكوبيه الامتصاص (١٠٢٠) .

أولاً : سبكتروسكوبيه الامتصاص فوق البنفسجى الجزيئى (١٠٢١) - الاثارة الالكترونية (١٠٢٢) - شكل
 منحنيات امتصاص UV (١٠٢٨) - تطبيقات سبكتروسكوبيه امتصاص UV الجزيئى (١٠٣١) .

ثانياً : السبكتروسكوبيه تحت الحمراء (١٠٣٢) - أ - المتطلبات بالنسبة لاشعاع (IR) (١٠٣٣) - ١ -
 الطول الموجى الصحيح والمناسب للاشعاع (١٠٣٣) - ٢ - مزيج القطب الكهربى (١٠٣٣) - ب - تحركات
 الجزيئات (١٠٣٤) - ١ - الحركة الاهتزازية (١٠٣٥) - ٢ - الحركة الدورانية (١٠٤٤) .

ثالثاً : سبكتروسكوبيه موجة الميكرو (١٠٤٥) .

رابعاً : تشتت رامان (١٠٥٠) .

خامساً : الدوران المغزلى للالكترين (١٠٥٢) .

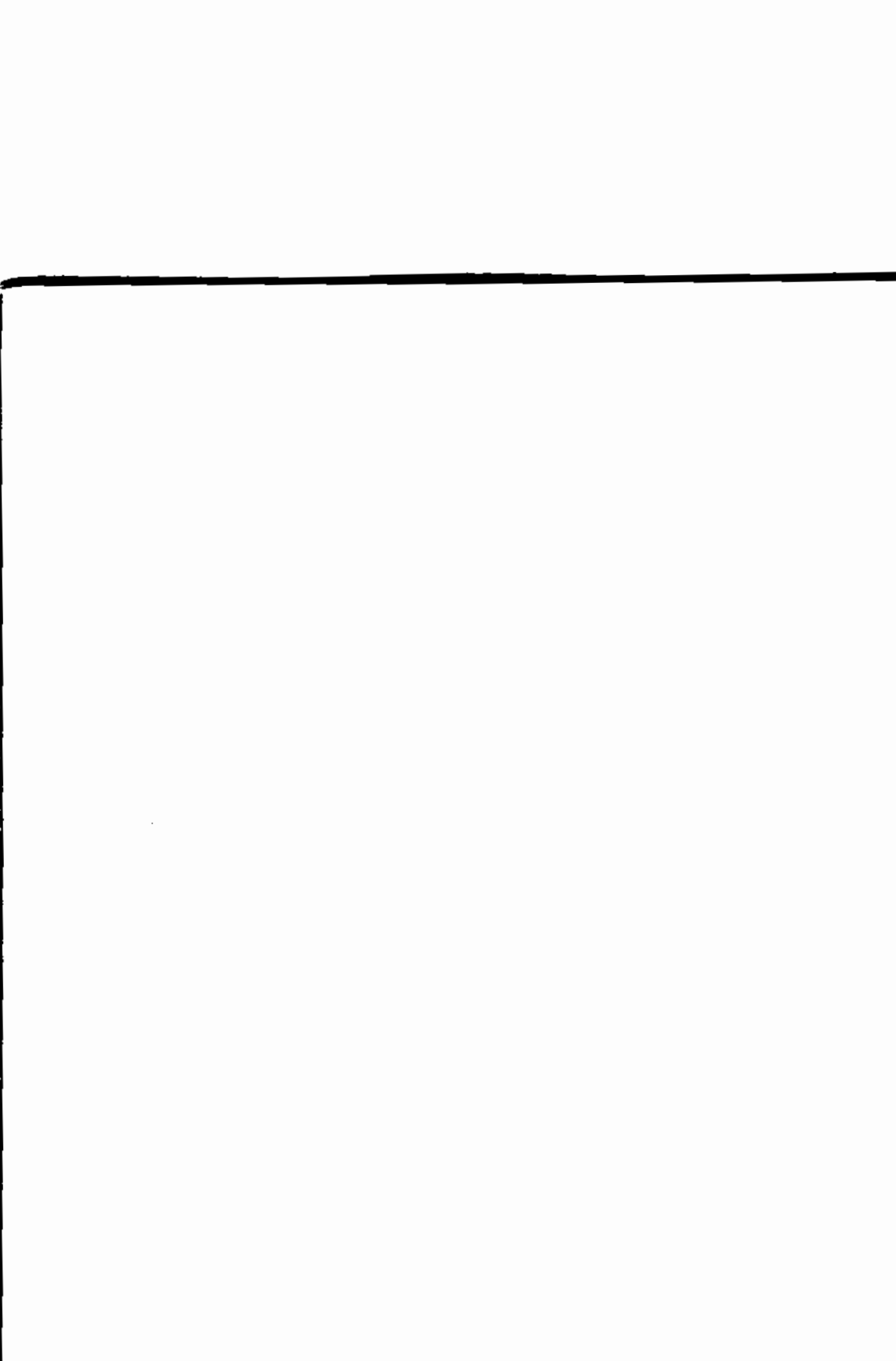
سادساً : سبكتروسكوبيه الكتلة (١٠٥٤) - المعالم الرئيسيه لطيف الكتلة (١٠٥٤) - الاسس النظرية
 (١٠٥٥) - مطياف الكتلة مزوج التبثير (١٠٥٧) .

سابعاً : التاثر بالمغناطيسه (١٠٦٤) .

ثامناً : صور الاشعة السينية (١٠٧٠) - تطبيقات حيود أشعه (X) (١٠٧٣) - امتصاص الاشعة السينية .

(١٠٧٣) - الفلوريسنس الناتجة عن تعريض عنصر لاشععه (X) (١٠٧٥) .

تاسعا : الرنين النووي المغناطيسي (١٠٧٦) - خواص نواة الهيدروجين (١٠٧٨) - التكمية (١٠٧٩) -
 اتساع خطوط طيف الامتصاص (١٠٨١) - ١ - المجال المتجانس (١٠٨١) - ٢ - زمن الاسترخاء
 (١٠٨٢) - 1 - الاسترخاء المستعرض (T₂) (١٠٨٣) - الاسترخاء الطولي (T₁) (١٠٨٣) - الازاحات
 الكيميائية (١٠٨٤) - اقتران مغزلي مغزلي (١٠٩٤) - الانغلاق مغزلي - مغزلي (١٠٩٦) - بعض امثله
 تحليل طيف nmr الدقيق (١١٠٠) - تطبيقات اخرى للرنين النووي المغناطيسي (١١٠٣) - أسئله وتمارين
 (١١٠٥) .



بسم الله الرحمن الرحيم

المقدمة

وضع هذا الكتاب "مبادئ الكيمياء الفيزيائية المتطورة" لطلاب الفرق الأولى بكلية العلوم، والتربية، والزراعة، واعدادى كليات الهندسة، والطب، والصيدلة، ومن في مستواهم من طلاب الكليات والمعاهد الأخرى.

وقد أخذ في الاعتبار عند اصدار تلك الطبعة، المقررات المتقدمة نسبياً، التي سبق أن درسها الطالب في المراحل الدراسيه السابقة، خصوصاً في الأعوام الأخيرة. كما أنها تعتبر حصيلة خبراتنا بالنسبة للطبعات السابقة، ونتيجة تدريس تلك المقررات لعشرات السنين، وما اطلعنا عليه من حاجة الطالب الماسه الى طبعات باللغة العربية. إذ أن المراجع المتاحه باللغات الأجنبية، إما أن تكون غزيرة جداً بالنسبة لطالب مبتدئ في داسته الجامعية لمدة عام، أو فصلين دراسيين، أو أنها تكون موجزة بحيث تغفل فيها مجالات كاملة في الكيمياء الفيزيائية مثل كيمياء الكم، والتركيب الجزيئى، والسبكتروسكوبيه.

ومن الجدير بالذكر أن علم الكيمياء الفيزيائية يقع عند جنور معظم تطورات فروع الكيمياء، بما فيها الكيمياء غير العضوية، والعضوية، والحيوية، والجيوكيميائية ... الخ وبالتالي يتزايد استعانة العلماء المتخصصين في الكيمياء، بطرق الكيمياء الفيزيائية في دراستهم، مثل السبكتروسكوبيه، والديناميكا الحرارية، والكيناتيكيه الكيمياءيه ... الخ. كما أن التعرف على تركيب المادة، والترتيب الداخلى بها، والقوى الرابطة فيها، وبالتالي بنيتها، تؤدي إلى سهولة تفهم التحولات في الطاقة المصاحبة لتفاعل كيميائى، واتجاه حدوث التفاعل، ومعدل سريانه. كما تعطى مناقشة كيمياء الكم، ومبادئ التركيب الجزيئى، والتعاملات المتبادله بين الجزيئات، والسبكتروسكوبيه، والتعرف عليها، أسسا مفيدة لدراسة، وتفهم المبادئ الأساسية لكثير من المواضيع المتقدمة، والحديثه في تلك المجالات.

ولقد بذلنا جهدنا في الشرح المبسط للموضوعات المتضمنة في هذا الكتاب والتي تشتمل على أربعة مواضيع رئيسية وهى التركيب، وتحولات الطاقة، والاتزان،

والكيناتيكية الكيمائية ومواضيع أخرى وثيقة الصلة ، مع بعض التوسع ، والعمق لإبراز الأفكار الأساسية للنظريات المختلفة ، لكي تصبح أكثر وضوحاً ، بحيث يمكن أن يستوعبها طالب عادى له استعداد ملائم بالنسبة للعلوم الفيزيائية ، والرياضيات . كما ألحقنا اللفظ الأجنبى للمصطلح العلمى باللفظ المعرب المقابل له . كلما أمكن ذلك ، حتى يستطيع الطالب أن يطلع على المراجع الأجنبية التى قد يحتاج إليها فى دراساته فى المستقبل . وبسبب حجم الكتاب فقد تم حذف أو إيجاز بعض الموضوعات المعنية التى توجد فى بعض مراجع الكيمياء الفيزيائية . والتى تعالج حالياً بإسهاب فى المناهج المطورة فى الكيمياء التحليلية . وبالرغم من أن مبادئ الكيمياء الفيزيائية ، قد تطورت منذ أزمنة مضت ، إلا أن أهميتها تكمن بالنسبة للمستقبل ، وفى مساعدتها لنا على حل المعضلات التى قد تواجهنا ، أو نتنبأ بها . كما أن الكيمائى الحديث الذى يواجه الملايين من المركبات المختلفة، يجب أن يحاول استنباط قوانين أساسية فى الكيمياء الفيزيائية ، يمكن تعميمها على جميع الأنظمة الموجودة ، والتى سوف يتم اكتشافها ، مما يتطلب تفهما لسلوك المواد على مستوى أساسى إلى أبعد حد . وبذلك ، تشتمل المعالجة فى تلك الطبعة على تلك المجالات الأعظم أهمية ، وفائدة فى الكيمياء الفيزيائية الحديثة أو التى تقدم الأساس الضرورى لتفهم بعض التطبيقات فى الكيمياء الفيزيائية ، والتى قد يواجهها الطالب فيما بعد ، بحيث يمكن اعتبار تلك الطبعة ، ملحقاً مفيداً بالنسبة للمراجع الأكثر تعقيداً . كما اتبعنا الشرح النظرى بعدد من الأمثلة التوضيحية ، ومجاميع من التمارين المحلولة، وغير المحلولة . فى آخر كل باب . ونحن إذ نصدر تلك الطبعة ، نرجو من المولى سبحانه وتعالى التوفيق ، على أن تؤدى الفرض الذى وضعت من أجله.

والله ولى التوفيق،

المؤلفان

الباب الأول

Gaseous State الحالة الغازية

أولاً : الحالات الثلاث للمادة The three States of matter

يمكن تصنيف معظم المواد عند أى مجموعة معينة من الظروف الطبيعية ، فى إحدى الحالات الثلاث المميزة للمادة، والتي تعرف بالحالات الصلبة، السائلة، والغازية .

كما أنه من الممكن لبعض المواد أن توجد فى جميع الحالات الثلاث فى مدى ضيق الى حد ما من درجات الحرارة (فمثلا يوجد الماء فى الحالات الصلبة ، والسائله ، والغازيه فى مدى 100 K) ومن الجدير بالذكر أنه عند درجة حرارة 0.01°C ، وضغط $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ تكون تلك الحالات الثلاث للماء فى حالة اتزان مع بعضها، بينما توجد مواد أخرى فى حالة وحيدة فى مدى كبير إلى حد ما من درجات الحرارة (مثل الماس الذى ينصهر فقط عندما تصل درجة الحرارة إلى 2823 K).

وحيث أن الغاز ينتج من السائل نتيجة لزيادة درجة الحرارة، فإنه نظريا لا يوجد حد أعلى لمدى درجات الحرارة التى يمكن للمادة أن توجد خلاله فى الحالة الغازية (بالرغم من أن المادة قد تتحلل الى جسيمات أولية عند درجات حرارة عالية لدرجة كافية) ، إلا أنه يوجد حد أدنى لمدى درجات الحرارة التى يمكن خلاله أن توجد المادة فى الحالة الصلبة.

وتتميز كل من هذه الحالات بخواص مميزة، تجعل من الممكن تصنيف أى مادة معطاة فى إحدى تلك الحالات. وبذلك فإن الحالة الغازية فى تلك التى يتأثر فيها حجم المادة لدرجة كبيرة بتغيرات فى الضغط ودرجة الحرارة . ونظراً لأن الغاز يملأ تماماً ودائماً حجم الوعاء الذى يوضع فيه ، فإن الغازات ليس لها سطح خاص بها . أما السائل، فإن له حجم محدد بالرغم من أنه أيضا يميل إلى أن يأخذ شكل الوعاء الذى يوضع فيه. والجزء من السائل الذى لا يكون فى تلامس مع جدران الوعاء، يشكل سطح السائل، وحينئذ يحدد الحجم الذى يمكن أن يشغله السائل. وإن وجود حجم ثابت لسائل يجعله أقل قابلية للإنضغاط بالمقارنة بالغاز.

ويمكن بسهولة تمييز الصلب من كل من السوائل، والغازات، نظراً لأن له شكل ثابت ، ولا يعتمد إلى حد كبير على الضغط، ولكنه يتأثر بسيطاً بالتغيرات فى درجة الحرارة.

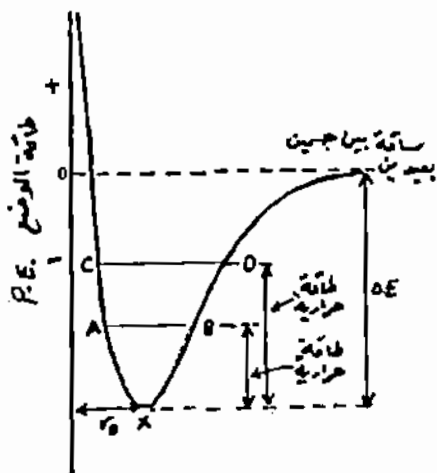
ومع ذلك فإنه لازالت هناك بعض المواد التي تميل إلى مقاومة تصنيفها ضمن إحدى الحالات الثلاث بالرغم من الخواص المميزه لها والمشار إليها أعلاه، وضمن هذه المواد نذكر الزجاج، البلازما، والبلورات السائله .

وبالرغم من أن النظرية الحركية (Kinetic theory) قد تطورت أثناء النصف الثاني من القرن التاسع عشر، إلا أنها لازالت الأساس بالنسبة للتعامل فى الوقت الحالى مع نظرية المادة . وبالنسبة للحالة الغازية، فإنها تعتبر أساس التفسير الكمى لخواص المادة، وقد بنيت النظرية الحركية على بعض الافتراضات التى تتعلق بطبيعة جسيمات المادة وسلوكها، والتى تعتبر متطلبا ضروريا لتطور النظرية كما هو موضح فى الأبواب القادمة. وأهم فروض النظرية الحركية هى :

- (أ) تتركب المادة من جسيمات كروية (ذرات أو جزيئات) فى حركة دائمة مستمرة.
- (ب) تتصادم الجسيمات باستمرار مع بعضها البعض، ولكنها عندما تقوم بذلك، فإنه لا يحدث فقد فى الطاقة عند التصادم. وبذلك فإنه يمكن القول بأن تلك التصادمات تامة المرنة (perfectly elastic) .
- (ج) لاتمارس الجسيمات أى قوة على بعضها البعض (ماعدا أثناء التصادم).
- (د) تكون الجسيمات فى الحالة الغازية متباعدة عن بعضها البعض بمسافات كبيرة بالمقارنه بأقطار تلك الجسيمات نفسها . ويعرف متوسط المسافه التى يقطعها الجسيم بين تصادمين متتاليين بمتوسط الممر الحر (mean free path).
- (هـ) يعتبر الزمن الذى يستغرقه التصادم ضئيلا للغاية بالمقارنة بالزمن المستغرق بين التصادمات.

وكما سوف نرى ، فإن الافتراضات الموضحة أعلاه، قد تم إثباتها إلى المدى الذى أدى التطور المبني على أساسها الى تفسير معقول لخواص الغازات، ولكن على مستوى بسيط. ومع ذلك فإن النموذج المقترح للنظرية الحركية يبدو غير ملائم خصوصا عندما نأخذ فى الإعتبار مايعرف بالحالات المكثفة لمادة (الحالات السائله، والصلبة)، لأنه إذا كان الافتراض (ج) سارى المفعول بصفة مطلقة، فإنه سوف لاتكون هناك حالات مكثفة على الإطلاق، مادامت الجسيمات لاتكون قادرة على التماسك طبقا للافتراض (ج) . ويمكن استنباط نموذج مقنع لحالات المادة الثلاث مبني على وجهة النظر بأن المادة تتكون من دقائق

والذى سوف نناقشه فيما يلى قبل تطوير الأفكار الخاصة بالنظرية الحركية ذاتها .
 فإذا أخذنا فى الاعتبار إمكانية وجود جسيمات منفردة للمادة، فإنه يمكن تصور
 إمكانية تكوين الحالات الثلاث للمادة، كل منها بشكل واضح، وذلك من مفهوم وجود حالة
 اتزان بين قوى التجاذب بين الجسيمات من ناحية والتي تميل الى جذبها نحو بعضها فى
 تجمع، والطاقة الحركية للجسيمات من ناحية أخرى والتي تميل إلى أن تبقى تلك الجسيمات
 فى حركة مستمرة.



شكل (١)

منحنى طاقة وضع التعامل المتبادل بين جسيمين

يوضح الشكل (١) كيف تتغير طاقة
 وضع ذرتين (أو جزيئين) كلما اقتريا من
 بعضهما البعض من مسافة كبيرة كانا
 متباعدين فيها عن بعضهما، وكلما
 نقصت المسافة بين الجسيمين، كلما
 نقصت طاقة الوضع لهذا الزوج، حتى
 تصل إلى نهاية صغرى عند النقطة،
 وهى مسافة الاتزان بين هذين الجسيمين.
 وسوف ينتج عن تقارب ألصق بينهما،
 حدوث زيادة سريعة فى طاقة الوضع،
 نتيجة لقوى التنافر التى تسود التعامل
 المتبادل بين الجسيمين، وفى غياب أى

طاقة حرارية، سوف يبقى زوج الجسيمات على مسافة r_0 من بعضهما البعض، وهو
 وضع يرادف نظريا التعامل المتبادل بين الجسيمين عند درجة حرارة الصفر المطلق . وعند
 أى درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق، سوف يمتلك الجسيمان طاقة حركية ينتج عنها
 حركة الجسيمين.

ويتضح من الشكل (١) نتيجة حدوث إهتزاز لزوج الجسيمات، بحيث تمثل أقصى مسافة
 بينهما بالخط الأفقى AB، والمرسوم عبر حفرة طاقة الوضع. وعند درجات حرارة أعلى،
 وبالتالي عند طاقات حرارية أكبر فإن أقصى مسافة بينهما أثناء الاهتزاز سوف تصبح أكبر
 ولتكن المسافة (D) مثلاً.

ومن الواضح أنه إذا أمد الجسيمان بطاقة حرارية كافية (تمثلها ΔE في الشكل (١))، فإنه في آخر الأمر سوف ينفصل الجسيمان عن بعضهما البعض، وتنقص طاقة التعامل المتبادل بفعالية إلى الصفر.

والطاقة الحرارية للجسيمات الفردية عند درجة حرارة (T) تكون من مرتبة (kT)، حيث k ثابت بولتزمان (قيمة $1.38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)، وبذلك فإنه يمكن حساب القيمة التقريبية لمتوسط الطاقة الحركية للجسيمات، ومن الواضح أنه عند درجات حرارة عالية، تكون قيمة kT أكبر بالنسبة لقيمة ΔE ، وتصبح الجسيمات في حالة تحرك بحرية مع وجود تعامل متبادل بينهما قليل جدا، وفي مثل هذه الظروف، فإن المادة تصبح غازا، وعند درجة حرارة منخفضة جدا عندما تصبح kT أقل كثيرا جدا من ΔE ، فإن الجسيمات سوف تميل للتجمع مع بعضها البعض، وتتراص تراصا لاصقا كلما أمكنها، وتتنحصر الحركة في اهتزازات حول مواضع ثابتة. وهذا الوضع يصف الحالة الصلبة. وعند درجة حرارة ما بينية، سوف يصبح للجسيمات طاقة حركية كافية لكي تقلت من بعضها البعض من لحظة إلى أخرى، ولكن لازال هناك درجة يمكن إدراكها من التعنق (أو التجمع). وتكون كما لو كانت الجسيمات الفردية تتبادل الأماكن في التعنقات المنفصلة، وسوف تصبح المادة حينئذ في الحالة السائلة. وهناك أسباب قوية لإعتبار هذه الحالة أنها تمثل كلا من غاز غير تام لدرجة كبيرة عند بعض الظروف، وصلب محور (modified) عند ظروف أخرى. ويلخص الجدول التالي التوازن بين الطاقة الحركية (الكيناتيكية)، وطاقة الوضع، الذي يؤدي إلى حالة من حالات المادة الثلاث.

الطاقة الحركية منسوبة إلى طاقة الوضع .	حالة المادة .	الوصف .
$kT \gg \Delta E$	غاز	تعامل متبادل بسيط (أو لا يوجد) بين الجسيمات التي تكون في حركة حرة مستمرة.
$kT \simeq \Delta E$	سائل	تكون الجسيمات في تعنقات صغيرة، ولكن يحدث تبادل في المواضع بين الجسيمات.
$kT \ll \Delta E$	صلب	تتذبذب الجسيمات حول مواضع ثابتة في تجمعات ثلاثية المتجهات.

حركة الجسيمات Motion of Particles :

عند وصف حركة الجسيمات في الحالات الثلاث للمادة، يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار أنه يوجد عدة عوامل مختلفة لها أهمية أساسية، وهي تستخدم في تفسير معظم خواص المواد. وضمن هذه العوامل نذكر السرعة التي تتحرك بها الجسيمات، المسافة التي تتحركها الجسيمات بين التصادمات، التردد التصادمي، وطاقت الجسيمات، وسوف تنطبق معظم هذه العوامل على الحالة الغازية، إلا أن حركة الجسيمات تكون محدده الى درجة كبيره جدا بواسطة التجاذبات المتبادلة في الحالتين السائله، والصلبة.

سرعات الجسيمات The Speeds of Particles :

حيث أن الجسيمات في أي غاز تكون في حركة ثابتة فإنها يجب أن تتصادم مع بعضها البعض بترددات كبيرة. وعلاوة على ذلك، فإنه من المرجح أن يؤدي أي تصادم إلى تغير في سرعات (velocity)، واتجاهات



شكل (٢)

توزيع السرعات ذات القيمة المحددة دون تحديد الاتجاه Speeds لجزيئات النيتروجين عند 273K

تغير في سرعات (velocity)، واتجاهات الجسيمات المتصادمة. وحيث أنه يوجد عدد كبير للغاية من الجسيمات في أي عينة من غاز، فإن النتيجة تكون توزيعاً إحصائياً لسرعات الجسيمات (speed) في أي إتجاه. ومن المهم أن نفرق بين السرعة ذات المقدار، والإتجاه (velocity)، والسرعة ذات القيمة فقط دون تحديد الإتجاه (speed). وبالنسبة لعدد كبير من الجسيمات فإن متوسط السرعة ذات المقدار، والإتجاه (velocity) يجب أن يكون صغيراً (مالم

تتحرك عينة الغاز جميعها في وقت واحد وفي إتجاه معين)، بينما يكون متوسط السرعة دون تحديد الإتجاه (speed) ذا قيمة محددة دائماً.

ويوضح شكل (٢) توزيعاً نموذجياً لسرعات جزيئية في غاز النيتروجين عند 273 K ،

حيث رسمت العلاقة البيانية بين الإحتمالية النسبية لسرعة معينة والتي يمكن حدوثها مقابل السرعة ، ومن الواضح أن المنحنى غير متماثل، حيث يمتد للخارج أكثر عند سرعات عالية ، منه عند سرعات منخفضة، ويكون المنحنى ضيقاً نسبياً، أى أن معظم الجزيئات تقع ضمن مدى ضيق الى حد ما من السرعات، بالرغم من أن بعض الجزيئات لها سرعات منخفضة جداً، وهناك بعض آخر له سرعات عالية جداً . وهناك ثلاث طرق مختلفة ذات أهمية فى سياق النظرية الحركية لإعطاء معلومات دقيقة عن متوسط سرعة (mean speed) الجزيئات وهى :

The most probable speed (c^*) **السرعة الأكثر احتمالاً**

هى تلك السرعة التى يمتلكها الكسر الأعظم من الجزيئات، وبالتالي هى تلك السرعة التى ترادف النهاية العظمى (maximum) فى شكل (٢) .

السرعة المتوسطة (\bar{c}) The average speed :

وتعرف أحياناً بالسرعة المتوسطة (mean speed) ، وهى التى تعرف من المعادلة التالية:

$$\bar{c} = \frac{1}{N} (c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + \dots + c_N)$$

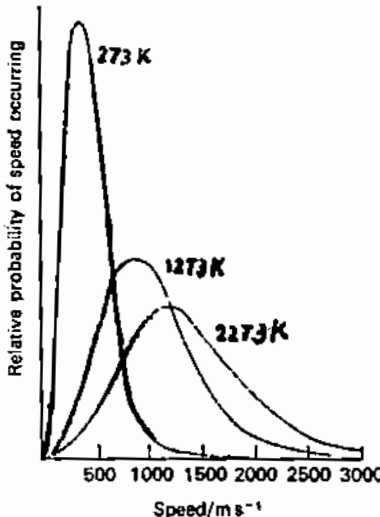
أى أنها عبارة عن المتوسط الحسابى البسيط للسرعات الفردية، N - عدد أفوجادرو .

The root mean square speed (c) **السرعة الجذر التربيعى لمتوسط مربع السرعة**

$$c = \left[\frac{1}{N} (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + \dots + c_N^2) \right]^{\frac{1}{2}}$$

وإذا كان منحنى التوزيع متماثلاً، لكانت السرعة الأكثر احتمالاً (c^*) مساوية للسرعة المتوسطة (\bar{c}) ، ولكن نظراً لأن المنحنى يكون امتداده للخارج أكبر عند سرعات عالية، فإن السرعة المتوسطة تكون أكبر من السرعة الأكثر احتمالاً ($\bar{c} > c^*$) . ومهما كان شكل المنحنى، فإن الصحيح دائماً، هو أن قيمة الجذر التربيعى لمتوسط مربع السرعة (c) ، سوف تكون أكبر من السرعة المتوسطة (\bar{c}) . ويمكن رياضياً ، توضيح أنه بالنسبة لعدد كبير من الجزيئات، تكون النسب بين هذه السرعات كما يلى :

$$c^* : \bar{c} : c = 1 : 1.128 : 1.225$$



شكل (٣)

توزيع سرعات جزيئات النيتروجين عند ثلاث درجات حرارة مختلفة

وبذلك فإن

$$c^* \sim 0.8c \quad \text{and} \quad \bar{c} \sim 0.9c$$

ومن المتوقع أن يؤثر التغير في درجة الحرارة على منحنى توزيع السرعات الجزيئية. ويوضح الشكل (٣) منحنيات التوزيع لغاز النيتروجين عند درجات حرارة (273), (1273), (2273) كلفن (K). ومن المهم الإشارة إلى أن الزيادة في سرعات الجزيئات عند رفع درجات الحرارة، لاتحدث بالتناسب، وإذا

كان ذلك يحدث بالتناسب، لكننا قد رأينا أن المنحنيات - بقتابع درجات الحرارة - سوف تزاح ببساطة نحو اليمين على طول المحور .

ولكن الذى يحدث هو التوزيع الفعلى، أو هي السرعات الجزيئية التى تتغير بتغير درجات الحرارة، بحيث أنه عند درجات الحرارة الأعلى تكون السرعة أكبر . ويعتبر ذلك سعة هامة لسلوك الجزيئات فى الغازات، خصوصاً عند دراسة نظرية معدلات التفاعلات الكيميائية، والتي سوف ندرسها فيما بعد . ويوضح الجدول التالى قيم c^* , \bar{c} , c لغاز النيتروجين عند درجات حرارة ثلاث ترادف المنحنيات فى شكل (٣).

السرعات الجزيئية للنيتروجين عند درجات حرارة مختلفة :

درجة الحرارة . السرعة الأكثر احتمالاً . السرعة المتوسطة . الجذر التربيعى لمتوسط مربع

السرعة.	$m \cdot s^{-1} / (c)$	$m \cdot s^{-1} / (\bar{c})$	$m \cdot s^{-1} / (c^*)$	K
	٤٩٣	٤٥٤	٤٠٣	٢٧٣
	١٠٦٦	٩٨١	٨٧٠	١٢٧٣
	١٤٢٤	١٣١١	١١٦٢	٢٢٧٣

: Calculation of molecular speeds **حساب السرعات الجزيئية**

من الممكن حساب الجذر التربيعي لمتوسط مربع سرعات (c) جزيئات الغازات عند أي درجة حرارة معطاة، إذا عرفت الكتلة الجزيئية النسبية للغاز، وسوف نوضح فيما بعد أنه بالنسبة لغاز مثالي يكون :

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

حيث P - الضغط ، V - الحجم ، N - عدد الجزيئات ، m - كتلة الجزيء .
وبإعادة الترتيب نجد أن :

$$c^2 = \frac{3 P V}{N m}$$

وبذلك فإن

$$c = \left(\frac{3 P V}{N m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

وبتطبيق العلاقة $PV = nRT$ بالنسبة لغاز مثالي، نجد أن

$$c = \left(\frac{3 n R T}{N m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

حيث n = عدد المولات، R - ثابت الغاز وقيمه $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ،

T - درجة الحرارة (K) .

ولكن $M_r = \frac{N m}{n}$ (الكتلة الجزيئية النسبية بالكيلو جرام) ، وبذلك فإن :

$$c = \left(\frac{3 R T}{M_r} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (١)$$

ويربط هذا التعبير بين الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة، ودرجة حرارة الغاز. وسوف يكون له أهميه كبيره عند دراسة الكينماتيكية (الحركية) الكيميائية، وقد تم باستخدام هذه المعادلة، حساب عدد من قيم الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات لعدد من الغازات المختلفه، وبعضها موضح في الجدول التالي :

السرعات الجزيئية (الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات، وكذلك السرعات المتوسطة) لبعض الغازات عند 273 K :

الغاز .	الصيغة .	الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة . $m \cdot s^{-1} / (c)$	السرعة المتوسطة . $m \cdot s^{-1} / (\bar{c})$
الهيدروجين	H ₂	1845	1698
الهيليوم	He	1305	1202
النيتروجين	N ₂	493	454
الأكسجين	O ₂	461	424
ثاني أكسيد الكربون	CO ₂	393	362
الميثان	CH ₄	652	600

يلاحظ أنه ، إذا كان الجذر التربيعي لمتوسط مربع سرعات غاز بوحدات SI ($m s^{-1}$) فإن قيمة M ، يجب أن تكون بوحدات الكيلو جرام. فبالنسبة للميثان، تكون قيمة الكتلة الجزيئية النسبية = 16 ، والتي إذ عبر عنها بالكيلو جرام تكون $16 \times 10^{-3} \text{ Kg}$ ، ويحسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات (c) كما يلي :

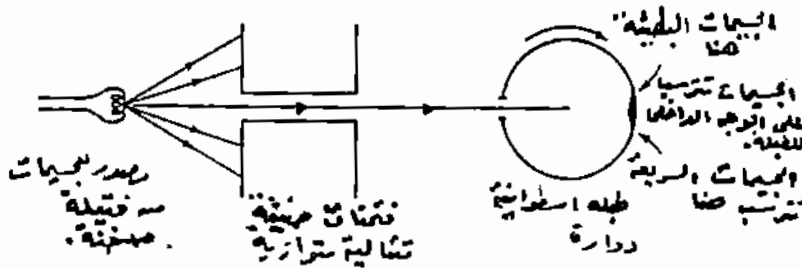
$$c = \left(\frac{3 \times 8.314 \times 273}{16 \times 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{2}} = 652 \text{ m s}^{-1}$$

قياس توزيع السرعات الجزيئية في غاز

Measurement of distribution of molecular speeds in a gas

أمكن التحقق من توزيع السرعات الجزيئية، التي إستنتجها ماكسويل نظريا (الأول مرة) ، وذلك بإجراء مجموعة من التجارب المتتالية، بعد إدخال تحسينات عليها للتحقق من دقتها على مدى الأعوام الخمسين الأخيرة - وقد بنى كثير من هذه التجارب على تلك التي تخيلها زارتمان (١٩٣١)، والموضحه بالشكل (٤) ، ومصدر الجسيمات عبارة عن فتيلة من سلك رفيع (filament) من الألومنيوم، مطلى بالفلز الذي سوف تدرس ذراته (الفضة، البرزموث، والسيزيوم). وعندما سخنت الفتيلة كهربيا، تبخر الفلز، وانبعثت تيارات من ذراته

في جميع الاتجاهات ثم تمرر إحدى هذه التيارات خلال فتحات متتالية متوازية لكي تتبع شعاعا ضيقا يمكنه أن يمر بعد ذلك خلال فتحة دقيقة موجودة على طبلة (أسطوانة) في حالة دوران.



شكل (٤) تحديد توزيع سرعات الجزيئات

وفي كل ثورة من ثورات الطبلة سوف يمكن للشعاع أن يدخل خلال الفتحة الدقيقة عند تقابلها معه، ولكن نظرا لأن الذرات في الشعاع لها سرعات مختلفة، فإنها تتسبب على الوجه المقابل داخل الطبلة في مدى ممتد من مسافة، مفضلة ذلك على ترسيبها على مكان وحيد. وبقياس شدة (كثافة) الذرات في أماكن مختلفة على السطح الداخلي للطبلة، فإنه يمكن تقييم توزيع سرعات الذرات في الشعاع. وقد وجد توافق قريب جدا مع التوزيع الذي تنبأ به ماكسويل، كما أكدت التجارب التي أجريت حديثاً جداً شكل منحني التوزيع.

التصادمات بين الجسيمات في غاز

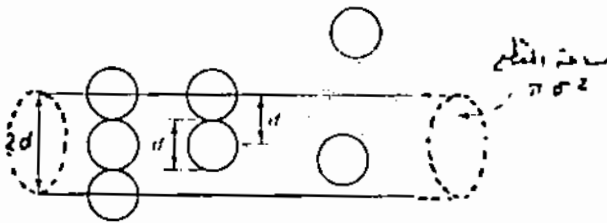
هناك حقيقة بسيطة وهي أن المتر المكعب من الهواء عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (صفر ° م ، ٧٦ سم/ز) (s.t.p.) يحتوي على (3×10^{25}) جسيم تقريبا، بسرعة متوسطة حوالي (450 m s^{-1}) . ومن ذلك يتضح أنه في أي غاز لاتكون الجسيمات في حركة مستمرة فقط، ولكنها تكون أيضا في حالة تصادم بصفة ثابتة مع بعضها البعض، ويمكن تقدير عدد التصادمات التي تحدث كل ثانية كما يلي :

نفترض لدينا غاز جزيئاته كروية وقطر كل منها (d) ، فإن أي جزيء يكون قادرا على أن يدنو على مقربة من جزيء آخر، دون أن يحدث تصادم بينهما، إلا إذا كانا على مسافة

(d) من مركزيهما . ويقال إن الجزيء له قطر تصادم (d) (collision diameter) . (ويجب أن يؤخذ بعين الاعتبار أنه حتى لو كانت الجزيئات صغيرة للغاية فإنها لازال لديها قطر تصادم نظرا لأنه عند مسافة متناهية في الصغر سوف يحدث تنافر متبادل مع بعضهما البعض وبالتالي يحدث تصادم بفعالية).

والآن نفترض وضعاً نظرياً للغاية، وهو أن جزيئاً واحداً يتحرك بسرعة متوسطة (\bar{c}) بينما تكون الجزيئات الأخرى ساكنة . وسوف يكتسح الجزيء المتحرك في وحدة الزمن، حجماً فعالاً قدره ($\pi d^2 \bar{c}$) (أنظر شكل هـ) . وإذا وجد عدد من الجزيئات قدره (n) في وحدة الحجم (m^3) من الغاز ، فإن عدد التصادمات التي يعملها هذا الجزيء المتحرك يحدده التعبير التالي :

التردد التصادمي بالنسبة لجزيء وحيد = الحجم الذي يكتسحه الجزيء المتحرك \times عدد الجزيئات في وحدة الحجم = $\pi d^2 n \bar{c}$



شكل رقم (هـ) الحجم الفعال الذي يكتسحه جزيء في وحدة الزمن. والصفة الأكثر دقة، والتي تأخذ في اعتبارها حقيقة أن جميع الجزيئات متحركة، وأن السرعة المتوسطة النسبية للجزيئات التي تتصادم هي التي تعيننا، يتضمنها التعبير التالي :

تردد التصادم (collision frequency) بالنسبة لجزيء وحيد

$$(2) \quad \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{c} =$$

وحيث أنه يوجد في كل وحدة حجم عدد قدره (n) من تلك الجزيئات والتي تقوم بعملية التصادم ، فإنه يمكن حساب تردد التصادم الكلي (Z_{AA}) من العلاقة التالية :

$$Z_{AA} = \sqrt{2} \pi d^2 n^2 \bar{c} \times \frac{1}{2}$$

$$= \frac{\sqrt{2} \pi d^2 n^2 \bar{c}}{2} \quad (3)$$

وقد نشأت ضرورة القسمة على (2) في المعادلة السابقة، من حقيقة أنه يلزم جزئان لعمل تصادم ، وبذلك فإنه من الضروري تقادى عملية عد أي جزئ معطى مرتين. ويعتبر التعبير الأخير (المعادله رقم ٣) ذا أهمية كبيرة عند دراسة نظرية معدلات التفاعل فيما بعد. والقيمة النموذجية لتردد التصادم بالنسبة للاكسجين عند (s.t.p) تساوى تقريبا $10^{35} \text{ collisions m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

ويعرف متوسط المسافة المقطوعه بين التصادمات لأي جزئ معين بمتوسط الممر الحر (λ) (mean free path) ويمكن تعيينه بقسمة السرعة المتوسطة (\bar{c}) (average speed) ، على عدد التصادمات التي يحدثها جزئ في فريد (المعادله ٣) في وحدة الزمن، وبذلك فإن :

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{\sqrt{2} \pi d^2 n \bar{c}}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (4)$$

قيم متوسط الممر الحر لغازات متعددة عند (273 K) وضغط واحد جو
: (101325 N m⁻²)

متوسط الممر الحر.	الصفة .	الغاز .
λ / nm		
112.3	H ₂	الهيدروجين
179.8	He	الهيليوم
60.0	N ₂	النيتروجين
64.7	O ₂	الأكسجين
39.7	CO ₂	ثاني أكسيد الكربون

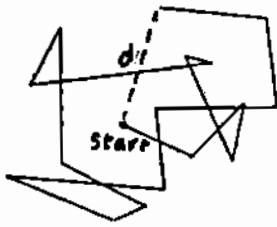
وسوف نرى من المعادلة (4) أن متوسط المر الحر يتغير تغيرا عكسيا مع تغير عدد الجزيئات في وحدة الحجم من الغاز. ويعنى ذلك أنه لى يمكن إعطاء معلومات دقيقة عن قيم متوسط المر للغازات المختلفة. لابد أن تعطى أيضا قيمة ضغط الغاز. ويمكن أيضا الحصول على قيم متوسط المر الحر من قياسات لزوجة الغازات، ويوضح الجدول السابق بعض القيم النموذجية.

ويتضح من القيم المعطاه فى الجدول السابق، أن الجزيئات لا تتحرك بعيدا قبل أن يحدث تصادم. كما يتضح من العلاقة (4) أنه كلما نقص الضغط (حيث تقل n) فإن متوسط المر الحر سوف يزداد، وبالتالي يقل تردد التصادم، ويمكن لهذا النقص فى تردد التصادم أن يفسر المعدل الأدنى للتفاعلات الكيميائية فى الحالة الغازية كلما نقص الضغط...

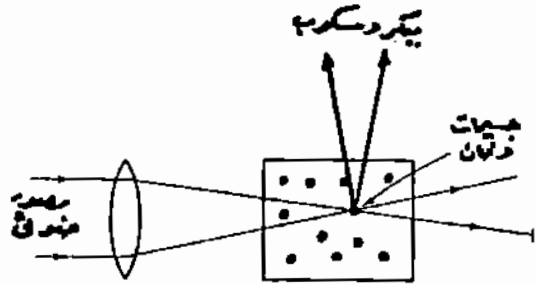
الدليل العلى على التصادمات بين الجسيمات :

Experimental evidence for collisions between particles :

حيث أن جسيمات المادة صغيرة للغاية لدرجة يصعب معها ملاحظتها بصفة مباشرة، فإن الدليل على الحركة التى تؤذيها فى أى حالة معطاه من حالات المادة يجب أن يكون بالضرورة بطريقة غير مباشرة. وقد قدم براون (Brown) الدليل الأقدم (فى ١٨٢٨)، عندما لاحظ أن حبوب اللقاح المعلقة فى الماء، كانت فى حالة ثابتة من التهيج عندما نظر إليها خلال ميكروسكوب. وفيما بعد وجد أن عبيدا من الجسيمات الصغيرة، عندما علق بالماء، قامت بنفس النوع من الحركة. ثم استنتج الباحثون بعد ذلك أن حبيبات اللقاح كانت مقحمة فى حركة متواصلة، نتيجة للتصادم مع جسيمات الماء التى تتحرك بسرعات عالية جدا، وأصبحت تلك الظاهرة تعرف بالحركة البراونية (Brownian movement). كما تبدى أيضا الجسيمات المعلقة فى غازات، تلك الحركة البراونية. ويمكن توضيح ذلك بصفة عامة بملاحظة الضوء المشتت بفعل الدخان الذى تحتوى عليه خلية زجاجية. ويتضح هذا النظام فى شكل (٦) حيث تلاقى جسيمات الدخان وإبلا ثابتا من الضربات وذلك من جزيئات الهواء المتحركة بسرعة، وتكون سرعة جسيمات الدخان ذات الكتلة الأكبر بكثير أقل بكثير من سرعة جسيمات الهواء.



شكل (٧) الحركة العشوائية لجسيمات في غاز.



شكل (٦) الحركة البراونية في الدخان .

وإذا كان من الممكن ملاحظة الحركة الفعلية للجزيئات في سائل، أو غاز، فإنه سوف يمكن رؤيتها على أنها عشوائية تماما (شكل ٧). وقد كان أينشتاين هو أول من أوضح أن الازاحة (d) التي يؤديها جسيم بدءا من أي نقطة بداية ترتبط بقيمة ثابت أفوجادرو (N) (Avogadro constant)، كما أدت الملاحظة الدقيقة عن الازاحات إلى بعض التقييم المبكر لهذا الثابت. وقد اتفقت القيم التي أمكن الحصول عليها اتفاقا قريبا جدا، مع القيم التي تم تحديدها فيما بعد بدقة أكبر، وذلك بطرق مختلفة اختلافا كبيرا، مما هيا تدعيما أكبر لصلاحية النظرية الحركية الأساسية للمادة. وعلاوة على ذلك فإن هناك نتيجة أخرى للحركة البراونية، تتعلق بالجسيمات المعلقة في سائل، من حيث معدل سقوطها (هبوطها) تحت تأثير الجاذبية. ولقد كان بيرين (Perin, 1909) هو أول من لاحظ بالنسبة لجسيمات من الجامبوج (لونها أصفر فاقع، تحضر من راتنج صمغى ينتج من أشجار الجامبوج في سيام) المعلقة في سائل كثافته أقل منها بقليل، أن الجسيمات لا تفوص جميعها إلى قاع الوعاء. ولكن حدث توزيع للجسيمات في كل مكان من السائل، بحيث كان هذا التوزيع يتبع قانون ماكسويل للتوزيع (Maxwell distribution law) (وأحيانا يطلق عليه قانون التوزيع لبولتزمان (Boltzmann) أو قانون التوزيع لماكسويل - بولتزمان، حيث

أن كلاهما كان مشتركا في إستنباطه)، وذلك عندا تهيأ الاتزان. وقد اختار بيرين جسيمات الجامبوج (نظرا لأنها منتظمة التكور، ومتساوية في الكتلة). وعند تقديره لعدد جسيمات الجامبوج عند مستويين مختلفين باستخدام ميكروسكوب (شكل ٨) أصبح قادرا على أن يؤكد السمات العامة المميزة لقانون التوزيع، وأن يقيم قيمة ثابت أفوجادرو. وعند تطبيق قانون التوزيع على جسيمات صلبة معلقة، فإنه يعبر عنه كما يلي

$$n_2 = n_1 e^{-mgh/kT} \quad (5)$$

ومنه ينتج أن :

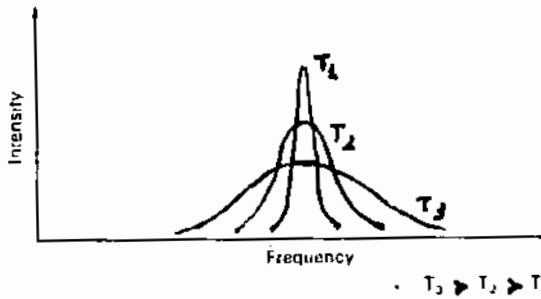
$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{m g h}{k T} \quad (6)$$



شكل (٨) توزيع جسيمات صلبة صغيرة معلقة في سائل.

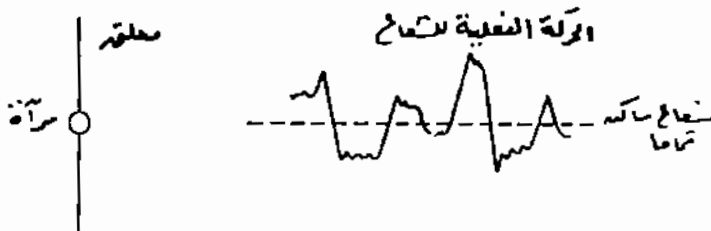
وقد قام بيرين بقياس نصف قطر جسيمات الجامبوج. ومن معرفة كثافة الجامبوج أمكنه تحديد كتلتها. وبالتعويض بالقيم المقيسة في المعادلة (٦) أمكنه حساب قيمة ثابت بولتزمان (k).

حيث أن $k = R/N$ فقد أمكن كذلك تقدير قيمة ثابت أفوجادرو (N). وهناك نتائج أخرى للحركة البراونية سوف نقابلنا في فروع أخرى.



شكل (٩) اتساع الخطوط الطيفية بزيادة درجة الحرارة.

وهكذا ، فإن ما يعرف بالطيف الخطى للعناصر الغازية (وهو في الحقيقة منحنى ضيق جدا) يصبح أكثر اتساعا كلما إرتفعت درجة الحرارة، وذلك نتيجة لازدياد حركة الذرات الغازية (شكل ٩). إذ أنه يوجد حد (limit) لحساسية مرآة الجلفانومتر، بسبب إمتزاز المعلق نتيجة للوابل من الضربات الجزيئية (شكل ١٠) ، ومن المعلوم أنه ينتج عن الحركة العشوائية للإلكترونات في النواثر الكهربائية، ما يعرف بالضوضاء الكهربيه (electrical noise) والتي تكتشف عند التكبير، وبالتالي تهيء حداً لحساسية الجهاز الكهربى، وتقلشى تلك التأثيرات عند إنخفاض درجات الحرارة.



شكل (١٠) حركة المعلقات في مرآة الجلفانومتر

ولقد أشرنا إلى ثابت أفوجادرو في أماكن متعددة في هذا الباب، وحيث أن تعريفه يرتبط بتعريف المول فسوف نعرف كلا منهما الآن.

The mol المول

طبقا لما هو متفق عليه بواسطة الاتحاد العالمى للكيمياء البحتة، والتطبيقية، يعرف المول بأنه عبارة عن الكمية من المادة من نظام يحتوى على عدد من الوحدات البنائية، يساوى عدد ذرات الكربون الموجودة في ١٢ جم (أو ٠.٠١٢ كجم) من الكربون - ١٢ .
ويبدو هذا التعريف معقداً، ولكن سوف نوضحه بمثال أو مثالين : إن الوزن الذرى النسبى للكربون - ١٢ (Carbon - 12) هو ١٢، وبذلك سوف يوجد عدد معين من ذرات الكربون - ١٢ في ١٢ جم من الكربون - ١٢ . وكذلك الوزن الذرى النسبى للصوديوم = ٢٣ ، وبذلك سوف يوجد نفس العدد من ذرات الصوديوم في ٢٣ جم صوديوم. وبالمثل فإن الوزن الجزيئى النسبى لثانى أكسيد الكربون = ٤٤ ، وبذلك فإنه سوف يوجد أيضا نفس ذلك العدد من جزيئات ثانى أكسيد الكربون في ٤٤ جم من ثانى أكسيد الكربون. وفى كل مرة، فإن ١٢ جم من الكربون - ١٢ ، ٢٣ جم من الصوديوم ، ٤٤ جم من ثانى أكسيد الكربون عبارة عن واحد مول من تلك المادة المعينة .

ثابت أفوجادرو (N) The Avogadro constant.

ثابت أفوجادرو (N) هو ذلك العدد من ذرات كربون - ١٢ الموجودة في ١٢ جم من كربون - ١٢ وينتج أن مثل ذلك العدد من ذرات الصوديوم يوجد في ٢٣ جم من الصوديوم، وأن نفس العدد من جزيئات ثانى أكسيد الكربون يوجد في ٤٤ جم من ثانى أكسيد الكربون. والقيمة الأكثر دقة لثابت أفوجادرو هي :

$$N = 6.02252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

وبالرغم من أنه بالنسبة لمعظم الأغراض يكتفى بالقيمة $N = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

The kinetic energy of particles الطاقة الحركية للجسيمات

سوف نوضح فيما بعد بالنسبة لغاز مثالى (ideal gas) أن

$$PV = \frac{1}{3} Nmc^2$$

واعتمادا على الافتراض بأن درجة الحرارة المطلقة لغاز مثالي تتناسب طردياً مع متوسط طاقة الحركة الانتقالية لجسيمات الغاز $\frac{1}{2} Nmc^2$

(average translational kinetic energy) فإنه من الممكن استنباط معادلة

أخرى، تتعلق بالغاز المثالي، وهي :

$$PV = nRT$$

وبمساواة هاتين المعادلتين، ينتج أن

$$\frac{1}{3} Nmc^2 = nRT$$

وحيث أن متوسط طاقة الحركة الانتقالية لجسيمات الغاز (E_k) تساوى $\frac{1}{2} Nmc^2$ ،

فإن :

$$\frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} Nmc^2 \right) = nRT \quad , \text{ or}$$

$$E_k = \frac{2}{3} nRT$$

وإذا كنا نتعامل مع واحد مول من غاز بدلا من (n) مول، فإن متوسط طاقة الحركة

الانتقالية E_k تصبح :

$$E_k = \frac{3}{2} RT \quad (7)$$

وبطريقة بديلة، فإن متوسط طاقة الحركة الإنتقالية لكل جسيم من غاز ، تحدها العلاقة

$$E_k = \frac{3}{2} kT \quad (8)$$

ومن المهم أن ندرك بوضوح أن كلا من المعادلتين (7) ، (8) قد تم استنباطهما على أساس الافتراض بأن الطاقة الحركية تعزى كلية الى إنتقال (translation) الجسيمات من مكان لآخر. وبالنسبة لغاز مكون من ذرات وحيدة، أى غاز نبيل (noble gas) سوف يكون ذلك صحيحا تقريبا، وذلك لأن الطاقة الحركية الأخرى الممكنة بالنسبة لذرة وحيدة هي فقط طاقة

دوران الذرة حول محور يمر بمركزها (شكل ١١). وبذلك تنتهي إلى أن الطاقة المصاحبة لهذا الدوران، تكون صغيرة جداً بالمقارنة بالطاقة الإنتقالية للجسيم، كما أنها لا تشكل أى مساهمة يمكن إدراكها بالنسبة للطاقة الحركية الكلية للجسيم.



شكل (١١)

دوران ذرة وحيدة حول محور يمر بمركزها

وبالنسبة للغازات المكونة من ذرات عديدة فى جزيئاتها، فإن الوضع قد يكون مختلفاً جداً نظراً للمساهمة من اشكال الطاقة الأخرى، وهى الخاصه بالدوران (rotation)، والاهتزاز (vibration) وسوف تدرس مثل هذه الحالات فيما بعد.

درجات الطلاقة Degrees of Freedom

عند إمداد مادة بطاقة على هيئة حرارة، فإن أساسيات الطاقة الحركية تقترح أن هذه الطاقة تمتصها المادة وتستغلها فى زيادة طاقتها الحركية الكلية، ولقد أشرنا أعلاه إلى أن الطاقة الحركية الكلية قد تتكون من أجزاء متعددة، نتيجة لانتقال الجسيمات، ودورانها. وبالإضافة إلى ذلك، سوف يحدث إهتزاز للذرات التى تتكون منها جزيئات المادة، وبذلك فإنه حيث أن المادة قد تمتص الطاقة الحرارية التى تزود بها وتستغلها فى أوجه عديدة مختلفة، فإنه يقال أن المادة قد أحرزت عدداً من درجات الطلاقة. وفيما يلى أمثلة لتلك الدرجات من الطلاقة.

(أ) درجات الطلاقة الانتقالية Translational degrees of freedom

يمكن أن يوصف جسيم متحرك فى ثلاثة متجهات، عن طريق سرعته فى ثلاث اتجاهات متعامدة على بعضها البعض. وبذلك فإنه يمكن التعبير عن الطاقة الانتقالية الكلية للجسيم بلغة مكونات الطاقة الحركية الثلاث أى أن :

$$\frac{1}{2} m c^2 = \frac{1}{2} m c_x^2 + \frac{1}{2} m c_y^2 + \frac{1}{2} m c_z^2$$

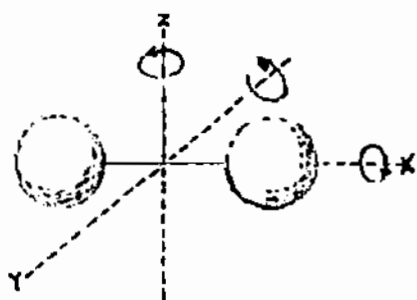
وبذلك . فإن أى جسيم فى الصنف الغازى سوف يحرز ثلاث درجات من الطاقة

الانتقالية .

وحيث أن الجسيمات فى الحالة الصلبة لاتؤدى حركة إنتقالية، فإن المادة الصلبة ليس لها أى درجات طاقة إنتقالية.

Rotational degrees of freedom

(ب) درجات الطاقة الدورانية :



شكل (١٢)

دوران جزئى ثنائى الذرية حول ثلاث محاور متعامدة على بعضها البعض .

أشرنا من قبل إلى أن طاقة الحركة الدورانية لذرة وحيدة لاتشكل أى مساهمة فى الطاقة الحركية الكلية للجسيم . ويوضح الشكل (١٢) الإتجاهات الثلاث الأساسية التي يمكن فيها وصف دوران جزئى ثنائى الذرية، وبالنسبة للدورانين حول المحورين المشار إليهما بالحرفين z , y فإنه سوف يحدث كل منهما بحيث يكون للجزئى عزم قصور ذاتى

(moment of inertia) ، حول هذين المحورين.

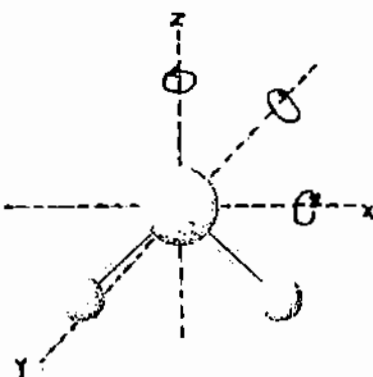
وفى كل حالة، تتحدد الطاقة الحركية للدوران من

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2$$

العلاقة التالية:

حيث I - عزم القصور الذاتى ، ω السرعة الزاوية (angular velocity) .

أما الدوران حول المحور x ، فإنه ذلك الدوران الذى يكون للجزئىء بالنسبة له عزم قصور ذاتى مهمل، وذلك نظرا لأن كلامن الذرتين تقعان على محور الدوران.



شكل (١٣)

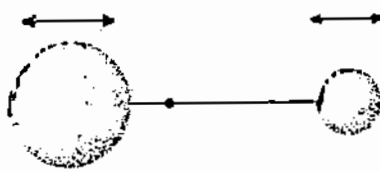
دوران جزئى ثلاثى الذرية غير خطى حول ثلاثة محاور متعامدة على بعضها البعض .

وبذلك فإن ذلك الدوران سوف يؤدى مساهمة صغيرة بالنسبة للطاقة الحركية الكلية، ويقال إن الجزئىء يحرز درجتين طلاقة دورانية.

وفي حالة جزيء عديد الذرية، وغير خطي (non-linear) فإن الدوران حول المحور X، سوف يتضمن عزم قصور ذاتي، وسوف يوجد حينئذ ثلاثة درجات طلاقة دورانية (شكل ١٣)

وتوجد درجات الطلاقة الدورانية بالنسبة لمواد في كل من الحالتين السائلة، والغازية، ولكنها لا توجد في الحالة الصلبة حيث يكون الدوران مقيدا للغاية.

∴ Vibrational degrees of freedom : (ج) درجات الطلاقة الإهتزازية



شكل (١٤)

اهتزاز جزيء ثنائي الذرية حول مركز الكتلة (centre of Mass)

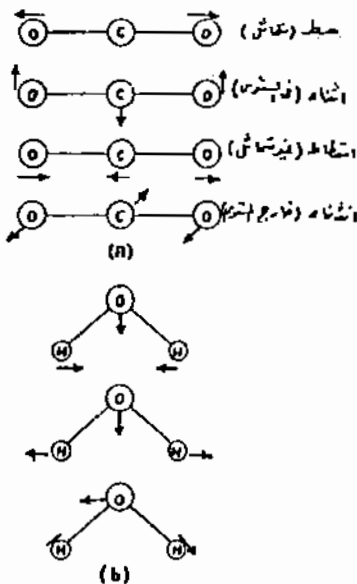
من الواضح أن الغاز المكون من ذرات وحيدة فقط لا يمكنه أن يحرز درجات طلاقة اهتزازية، ولكن يمكن للغاز الذي يشتمل على جزيئات ثنائية الذرية أن يحرز طاقة اهتزازية (vibrational energy). ويمكن اعتبار كلا من الذرتين في جزيء ثنائي الذرية أنهما تهتزتان بالنسبة للمركز الثابت للكتلة

(stationary centre of mass) شكل (١٤). وأثناء الاهتزاز، فإن الطاقة الممتصة على هيئة طاقة حركة كينماتيكية تتحول إلى طاقة وضع

للمكان (potential energy of position). فمثلا عند موضعي الاهتزاز الطرفين الذين يبلغان إمكانية حدوث انقباض للرابطة الكيميائية وانبساطها بين الذرتين، تكون طاقة الوضع نهاية عظمي، بينما سوف تصل الطاقة الحركية إلى نهاية عظمي، عندما تصبح الذرتان عند مسافة الاتزان من بعضهما البعض. وبذلك، فإنه يوجد تغير متبادل بين الطاقة الحركية، وطاقة الوضع. ولكن تكون الطاقة الاهتزازية الكلية ثابتة.

طاقة الاهتزاز الكلية = الطاقة الحركية للاهتزاز + طاقة الوضع للاهتزاز.

ومن الواضح أنه توجد وسيلة واحدة يمكن فيها للجزيء ثنائي الذرية أن يهتز، وبالتالي فإنه يوجد لهذا الجزيء درجة طلاقة اهتزازية واحدة.



شكل (١٥) بعض أشكال الاهتزازات في
جزئيات (a) ثاني أكسيد الكربون
(b) الماء .

وبالنسبة لجزء عديد الذرية، مثل ثاني أكسيد الكربون، أو الماء سوف يوجد العديد من مثل هذه الأشكال الاهتزازية. بعضها سوف يتضمن مط للروابط (stretching). وهناك البعض الآخر الذي يتضمن إنثناء (bending). ولإزالة تلك البعض الذي يؤدي كلام من المط والانثناء. وتوجد بعض هذه الأشكال بالنسبة لجزء خطي (linear molecule) مثل ثاني أكسيد الكربون، وكذلك في الجزء غير الخطي (non-linear) مثل الماء، كما هو موضح بالشكل (١٥).

Total degrees of freedom .

درجات الطلاقة الكلية

إن الجزء الذي يتكون من عدد من الذرات قدره (N) له بصفة عامة عدد من درجات الطلاقة المرتبطة به قدرها (3N). وبذلك، فإنه بالنسبة لجزء ثنائي الذرية سوف يوجد عدد من درجات الطلاقة قدره (6) منها ثلاث انتقالية، إثنان دورانية، وواحدة اهتزازية.

وبالنسبة لغاز أحادي الذرية (monoatomic gas) سوف توجد ثلاث درجات طلاقة، جميعها انتقالية. وبالنسبة لغاز ثلاثي الذرية، يوجد ما مجموعه تسع درجات طلاقة، منها ثلاث انتقالية. ويعني ذلك أنه في حالة الغاز ثلاثي الذرية سوف يوجد ست درجات طلاقة بالنسبة للأشكال الدورانية، والاهتزازية (وهذه تعرف بدرجات الطلاقة الداخلية). وفي حالة جزيئات الغاز ثلاثي الذرية الخطية، توجد إثنان من درجات الطلاقة الداخلية دورانية، وأربع اهتزازية (شكل ١٥ (a)) بالنسبة لثاني أكسيد الكربون. وبالنسبة لجزيئات غاز ثلاثي الذرية غير خطي، سوف توجد ثلاث درجات طلاقة دورانية، وثلاث درجات طلاقة اهتزازية (شكل ١٥ - (b)) بالنسبة للماء. ومن الممكن تلخيص عدد درجات الطلاقة الاهتزازية لجزء

يحتوى على عدد من الذرات قدره (N) كما يلي :

يوجد للجزء الخطى درجات طلاقة اهتزازية عددها (3N-5) .

يوجد للجزء غير الخطى درجات طلاقة اهتزازية عددها (3N - 6)

وترتبط كل درجة طلاقة بتعبير لطاقة يحتوى على الأمل على حد واحد مربع

(one squared term) . وبذلك فإنه يعبر عن الطاقة الانتقالية بالتعبير $\left(\frac{1}{2} m c^2\right)$

وعن الطاقة الدورانية بالتعبير $\left(\frac{1}{2} I \omega^2\right)$. ويمكن التعبير عن الطاقه الاهتزازية باستخدام حدين مربعين (two squared terms) واحد خاص بإسهام الطاقة الحركية، والآخر خاص بطاقة الوضع.

التجزئة المتساوية للطاقة Equipartition of energy :

من الممكن باستخدام أفكار الميكانيكا التقليدية أن نحدد الطريقة التى بها تتوزع

الطاقة التى يُؤد بها أى جزيء بين إمكانات الإنتقال، الدوران، والإهتزاز. والنتيجة هى مبدأ

ماكسويل - بولتزمان الذى يمكن تلخيصه كما يلي :بالنسبة لعدد كبير من الجسيمات فى

حالة إتزان حرارى، تتوزع الطاقة الكلية بالتساوى بين جميع الحدود المربعة للطاقة ، وبذلك،

فإن كل حد مربع يسهم بنفس القيمة المتوسطة التى تعتمد فقط على درجة الحرارة المطلقة .

والمعروف من المعادلة (8) أنه بالنسبة لغاز أحادى الذرية، يكون لكل جزيء متوسط

طاقة قدره $\left(\frac{3}{2} kT\right)$. وحيث أنه يوجد ثلاثة حدود للطاقة (energy terms) لمثل هذا

الغاز ، فإن كل حد للطاقة (أوحد مربع squared term) يرادف حينئذ متوسط طاقة قدره

$\left(\frac{1}{2} kT\right)$. وبذلك فإنه بصفه عامه يمكننا افتراض أن كل حد للطاقة سوف يسهم بمقدار

$\left(\frac{1}{2} kT\right)$ فى متوسط الطاقة الكلية للجزيء.

وبالنسبة لجزيء ثنائى الذرية له ثلاث درجات طلاقة إنتقالية، وإثنتان دورانية، وواحدة

متزازية فإن متوسط طاقة الجزيء تتحدد من العلاقة التالية :

$$3 \left(\frac{1}{2} kT \right) + 2 \left(\frac{1}{2} kT \right) + \left(\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT \right) = \frac{7}{2} kT$$

وبذلك، فإنه بصفه عامه، تتنبأ النظرية الحركية بأنه عند درجة حرارة (T ، كلفن)

يمكن التعبير عن متوسط طاقة جزيء بالتعبير التالي :

$$\text{متوسط طاقة الجزيء} = (\text{عدد الحدود المربعة}) \times \frac{1}{2} kT$$

السعات الحرارية المولارية Molar heat capacities :

حيث أنه من الممكن نظرياً حساب الطاقة الممتصة بواسطة جزيء عندما ترفع درجة حرارته عبر مدى من درجات الحرارة ، فإنه من الممكن إختبار صلاحية الافتراضات التي ذكرت أعلاه، وذلك من قياسات السعات الحرارية لمواد مختلفة.

وتعرف السعة الحرارية المولارية لمادة بأنها كمية الحرارة التي يجب أن يكتسبها واحد مول من المادة لكي ترتفع درجة حرارته بمقدار وحدة واحدة (واحد كلفن ، أو مئوية).

ومن الممكن إمداد مادة غازية بطاقة، بحيث يبقى حجم الغاز ثابتاً، أو يمكن أن يسمح للغاز بالتمدد عند ضغط ثابت، وبذلك يكون للغاز نوعان مختلفان من السعة الحرارية المولارية، إحداهما عند حجم ثابت (C_v) والأخرى عند ضغط ثابت (C_p). وسوف نعتبر في المناقشة التالية أنه لن يسمح للغاز بالتمدد عند إمداده بطاقة، أي أننا سوف نستخدم (C_v).

وطبقاً للنظرية الحركية فإن متوسط طاقة جزيء غازي أحادي الذرية (U) تساوي

$$\left(\frac{3}{2} RT \right) \text{ لكل مول من الغاز (أنظر المعادله 7) وبذلك ، فإن :}$$

$$U = E_k = \frac{3}{2} RT$$

وبذلك يكون :

$$\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R = C_v$$

وباعتبار قيمة $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ فإننا نحصل على قيمة السعة

الحرارية المولارية (عند حجم ثابت) لغاز مثالي والتي تساوي $12.47 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

ويوضح الجدول التالي القيم المحسوبة للسعات الحرارية المولارية لعدد من الغازات، وكذلك القيم المقيسة عملياً لها عند حجم ثابت .

بعض القيم المحسوبة، والمقيسة عملياً للسعات الحرارية المولارية C_v لغازات مختارة.

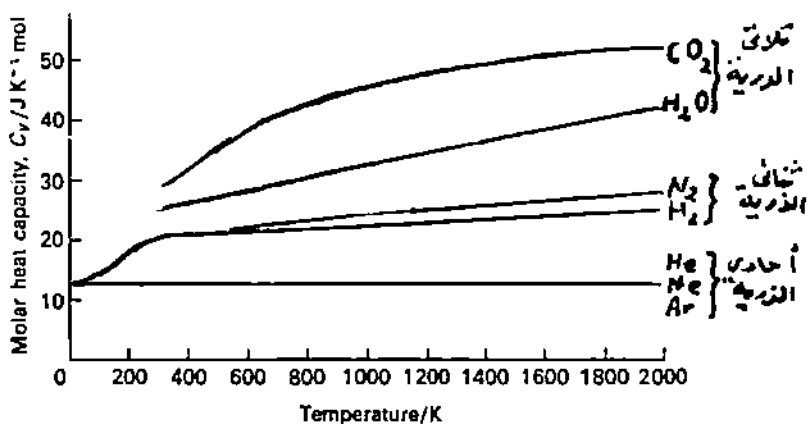
السعة الحرارية المولارية ، $C_v / JK^{-1} mol^{-1}$

القيم المقيسة عملياً					الغاز
2000 K	1000 K	600 K	298 K	القيم المحسوبة	
12.47	12.47	12.47	12.47	12.47	He
12.47	12.47	12.47	12.47	12.47	Ne
12.47	12.47	12.47	12.47	12.47	Ar
25.89	21.89	21.01	20.52	29.10	H ₂
27.68	24.39	21.81	20.81	29.10	N ₂
42.77	32.89	27.98	25.25	54.04	H ₂ O
52.02	45.98	39.00	38.81	54.04	CO ₂

ويلاحظ وجود إتفاق تام بين القيم المحسوبة، والقيم المقيسة عملياً للسعات الحرارية المولارية عند حجم ثابت بالنسبة للغازات أحادية الذرية، بالرغم من أنه في حالة الغازات ثنائية الذرية، وعديدة الذرية نجد أن الإتفاق بصفة عامه بين تلك القيم بعيد عن التطابق. وهناك نقطة أخرى تتعلق بقيم السعات الحرارية المولارية للمواد الغازية وهي أنه بينما نجد أن تلك القيم بالنسبة للغازات أحادية الذرية لا تعتمد على درجة الحرارة، إلا أن تلك القيم بالنسبة لجميع الغازات الأخرى، تزداد بزيادة درجة الحرارة. فمثلاً نجد أن قيمتى C_v لغازى النيتروجين، وثنائى أكسيد الكربون عند 2000 K تقتربان من القيم المحسوبة 29.10 ، 54.04 جول كلفن⁻¹ مول⁻¹ على الترتيب.

وقد أجرى المؤيدون للنظرية الحركية التقليدية دراسة للعلاقة بين هذه الملاحظات، بإقتراحهم أن الحركات الإنتقالية للجزيئات هي فقط التي تمتص الطاقة الحرارية التي أمدت بها، وذلك عند درجات حرارة منخفضة، وأنه كلما إرتفعت درجة الحرارة، فإن الحركات الدورانية سوف تنشط، وأنه في ما بعد عند درجات حرارة أعلى، تبدأ الأشكال الإهتزازية للحركة في إمتصاص الطاقة. وقد تأيد ذلك التصور بملاحظة أن السعات الحرارية المولارية للغازات (بخلاف تلك الخاصة بالجزيئات أحادية الذرية) تقل بنقص درجات الحرارة وذلك حتى قيمة محددة تساوى تقريباً ($12.50 J K^{-1} mol^{-1}$) ، وهي قيمة تترادف إمتصاص

الطاقة بواسطة الأشكال الإنتقالية الثلاث (شكل ١٦).

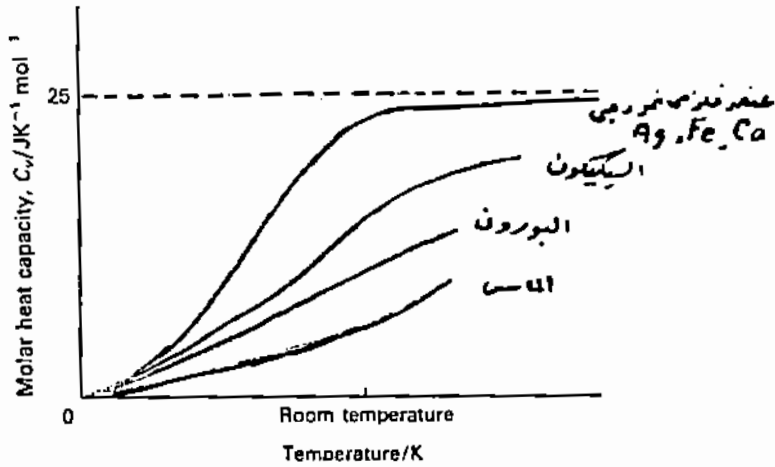


شكل (١٦) تغير السعة الحرارية المولارية C_v بتغير درجة الحرارة

لعدد من الغازات المختارة.

كما جاء التأييد الإضافي من دراسة السعات الحرارية المولارية للعناصر الصلبة، والتي لا تحدث فيها حركات إنتقالية، وديورانية، والتي يتوقع أن يكون لها قيمة قدرها (3R) (حيث أن كل جسيم في الجسم الصلب سوف يكون له درجة طاقة إهتزازية واحدة في إتجاهات ثلاث متعامدة في الشكل الشبكي، وأن الطاقة الكلية الإهتزازية تساوي $\left(6 \times \frac{1}{2} R T\right)$ أي أن السعة الحرارية المولارية تساوي (3R). وسبق أن أقترح ديولنج وبيتي (Dulong and Petit) أنه بالنسبة لمعظم العناصر الصلبة تكون قيمة السعة الحرارية المولارية عند درجة حرارة الغرفة تساوي تقريبا $25 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ والتي هي عبارة عن 3R. ويوضح الشكل (١٧) التغير في قيم السعة الحرارية المولارية للعناصر الصلبة بتغير درجات الحرارة. ومن الممكن أن نرى إستثناءات هامة لقانون ديولنج وبيتي كما في حالة السيليكون، والماس، وأن النقص في قيمة السعة الحرارية المولارية للعناصر الفلزية عند درجات حرارة مختلفة، لا يمكن تفسيره عن طريق النظرية الحركية التقليدية.

ومن الواضح أن التصور بأن ذرتي الهيدروجين توجدان في جزئ ثنائي الذرية، عند درجة حرارة الغرفة، بالرغم من حقيقة أن كلا من الذرتين له كتلة متناهية في الصغر، وأنهما متماسكتان بواسطة تعامل متبادل مطاطي، إنما يعتبر تصورا غير مقبول، وبذلك فإن النظرية التقليدية غير قادرة على التفسير الكافي لتغير السعات المولارية الحرارية لكل من الغازات، والأجسام الصلبة بتغير درجة الحرارة .



شكل (١٧) التغير في قيم السعة الحرارية المولارية (C_v) بتغير درجات الحرارة بالنسبة للعناصر الصلبة .

نظرية الكم ، والسعات الحرارية المولارية :

Quantum theory and molar heat capacities .

إن مشكلة فشل النظرية التقليدية في تفسير التغير في قيمة السعة الحرارية المولارية بتغير درجة الحرارة، قد جاء حلها عبر تطبيق نظرية الكم. فقد كان بلانك (Planck, 1900) هو الذي اقترح أن الإشعاع الصادر من جسم مشع لا يبعث على نحو متواصل، وإنما يبعث على هيئة مجموعات صغيرة منفصلة وغير مترابطة، أي على هيئة كمات (Quanta). وقد طبق بور (Bohr, 1914) هذه الفكرة على الطاقة المصاحبة لموضع الكتلون في الذرة، والميزة الأساسية لنظريته عن ذرة الهيدروجين هو أنه يمكن أن يكون للإلكترون عدد معين فقط من قيم الطاقة المخصصة له، وذلك اعتماداً على بعده عن النواة. والفكرة العامة لنظرية الكم هي أن طاقة جسم يمكنها فقط أن تتغير من قيمة معينة إلى قيمة

أخرى للطاقة وذلك بفقدته (أو إكتسابه) عدد صحيح من الوحدات (وهي الكمات)، وينطبق ذلك على جميع أنواع الطاقة، سواء كانت ناتجة عن إنتقال عبر فراغ، أو دوران حول محور، أو إهتزاز بالنسبة لنقطة ثابتة. ولكن الذى يميز كمات الطاقة مختلفة الأنواع هو مقدارها. وبذلك، فإن الكمات (جمع كم Quantum) المصاحبة لسيارة متحركة تكون صغيرة للغاية، بحيث أن التغيرات فى الطاقة أثناء سيرها على طول طريق تبدو كأنها متواصلة (continuous). وتنشأ هذه الطبيعة المتواصلة ظاهريا للطاقة، عندما تكون الطاقة المزود بها الجسم كبيرة جدا بالمقارنة بحجم الكوانتا المعنية. ومن الطبيعي، أنه عند أقصى الطرف الآخر، إذا كانت الطاقة المزود بها الجسم صغيرة للغاية بالمقارنة بحجم الكوانتا، فإنه سوف لايمكن لأى تغير أن يحدث على الإطلاق.

ويقدر مايعنينا الجزئى فى مادة، فقد رأينا من قبل أن الطاقة الكلية تتكون من إسهامات من مصادر عديدة، فهناك طاقة الإلكترونات الناشئة عن مواضعها بالنسبة للنويات فى الجزئى (الطاقة الإلكترونية electronic energy)، وطاقة الجزيئات أثناء تحركها عبر فراغ (طاقة إنتقالية translational energy)، وأثناء دورانها، وإهتزازها (rotational and vibrational energies). وبذلك، فإنه يمكننا القول، إلى درجة كبيره من التقريب، بأنه يمكن التعبير عن طاقة جزئىء بلغة عديد من المكونات، كما هو موضح فيما يلى:

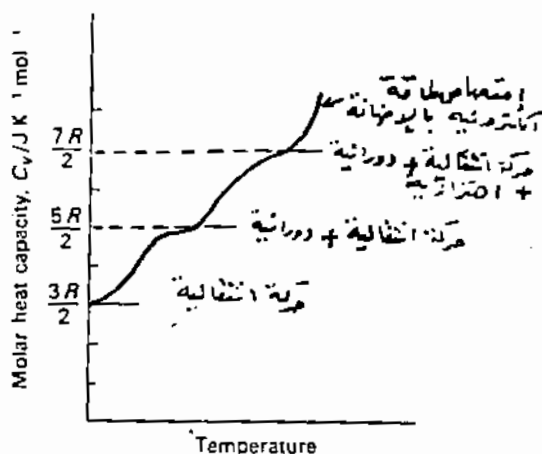
$$\text{Energy of a molecule (طاقة الجزئى)} = E_{\text{elec.}} + E_{\text{vib.}} + E_{\text{rot.}} + E_{\text{tran}}$$

وبصفة عامة فإن مرتبة قيمة الكمات (الكوانتا) الخاصة بالطاقة الإلكترونية (E_{elec}) تساوى تقريبا ($\sim 400 \text{ kJ mol}^{-1}$). وإن الكوانتا الخاصة بالإهتزاز (quanta of vibration) (E_{vib}) تساوى تقريبا ($\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$). وبالنسبة للطاقة الخاصه بالحركه الدورانيه (E_{rot}) (rotational energy) فإنها تساوى تقريبا ($\sim 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$). ويقدر ماتعينا طاقة الحركة الإنتقالية (E_{trans})، فإن حجم الكوانتا يكون صغيرا لدرجة لايمكن به إكتشافها (أو إستبيانها) فى التجارب المسملية العادية. وبذلك فإن:

$$E_{\text{elec.}} \gg E_{\text{vib.}} > E_{\text{rot.}} \gg E_{\text{trans.}}$$

وكقاعدة تقريبية، وفى متناول اليد، سبق أن إستعملنا القيمة (kT) لتمثل متوسط

الطاقة الحرارية لجزء عند درجة حرارة الغرفة، أو المقدار (RT) إذا أخذنا في الاعتبار واحد مول . وبذلك فإن الطاقات الحرارية تقع في مدى حوالي 2.5 kJ mol^{-1} عند درجة حرارة الغرفة. وحيث أن الكوانتا الإلكترونية تفوق هذه القيمة بكثير، فإنه يمكننا أن نستنتج أن معظم الإلكترونات في جزء تكون في أدنى حالة للطاقة ، وأنها سوف ترفع إلى مستوى أعلى ما لم يمكن التوصل إلى درجة حرارة عالية جدا . وعند أقصى الطرف الآخر، فإن كوانتا الحركة الإنتقالية صغيرة لدرجة أنه بالنسبة لجميع الأغراض العملية يمكن اعتبار المدد اللازم لطاقة الحركة الإنتقالية أنه متواصل (continuous) . وعند درجة حرارة الغرفة يمكن أن تستغل الطاقة الممتصة بواسطة الجزء في الدوران، وذلك نظراً لأن كوانتا عملية الدوران صغيرة للغاية. ومع ذلك، فإنه من المرجح أن تلك الجزيئات ذات مستويات الطاقة الإهتزازية المنخفضة فقط سوف تمتص الطاقة الخاصة بالإهتزاز، وذلك نظراً لأن كوانتا الحركة الإهتزازية تكون عادة أكبر من (RT) عند درجة حرارة الغرفة. وبذلك ، فإنه من المتوقع للسعة الحرارية المولارية أن تتفاوت بطريقة غير متواصلة بتغير درجة الحرارة حيث أن القيمة المتزايدة للمقدار (RT) تساعد على إمتصاص طاقة بواسطة الجزء في أوجه متعددة . ويتضح ذلك في الشكل (١٨) بالنسبة لجزء ثنائي الذرية .



شكل (١٨) تغير السعة الحرارية المولارية (C_v) لغاز ثنائي الذرية،

حيث يتضح عدم التوصل، عندما تصبح أشكال الحركات المختلفة ، فعالة.

وكما هو واضح من المنحنى ، فإنه إذا كانت درجة الحرارة عالية لدرجة كافية، فإن قيمة RT تصل الى القيمة التي تمتص عندها الطاقة في جميع الإتجاهات الأربع، وسوف يبدو أن الجزيء يمكنه أن يمتص طاقة بصفة متواصلة، وبذلك، فإنه عند درجات حرارة عالية بدرجة كافية، فإن النظرية التقليدية، ونظرية الكم يصلان إلى تكافؤ.

وعموماً، فإن الإسهام الإلكتروني (electronic contribution) في السعة الحرارية المولارية لغاز، يكون ضئيلاً لدرجة يمكن إهماله ، وغالباً ما ينفكك الجزيء إلى ذرات، قبل أن يحدث أى إسهام يمكن إدراكه من هذا المصدر الحرارى، ويمكنه أن يؤثر في السعة الحرارية المولارية.

ومن الممكن تقدير نسبة الطاقة الممتصة بواسطة الأشكال المختلفة للحركة، وذلك من معرفة قيمة السعة الحرارية المولارية عند درجة حرارة معلومة، فبالنسبة لغاز ثنائي الذرية، يكون إسهام الحركة الإنتقالية دائماً مساوياً $12.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. وسوف يضيف الإسهام الدوراني الكامل كمية إضافية قدرها $8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. والجزء المتبقى هو عبارة عن إسهام كوانتا الحركة الإهتزازية في الطاقة الكلية. وبذلك، فإن قيمة C_v بالنسبة للكلور عند 273 K تساوى $25.79 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، ويمكننا بذلك تقدير نسب كل من الطاقات الإنتقالية، الدورانية، والإهتزازية كما يلي :

$$\text{Translational energy} = \frac{12.5 \times 100 \%}{25.79} = 48.5 \%$$

$$\text{Rotational energy} = \frac{8.3 \times 100 \%}{25.79} = 32.2 \%$$

$$\text{Vibrational energy} = \frac{(25.79 - 20.8) \times 100 \%}{25.79} = 19.3 \%$$

وبذلك ، فإننا نجد أن خمس الطاقة الممتصة تقريبا بواسطة الكلور عند 273 K تكون عبر إهتزاز الذرات في الجزيئات .

ثانياً : خواص الغازات Properties of gases

توجد أغلب المواد طبقاً للظروف الخارجية (الضغط، ودرجة الحرارة) فى ثلاث حالات هى الغازية، والسائلة، والصلبة. ولكن قد لا يمكن أن توجد بعض المواد فى جميع هذه الحالات. فمثلاً لا يمكن عملياً الحصول على كربونات الكالسيوم فى الحالة السائلة، أو الغازية (عند الضغوط العادية)، حيث أنها تتحلل بالتسخين إلى أكسيد الكالسيوم، وثانى أكسيد الكربون، قبل أن تنصهر أو تبدأ فى التبخر.

وعند بعض الظروف، قد توجد المادة على هيئة طورين (صنفيين) أو ثلاثة معا (فبعد درجة حرارة 0.01°C ، وضغط $4,079$ مم ز، يوجد الماء على هيئة ثلج، وماء، وبخار الماء فى حالة إمتزان ثابت). ويمكن تعريف الغاز بأنه مائع ليس له شكل معين، أو حجم ثابت. فإذا وضع الغاز فى إناء فارغ، فإنه يملأ الإناء ملئاً تاماً ومنتظماً، كما تمتزج الغازات التى لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها، إمتزاجاً تاماً، وتكون خليطاً متجانساً.

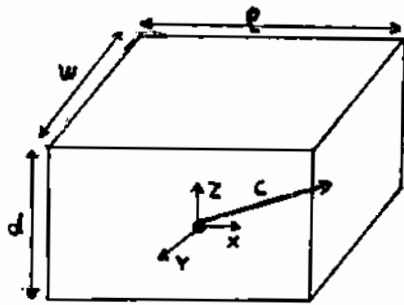
ويصحب بعض التغيرات (مثل التبخر، والتسامى، والإنصهار، والتحول البوليمورفى) إمتصاص حرارة، بحيث تصبح إحدى حالات المادة أكثر ثباتاً عند درجات الحرارة الأعلى، ونفس الضغط. وبالعكس، فإنه عند التبريد، يحدث التحول إلى حالة أخرى أكثر ثباتاً مصحوباً بإنبعاث حرارة. وبذلك فإنه إذا سخن الصلب يتحول إلى سائل أكثر ثباتاً عند درجات الحرارة الأعلى، وإذا سخن السائل (عند نفس الضغط) يتحول إلى الحالة الغازية الأكثر ثباتاً عند درجة الحرارة الأعلى من السابقة.

وتتعلق هذه الدراسة بالطريقة التى يمكن بها استخدام الأفكار النظرية المعبرة عن النظرية الحركية للمادة (والتي سبق ذكرها) وذلك فى تفسير خواص جسم المادة الغازية ككل. وبذلك فإن خواص المادة على المستوى الجزيئى ترتبط بخواصها على مستوى جسم المادة ككل.

ضغط الغاز : Pressure of a gas

إن إحدى خواص الغاز الواضحة إلى حد بعيد جداً هى ضغطه الذى يمارسه على جدران الوعاء الحاوى له. وحيث أن ضغطه هو أكثر الخواص إتاحة للقياس، فإنه يمكن استخدامه لإختبار صلاحية النظرية الحركية عند تطبيقها على الغازات.

نفترض لدينا غاز محبوس في صندوق على شكل متوازي مستطيلات أبعاده l ،
(الطول) w ، (العرض) d ، (الإرتفاع) (شكل ١٩) .



ونعتبر جسيما فريدا كتلته (m) وسرعته (c)
ذات المكونات (c_x) ، (c_y) ، (c_z) في
الإتجاهات الثلاث المتعامدة على بعضها . وعند
تصادم الجسيم مع أحد أوجه الصندوق ، فإنه
سوف يلاقى تغيرا في كمية تحركه يعبر
عنه بالعلاقة التالية :

$$mc_x - (-mc_x) = 2mc_x \dots\dots\dots (9)$$

شكل (١٩)
تحسب الصدمة الناتجة عن جزئ غاز
على إحد أوجه الصندوق ، بتحليل
السرعة c ، أولا على طول ثلاث محاور
متعامدة على بعضها البعض .

وذلك إذا أخذنا بعين الإعتبار حدوث تصادم
مطاط . والزمن الذي يمر قبل أن يقوم نفس
الجسيم بعمل صدمة ثانية مع نفس وجه الصندوق
تحده العلاقة .

$$(10) \dots\dots\dots \frac{2l}{c_x} = \frac{\text{المسافة الكلية المقطوعة}}{\text{سرعة الجسيم}} = \text{الزمن المستغرق}$$

وعدد الصدمات التي تحدث في وحدة الزمن بين الجسيم ووجه الصندوق نفسه ، سوف
تكون مقلوب التعبير السابق (10) أى :

$$\frac{c_x}{2l} \dots\dots\dots (11)$$

والآن ، فإن القوة التي يؤثر بها جسيم وحيد على ذلك الوجه من الصندوق ، يحددها
معدل التغير في كمية التحرك الذي يمارسه الجسيم (القانون الثاني لنيوتن) . ومن العلاقتين
(9) ، (11) نجد أن

القوة = معدل التغير في كمية التحرك .

$$\text{force} = 2m c_x \frac{c_x}{2l} = \frac{m c_x^2}{l} \quad (12)$$

وبالنسبة لعينة الغاز ككل، حيث يوجد عدد كلى من الجسيمات قدره (N)، فإن القوة

$$\frac{m}{l} \left[(c_x)_1^2 + (c_x)_2^2 + (c_x)_3^2 + \dots + (c_x)_N^2 \right]$$

المبتولة على وجه المكعب هي :
والضغط المرادف (وهو عبارة عن القوة الواقعة على وحدة المساحات) سوف يكون :

$$\frac{m}{l w d} \left[(c_x)_1^2 + (c_x)_2^2 + (c_x)_3^2 + \dots + (c_x)_N^2 \right]$$

$$= \frac{m N c_x^2}{l w d}, \quad \text{where } c_x^2 = \left[\frac{(c_x)_1^2 + (c_x)_2^2 + \dots}{N} \right] \quad (13)$$

وإذا كان عدد الجسيمات (N) كبيرا (كما هو الحال عمليا)، وإذا كانت الجسيمات في

حركة عشوائية، فإنه يمكن كتابة التعبير التالي

$$c_x^2 = c_y^2 = c_z^2 = \frac{1}{3} c^2$$

حيث c^2 هي مربع متوسط السرعة (أو c هي الجذر التربيعى لمربع متوسط السرعة)،

وبذلك، فإن

$$\text{الضغط (pressure)} = \frac{m N c^2}{3 l w d}$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{N m c^2}{V} \quad (14)$$

ويمكن كتابة التعبير الأخير لضغط الغاز بصورة بديلة، حيث (mN) هي الكتلة الكلية

للغاز، (V) هي الحجم الكلى، وبذلك، فإن الكثافة d تساوى (mN/V) وتصبح المعادلة كما

يلى :

$$\text{Pressure} = \frac{1}{3} d c^2$$

ومن المهم الإشارة الى أن تلك التعبيرات النهائية تكون سارية المفعول بالنسبة لجميع أشكال الوعاء الحاوى، ويمكن تطبيقها لإستنباط بعض قوانين الغاز الأساسية بمعرفة الضغط، الحجم، درجة الحرارة.

قوانين الغازات The gas laws :

الغاز المثالى The Ideal Gas :

سبق أن ذكرنا أن إحدى الإفتراضات الأساسية فى النظرية الحركية هى أن درجة حرارة الغاز تتناسب مع متوسط طاقة الإنتقال الحركية لجسيم ذلك الغاز، ويمير عنها كما يلي :

$$T \text{ (kelvin)} \propto \frac{1}{2} m c^2$$

وينتج من العلاقة (14) أن

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

$$\begin{aligned} PV &= \frac{1}{3} N m c^2 \\ &= \frac{2N}{3} \left(\frac{1}{2} m c^2 \right) \end{aligned}$$

وحيث أنه قد أعتبر أن $T \propto \frac{1}{2} m c^2$ ، فإن

$$PV \propto NT$$

$$\text{or} \quad PV = \text{const. } NT \quad (15)$$

وتوضع هذه العلاقة الأخيرة أن حاصل ضرب (PV) يتناسب طرديا مع كل من درجة الحرارة المطلقة، وكمية الغاز الموجودة (والتي يمثلها عدد الجزيئات N). وإذا عبرنا عن كمية الغاز بالصيفه المكلفه، سوف تنتج معادلة الحالة للغاز المثالى (أو ببساطه معادلة الغاز المثالى).

$$PV = nRT \quad (16)$$

حيث n - عدد مولات الغاز.

ويعرف الثابت R - بالثابت العام المولارى لغاز وهو عبارة عن طاقة لكل مول لكل درجة، ويمكن إيجاد قيمته بعدة وحدات منها

(أ) لتر - جو (ب) جول (ج) سعر حرارى

(أ) إيجاد قيمة الثابت المولارى للغازات بواحدات لتر - جو :

نعلم من قانون أفوجادرو أن المول الواحد من أى غاز يشغل حجماً قدره (22.414 I) عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (أى عند الظروف القياسية S.T.P. ، 273 K ، 1 جو) ، وبالتعميرض فى العلاقة (16) نجد أن :

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ I}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.08205 \frac{\text{I} \cdot \text{atm}}{1 \text{ mol} \cdot \text{K}}$$

$$= 0.08205 \text{ I} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

وهو يساوى أيضا 82.05 مل . جو . مول⁻¹ . درجة مطلقة⁻¹

(ب) إيجاد قيمة الثابت المولارى للغازات بوحدهات الجول :

حيث أن الضغط عبارة عن قوة لكل وحدة مساحة، فإن حاصل ضرب الضغط \times الحجم (PV) يكون له أبعاد القوة \times المسافة ، أى الشغل أو الطاقة .

$$\frac{\text{Force}}{\text{cm}^2} \times \text{I (cm)} \times \text{cm}^2 = \text{Force} \times \text{I} = \text{work or energy}$$

والضغط بالداين سم⁻² الذى يرادف ضغطاً قدره واحد جو :

$$= (76.00 \text{ cm Hg}) (13.5951 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}) (980.66 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2})$$

$$= 1,013,250 \text{ dyne cm}^{-2} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$$

والارج (erg) هو وحدة c.g.s. (centimeter - gram - second) للطاقة، وهو

عبارة عن الشغل المبذول عندما تؤثر قوة قدرها واحد دابن على مسافة قدرها ١ سم .

$$R = \frac{(1.013 \times 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}) (22,414 \text{ cm}^3)}{(1 \text{ mol}) (273.16 \text{ degree K})}$$

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg.deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وحيث أن الارج كمية صغيرة من الطاقه، فإنه يعبر بوحدة أكبر أكثر ملامه، وهي الجول .

والجول = ١٠^٧ إرج، ومنه ينتج أن

$$R = 8.314 \text{ Joule deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ووحدة القوة في نظام (m.k.s) هي النيوتن. وهو الذي يكسب كتلة قدرها ١ كيلوجرام إسرعا قدره ١ متر . ثانيه -٢ (1 N. = kg m / s²) .
وللتعبير عن الضغط الجوي القياسى (standard atmosphere) بوحدات (m.k.s.) نضرب كتلة الزئبق بالكيلوجرام الذى يؤثر على (متر ٢) X عجلة الجاذبية الأرضية.

$$P = (0.7600 \text{ meters}) (0.013596 \times 10^6 \text{ kg meter}^{-3}) (9.807 \text{ meter sec}^{-2}) \\ = 1.013 \times 10^5 \text{ Newtons meter}^{-2}$$

$$\text{dyne} = 10^{-5} \text{ N} \quad \text{أو} \quad 10^5 \text{ dyne} = (\text{N}) \text{ والنيوتن}$$

والجول هو قوة قدرها نيوتن مضروبة فى مسافة قدرها ١ متر (m)

$$1 \text{ joule} = \text{Nm}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1.013 \times 10^5 \text{ Newton meter}^{-2}) (0.0224136 \text{ meter}^3)}{(1 \text{ mol}) (273.16 \text{ deg})}$$

$$= 8.314 \text{ Joules deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(ج) إيجاد قيمة الثابت المولارى بوحدات السعر :

غالباً ما تستعمل فى مسائل الكيمياء الحرارية، والديناميكا الحرارية وحدة للطاقة تعرف بالسعر (calorie). والسعر = 4.18 جول . وبالتعويض فى المعادلة السابقة نحصل على قيمة الثابت المولارى للغاز بالسعر .

$$\therefore R = \frac{8.314 \text{ joule deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{4.184 \text{ joule cal.}^{-1}} = 1.987 \text{ cal. deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وفيما بعد سوف نستعمل تعبير ثابت بولتزمان (k) (Boltzmann constant) وهو عبارة عن ثابت الغاز لكل جزيء (gas constant per molecule) .

$$k = \frac{R}{N_A} = (8.314 \times 10^{-7} \text{ erg. deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}) / (6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

حيث N_A - ثابت أفوجادرو.

$$= 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg deg}^{-1}$$

ويمكن من معادلة الغاز المثالى إستنباط قوانين الغاز الثلاثة التى غالباً ما تقابلنا . فعند قيم ثابتة للمقادير T, n (أى بالنسبة لعدد ثابت من مولات الغاز عند درجة حرارة ثابتة) سوف يصبح حاصل ضرب PV مقدارا ثابتاً ، ويعبر عنه كما يلى

$$PV = \text{constant (for fixed n and T)} \quad (17)$$

وتعرف هذه العلاقة بقانون بويل (Boyle's Law) . وبلغت النظرية الحركية، فإنه إذا

نصف حجم الوعاء الذى يحتوى على كمية ثابتة من غاز عند درجة حرارة ثابتة، فإنه سوف يصبح نفس العدد من جزيئات الغاز فى نصف الحجم. وسوف يزداد عدد الصدمات التى يعملها الغاز على جدران الوعاء، بمعامل قدره (2) ، وينتج عن ذلك زيادة فى معدل التغير فى كمية التحرك بمعامل قدره (2) . وبذلك ، فإن الضغط سوف يصبح ضعف ماكان عليه. ويتعلق القانون الثانى بسلوك كمية ثابتة من غاز مثالى تحت ظروف من الضغط الثابت. وعند مثل هذه الظروف يكون :

$$\frac{V}{T} = \text{constant (for fixed pressure)} \quad (18)$$

أى أن الحجم الذى تشغله كمية ثابتة من غاز عند ضغط ثابت يتناسب طرديا مع درجة حرارته المطلقة (قانون شارل). وبلغت النظرية الحركية، فإن تأثير زيادة درجة حرارة كمية ثابتة من غاز، سوف يكون زيادة فى متوسط الطاقة الحركية للجزيئات، بحيث يؤدي إلى معدل أكبر فى تغير كمية التحرك، مما ينتج عنه زيادة فى الضغط. ولكننا نعلم أنه فى وعاء ذى الجدران المرنة، سوف يتمدد الغاز لى يشغل حجما أكبر، وبذلك يحتفظ الغاز بالضغط الإبتدائى.

ويعرف القانون الثالث بقانون الضغط، الذى يصف الطريقة التى يتغير بها ضغط كمية ثابتة من غاز، عند حجم ثابت بتغير درجة الحرارة المطلقة (بتدريج كلفن)..

$$\frac{P}{T} = \text{constant (for fixed volume)} \quad (19)$$

وينص قانون الضغط على أنه بالنسبة لكمية ثابتة من غاز عند حجم ثابت، يتناسب ضغطه تناسبا طرديا مع درجة حرارته المطلقة. ومرة ثانية، فإنه بزيادة درجة الحرارة، سوف يزداد متوسط الطاقة الحركية للجزيئات مما يؤدي إلى زيادة فى التغير فى كمية التحرك عند جدران الوعاء الحاوى ثابت الحجم، والنتيجة هى زيادة فى الضغط . وعادة ما يلاحظ هذا التأثير بالنسبة لإطار السيارة. حيث يكون الغاز محصورا فى حجم ثابت تقريبا. ونتيجة لظروف الإحتكاك وإنتثائيه المطاط، فإن الهواء داخل الإطار سوف تزداد درجة حرارته ويتعاطم الضغط.

مثال (١) : كمية من غاز مثالي تزن 1.531 g ، تشغل حجما قدره 1.531 ml عند درجة حرارة 10°C ، وضغط 2 atm . أحسب ضغط كمية أخرى من نفس الغاز تزن 0.28 g ، وتشغل 150.0 ml عند 25°C .

الحل : فى الحالة الأولى :

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1 \quad \text{or} \quad P_1 V_1 = \frac{g_1}{M} R T_1$$

وفى الحالة الثانية :

$$P_2 V_2 = n_2 R T_2 \quad \text{or} \quad P_2 V_2 = \frac{g_2}{M} R T_2$$

وبقسمة المعادلة الأولى على الثانية نجد أن

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{g_1}{g_2} \frac{T_1}{T_2} \quad \therefore P_2 V_2 g_1 T_1 = P_1 V_1 g_2 T_2$$

$$P_2 = \frac{2 \times 0.001531 \times 0.28 \times 298}{0.150 \times 283 \times 1.531} = \frac{0.1989}{64.99} = 0.00306 \text{ atm.}$$

مثال (٢) إحسب عدد جزيئات الهواء (الذى يشتمل على أكسجين بنسبة 21% ، نيتروجين بنسبة 79%) التى تصطدم فى الثانية بجدار إناء كروي ، نصف قطره 10.0 cm عند درجتى 0.0°C ، 100°C ، وذلك عند ضغط يساوى 1 جو عند البداية

الحل : حجم الإناء الكروي

$$= \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \times \frac{22}{7} \times 10^3 = 4190 \text{ cm}^3 = 4.19 \text{ l.}$$

حيث أن الضغط الكلى للخليط = 1 atm

فإن ضغط N_2 = 0.79 atm ، ضغط O_2 = 0.21 atm

ومن القانون $n = \frac{PV}{RT}$ (عدد المولات)

$$n_{\text{N}_2} = \frac{\frac{79}{100} \times 4.19}{0.082 \times 273} = \frac{3.310}{22.386} = 0.14786 \text{ mol.}$$

وبالمثل

$$n_{O_2} = \frac{\frac{21}{100} \times 4.19}{0.082 \times 273} = \frac{0.88}{22.386} = 0.0393 \text{ mol.}$$

وعدد جزيئات N_2 عدد أفوجادرو $n \times N_A$

$$= 6.02 \times 10^{23} \times 0.14786 = 8.9 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

وبالمثل ، عدد جزيئات O_2 $2.366 \times 10^{22} \text{ molecules}$

ثانياً : وعند درجة 100°C يطبق القانون

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

وبالنسبة للاكسجين

$$\frac{0.21}{273} = \frac{P_2}{373}$$

$$P_2 = 0.28692 \text{ atm}$$

وبالنسبة للنيتروجين

$$\frac{0.79}{273} = \frac{P_2}{373}$$

$$P_2 = 1.079 \text{ atm}$$

وتكمل المسألة كما في حالة $0-0^\circ\text{C}$

مثال (٣) : وعاء (A) حجمه 500 ml متصل بوعاء آخر (B) حجمه 1000 ml ، وكلاهما مملوء بالهواء عند (s.t.p.) . سخن الوعاء B إلى 100°C ، إحسب ضغط الغاز عند هذه الدرجة ، ووزن الهواء الذي إنتقل من B إلى A (كثافة الهواء = 1.29 جم لكل لتر عند (S.I.P.)

الحل : الكتلة الكلية للهواء ثابتة في الوعائين المتصلين ببعضهما ، وبتطبيق القانون

العام للغازات نجد أن

$$\frac{P_o (V_A + V_B)}{T_o} = P \left(\frac{V_A}{T_o} + \frac{V_B}{T_o + 100} \right)$$

$$\therefore P = \frac{P_o (V_A + V_B) (T_o + 100)}{V_A (T_o + 100) + T_o V_B}$$

$$= \frac{76 \times 1500 \times 373}{500 \times 373 + 273 \times 1000} = 92.6 \text{ cm Hg.}$$

وبالنسبة للوعاء B قبل التسخين، وبعده، وبتطبيق القانون العام للغازات، نجد أن

$$P_0 V = n_0 RT_0 \quad ; \quad PV = nRT$$

حيث n_0 ، n - عدد مولات الغازات المكونة للهواء في الوعاء (B) قبل التسخين وبعده

$$\therefore \frac{n}{n_0} = \frac{PT_0}{P_0 T} = \frac{92.6 \times 273}{76 \times 373} = 0.89$$

ويعنى ذلك أن مايتبقى من الهواء في الوعاء B بعد التسخين يشكل ٨٩٪ منه، وما

تسرب منه إلى الوعاء A عباره عن ١١٪. وبذلك تكون كتله الهواء المتسرب إلى الوعاء A

هى :

$$0.11 \times 1.29 = 0.1419 \text{ g.}$$

مثال (٤) : كمية من غاز كتلتها 0.0825 g تشغل حجما قدره 27.34 ml عند

16.5°C، وضغط 704 mmHg. احسب الوزن الجزيئى للغاز.

الحل :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{704}{760} \times \frac{0.02734}{0.082 \times 289.5} = 0.001067 \text{ moles}$$

$$n = \frac{w}{M} \quad ; \quad M = \frac{w}{n} = \frac{0.0825}{0.001067} = 77.3$$

مثال (٥) : غلاية سعتها 8 لتر صممت لكي تتحمل ضغوطا حتى 1000 atm . وإذا

كان فى الغلاية 1.5 Kg من بخار الماء، وضع إلى أى درجة حرارة يمكن تسخين تلك الغلاية

قبل أن تنفجر .

$$\text{الحل : عدد مولات الماء (n) = } \frac{1500 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 83.3 \text{ مول}$$

$$T = \frac{PV}{nR} \quad \text{وبالتعويض في القانون}$$

$$T = \frac{1000 \times 8.0}{83.3 \times 0.08205} \text{ K} = 1170 \text{ K} , \text{ or } 897 \text{ } ^\circ\text{C}$$

مثال (٦) : كثافة الثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب) تساوي 1.56 g cm^{-3} أوجد حجم المول، والحجم لكل جزيء.

الحل : الوزن الجزيئي لثاني أكسيد الكربون : 44.01 amu (وحدة كتلة ذرية) وبذلك فإن وزن المول الواحد من الثلج الجاف = 44.01 g
حجم المول من الثلج

$$V = \frac{44.01 \text{ g}}{1.56 \text{ g. cm}^{-3}} = 28.2 \text{ cm}^3$$

الحجم لكل جزيء واحد

$$V = \frac{28.2 \text{ cm}^3}{6.022 \times 10^{23}} = 4.68 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$$

وحيث أن $1 \text{ cm} = 10^8 \text{ } ^\circ\text{A}$ فإن الحجم لكل جزيء = $46.8 \text{ } ^\circ\text{A}$

مثال (٧) إحصى قيم الجذر التربيعى لمتوسط مربع السرعات عند (stp) لجزيئات H_2 , N_2 , O_2 , HBr علماً بأن الأوزان الجزيئية لهذه الغازات الأربع على الترتيب هي 2.02 , 28.01 , 32.00 , 80.91 حجم مول -١ .

ويحسب جذر متوسط مربع السرعة لجزيئات كل غاز من القانون العام للغازات كما يلي:

$$PV = \frac{1}{3} mnc^2 ; RT = \frac{1}{3} mnc^2 ; \sqrt{c^2} = c_{r.m.s} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

حيث R - ثابت الغازات ، T - درجة الحرارة المطلقة ، M - الوزن الجزيئي ولا بد من التعبير عن R بوحدة $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، (وليس بوحدة $0.08205 \text{ liter atm k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) وذلك إذا كان المطلوب هو التعبير عن السرعة بوحدة (m sec^{-1}) . وحيث أن $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ sec}^{-2}$ ، فإن وحدات $3RT/M$ هي

$$\frac{(\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (\text{K})}{(\text{kg mol}^{-1})} = \text{m}^2 \text{ sec}^{-2}$$

$$c_{\text{rms}} = \frac{2610}{M^{1/2}} \text{ m sec}^{-1} \quad \text{فإن , stp وعند}$$

وعند التعويض في العلاقة السابقة نجد أن قيم rms لسرعات الجزيئات المذكوره

أعلاه هي

$$290 \text{ m sec}^{-1} (\text{HBr}) , 461 \text{ m sec}^{-1} (\text{O}_2) , 493 \text{ m sec}^{-1} (\text{N}_2) . 1840 \text{ m sec}^{-1} (\text{H}_2)$$

وبالوحدات الشائعة، فإن هذه السرعات ترادف 653 , 1037 , 1109 , 4140 ميل

ساعة⁻¹ .

ويلاحظ أن الجزيئات الأثقل تكون هي الأبطأ في التحرك عند درجة الحرارة المعطاه،

وأن الطاقة الحركية ترتبط مباشرة بدرجة الحرارة.

وبالرغم من أن جذر متوسط مربع سرعة جزيئات النيتروجين عند (stp) قد تكون

$$493 \text{ m s}^{-1} , \text{ إلا أن ذلك لا يعنى أن جميع جزيئات النيتروجين تتحرك بهذه السرعة.}$$

والحقيقة أنه يوجد توزيع للسرعات، إبتداء من الصفر حتى قيم تزيد بمقدار يمكن إدراكه

$$\text{عن } 493 \text{ m s}^{-1} . \text{ وحيث أن جزيئات الغاز الفردية تتصادم، وتتبادل الطاقة فيما بينها،}$$

فإن سرعاتها سوف تختلف. ويسرى التوزيع الفعلى للسرعات عند درجات الحرارة المختلفة

طبقا لتوزيع ماكسويل - بولتزمان للسرعات. وقد إستتبعت المعادلات التي أدت الى هذه

المنحنيات من النظرية الحركية للغازات بإستخدام براهين إحصائية، وإحتمالية.

وبمعرفة حجم الجزيء، والسرعة التي يتحرك بها، وعدد الجزيئات الأخرى في

$$\text{وحدة الحجم التي تحيط به فإنه يمكننا حساب متوسط الممر الحر (mean free path)}$$

وهي المسافة التي يتحركها الجزيء بين إصطدامتين متتاليتين، وكذلك تردد الإصطدام

$$(\text{collision frequency}) . \text{ والجزيئات مثل } \text{O}_2 , \text{ N}_2 \text{ تسير مسافه متوسطه قدرها}$$

$$(1000 \text{ \AA}^\circ) \text{ بين التصادمين، وهي تؤدي تقريبا } 5 \text{ بليون إصطدامه في الثانية عند stp} .$$

الضغط في خليط غازى - قانون دالتون للضغوط الجزئية :

Pressure in a mixture of gases - Dalton's Law of Partial Pressures :

إذا كان كل جزيء في غاز يتحرك مستقلاً عن أى من الجزيئات الأخرى، ماعداً عند لحظة التصادم، وإذا كانت التصادمات مطاطة، فإنه في خليط من غازات مختلفة، سوف تكون الطاقة الحركية الكلية لجميع الغازات المختلفة المكونة للخليط الغازى مساوية لمجموع الطاقات الحركية للغازات الفردية ، أى أن :

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \dots \quad (20)$$

واعتبر لدينا خليطاً من غازين مثاليين، تسمى الإمتزاج فى وعاء حجمه V ، بون حدود تفاعل كيميائى بينهما من أى نوع .

وبالنسبة للغاز الأول يمكننا أن نكتب العلاقة التالية

$$P_1 V = \frac{1}{3} N_1 m_1 c_1^2 = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} N_1 m_1 c_1^2 \right) = \frac{2}{3} E_1$$

حيث يشير الرمز السفلى (1) إلى أحد الغازين ، E_1 - متوسط الطاقة الحركية لذلك

الغاز. وبالمثل ، فإنه بالنسبة للغاز الثانى نجد أن

$$P_2 V = \frac{2}{3} E_2$$

وحيث أن كل جزيء يتحرك مستقلاً، فإن الضغط الذى يمارسه كل غاز على جدران

الوعاء الحاوى، يمكن أن يستمد بصفة مستقلة، حيث

$$P_1 = \frac{2 E_1}{3 V} \quad , \quad P_2 = \frac{2 E_2}{3 V}$$

ويعرف ذلك الضغط الذى تعارسه إحدى مكونات الخليط الغازى بالضغط الجزئى

(partial pressure) . وحيث أنه لم يحدث تفاعل بين الغازين، فإنه سوف لا يحدث تغير فى

درجة حرارة الخليط . وبالتعويض فى تعبير طاقة الخليط (المعادلة 20) ويضرب طرفى

المعادلة فى $\left(\frac{3}{2} V \right)$ نجد أن

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + \dots \quad (21)$$

وبذلك ، فإن الضغط الكلى P_{Total} ، (أو ببساطة P) تساوى مجموع الضغوط

الجزئية للغازات المكونة للخليط مهما كان عدد أنواع الغازات المكونة للخليط مادامت لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها.

وينص قانون دالتون للضغوط الجزئية على أنه عندما يوجد غازان أو أكثر، بحيث لا تتفاعل كيميائياً، في نفس الوعاء الحاوي، فإن الضغط الكلي الذي يمارسه الخليط يساوي مجموع الضغوط الجزئية لكل مكونه للخليط لو شغلت نفس الوعاء بمفردها. وهناك تعبير هام يعتبر مقياساً للتركيزات في خليط غازي (وكذلك في المحاليل، وفي الأجسام الصلبة كذلك) وهو الكسر المولاري (أو المولي) (mole fraction) (x) . ويعرف الكسر المولاري للمكونه (i) في خليط من المواد، بأنه عبارة عن عدد مولات (n_i) لهذه المكونة مقسوماً على العدد الكلي (n) لمولات جميع المواد المكونة للخليط.

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \dots} = \frac{n_i}{n} \quad (22)$$

وهناك نتيجة أخرى لقانون دالتون وهي تنص على أن الضغط الجزئي لإحدى المكونات في خليط غازي، هو عبارة عن تركيز تلك المكونة بالكسر المولي مضروباً في الضغط الكلي. فإذا وجد n_i مول من غاز i في خليط، فإنه يمكن حساب الضغط الجزئي لذلك الغاز، من قانون الغاز المثالي:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{n} \times n \times \frac{RT}{V} \quad (23)$$

وحيث أن $\left(\frac{n_i}{n} = x_i\right)$ هو الكسر المولي، nRT/V هو الضغط الكلي، فإن

قانون دالتون يصبح:

$$p_i = x_i P \quad (24)$$

مثال (٨): خليط غازي عند 100°C ، وضغط 0.800 atm ، يشتمل على 50% هيليوم (He)، 50% زينون (Xe) بالوزن. أوجد قيمة الضغط الجزئي لكل غاز على حده.

الحل: نعتبر لدينا 100 g من عينة الخليط، ثم نعين عدد مولات كل غاز فيه

$$n_{\text{He}} = \frac{50.0 \text{ g}}{4.00 \text{ g mol}^{-1}} = 12.5 \text{ mol He}$$

$$n_{\text{Xe}} = \frac{50.0}{131.3 \text{ g mol}^{-1}} = 0.381 \text{ mol Xe}$$

ثم نحسب الكسر المولى (x_i) لكل مكونة

$$x_{\text{He}} = \frac{12.5}{12.5 + 0.381} = 0.970$$

$$x_{\text{Xe}} = \frac{0.381}{12.5 + 0.381} = 0.030$$

وطبقا لقانون دالتون، يعبر عن الضغط الجزئى لكل مكونة . بالعلاقة التالية

$$P_i = x_i P$$

$$\therefore P_{\text{He}} = 0.970 P = 0.970 (0.800) = 0.776 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Xe}} = 0.030 P = 0.030 (0.800) = 0.024 \text{ atm}$$

مثال (٩) : خليط من غازين : (A) وكتلته 0.495 g (ووزنه الجزيئى 66.0) ،
(B) وكتلته 0.182 g (ووزنه الجزيئى 45.5) ، وكان الضغط الكلى للخليط
(76.2 cm Hg) . احسب الضغط الجزئى لكل غاز .

الحل : عدد المولات من الغاز = $\frac{\text{كتلة الغاز}}{\text{وزن الجزيئ}}$

$$n_A = \frac{0.495}{66} = 0.0075 \text{ mol} \quad \text{عدد مولات الغاز (A)}$$

$$n_B = \frac{0.182}{45.5} = 0.004 \text{ mol} \quad \text{عدد مولات الغاز (B)}$$

مجموع المولات فى الخليط (n)

$$n = n_A + n_B = 0.0075 + 0.004 = 0.0115 \text{ mol}$$

$$\frac{0.0075}{0.0115} = (x_A) A \quad \text{الكسر المولى للغاز}$$

$$\frac{0.004}{0.0115} = (x_B) B \quad \text{الكسر المولى للغاز}$$

وحيث أن الضغط الجزئى لكل غاز فى الخليط، يتناسب مع عدد جزيئاته فى الخليط

(أى مع كسره المولى) ، فإن الضغط الناتج عن الغاز A هو

$$P_A = x_A P = \frac{75}{115} \times 76.2 = 49.7 \text{ cm. Hg} .$$

والضغط الناتج عن الغاز B هو

$$P_B = x_B P = \frac{40}{115} \times 76.2 = 26.5 \text{ cm. Hg}$$

مثال (١٠) : خلط جرام من الماء مع جرام من الهكسان (C_6H_{14}) في وعاء مغلق سعته ٦ لتر، وسخن الخليط حتى درجة حرارة $250^\circ C$. فتحولت المادتان إلى الحالة الغازية. إحسب ضغط الخليط.

الحل : نحسب عدد مولات كل مكونه

$$n_{H_2O} = \frac{w}{M} = \frac{1}{18} \text{ mol.}$$

$$n_{Hexane} = \frac{w}{M} = \frac{1}{86} \text{ mol.}$$

$$\frac{1}{18} + \frac{1}{86} = (n) \text{ عدد المولات الكلية في الخليط}$$

$$PV = nRT \quad \text{نطبق القانون}$$

$$P \times 6 = \left(\frac{1}{18} + \frac{1}{86} \right) \times 0.082 \times 523$$

$$\therefore P = 0.492 \text{ atm} = 0.492 \times 760 = 374 \text{ mmHg}$$

ومن الجدير بالذكر أن الغازات الحقيقية لاتطيع قانون دالتون بالضبط، وكما هو متوقع فإن الحيود عن قانون الغاز المثالي سوف يتعاظم كلما إزداد الضغط الكلي. ولايعزى ذلك الحيود فقط إلى التجاذبات بين جزيئات من نفس النوع، ولكن أيضا إلى تجاذبات بين الأنواع المختلفة من الجزيئات. وعلاوة على ذلك، فإن الفراغ الذي يحتوى الجزيئات في الخليط، يكون مشغولا جزئيا بجزيئات من أنواع مختلفة، مما يقلل بذلك الحجم الفعال (effective volume) للغازات الموجودة. ومع ذلك، فإنه عمليا، يمكن إستعمال قانون دالتون دون خطأ خطير، وذلك عند ضغوط في نطاق واحد جو، حيث يكون الحيود صغيراً جداً.

الحجم المولارى لغاز Molar volume of a gas

من الملائم بالنسبة لبعض الأغراض العملية إعتبار قياس التغيرات في الحجم منفصلة عن التغيرات في الضغط أثناء سريان التفاعلات الغازية، وبذلك، فإنه من المهم تثبيت حجم

قياسى ما، يمكن الإستعانة به كنقطة مرجع فى مثل هذه القياسات. وبالنسبة لغاز مثالى ، يختار هذا المرجع ، بطريقة عشوائية تماماً، بأنه الحجم الذى يشغله واحد مول من غاز عند ظروف قياسية من درجة الحرارة، والضغط (s.t.p) وهما 273 K ، 101325 Nm^{-2} (واحد جو). ويعرف هذا الحجم بالحجم المولارى القياسى للغاز (V_m) .
ومن معادلة الغاز المثالى يكون لدينا

$$PV = nRT$$

$$\therefore V = \frac{nRT}{P}$$

وعند الظروف القياسية

$$V_m = \frac{1 \times 8.314 \times 273}{101325} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$= 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (approx.)}$$

أى أن واحد مول لأى غاز مثالى عند الظروف القياسية من درجة الحرارة، والضغط يشغل حجماً قدره $2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ (or 22.4 dm^3 , or 22.4 l) ، وهى وحدات غالباً جداً ما تستخدم فى الحسابات الكيميائية) . ويمكن حينئذ تحديد المدى الذى يمكن للغاز الحقيقى أن يسلك خلاله سلوكاً مثالياً، وذلك بقياس الحجم المولارى القياسى للغاز موضع الدراسة، ومقارنته بالقيمة المتفق عليها وهى ($V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ at . s.t.p) وهى للهيليوم (22.396) وللهيدروجين (22.432) ولللنتروجين (22.403) ، وللأكسجين (22.392) ، وللكلور (22.063) ، ولثانى أكسيد الكربون (22.263). ونرى أن الحيود الأعظم يحدث بالنسبة للغازات سهلة الإسالة إلى أبعد حد، مثل الكلور، وثانى أكسيد الكربون. ويمكن إعتبار هذه القيم مقداراً ثابتاً لدرجة تكفى لكى تساعد على تقييم الأوزان الجزيئية النسبية للمواد الغازية، وذلك من القياسات التجريبية التى تعتمد على قيم الحجم المولارية القياسية . وذلك ممكن، نظراً لأنه توجد علاقة بسيطة بين حجمى غازين (عند نفس درجة الحرارة ، والضغط) ، ونسب أعداد الذرات الموجودة . ولنتعتبر غازين مثاليين، حيث

$$P_1 V_1 = \frac{1}{3} N_1 m_1 C_1^2 \quad \text{و} \quad P_2 V_2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 C_2^2$$

وإذا كان للغازين نفس الضغط ، ودرجة الحرارة، والحجم فإن ،

وحيث أن متوسط الطاقة الحركية لجزيء يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، فإن

$$\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2 \quad \text{or} \quad m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2$$

وبذلك ينتج أن : $N_1 = N_2$

ويعبر عن هذه النتيجة كما يلي « الحجم المتساوية من جميع الغازات المثالية ، مقيسة عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة ، تحتوى على أعداد متساوية من الجزيئات » وهو ما يعرف بقانون أفوجادرو . وتقع أهمية هذا القانون فى أنه يساعد على تتبع التغيرات فى عدد الجزيئات التى تحدث أثناء تفاعل كيميائى، وذلك بقياس التغيرات فى الحجم الكلى (أو الضغط).

إنتشار الغازات وإندفاعها . Diffusion and effusion of gases .

استخدمت ظاهرة الإنتشار الذاتى للغازات كدليل مباشر للنظرية الجسيمية للمادة، ويمكن ببساطة تفسير عملية مزج غازين، عند وضعهما فى تلامس مع بعضهما البعض، وذلك بلغة التحركات العشوائية لجزيئات الغازات التى ندرسها، إذ تتحرك جزيئات أحد الغازين بحرية فى الفراغات الموجودة بين جزيئات الغاز الأخر. وسوف نرى فيما بعد أنه يمكن الإستفادة من هذه الصورة عن الإختلاط التلقائى للغازات، فى تفسير العوامل المسؤولة عن إتجاه جميع الأنظمة الكيميائية نحو حالة من الإتزان .

وانها لخاصية أساسية لجميع الغازات وهى أنها سوف تنتشر تلقائياً أحدها فى الأخر عندما تلامس بعضها البعض ، وبذلك يمكن القول بأن أى غاز يكون تام النويان فى أى غاز آخر.

وسبق أن رأينا أن جزيئات الغاز تتحرك بسرعة كبيرة جداً، ولكن يجب أن يؤخذ بعين الإعتبار أن متوسط المسافة التى يقطعها أى جزيء بين تصادمين ، صغيراً جداً، وبذلك ، فإن الإنتشار فى فراغ سوف يحدث بسرعة أكبر بكثير من الإنتشار فى غاز آخر. إذ أن المعدلات النسبية لإنتشار غازين فى غاز ثالث (أو فى فراغ) تعتمد على طبيعة الغازين المعنيين كما توضحه المناقشة التالية :

حيث أن جزيئات الغازين لها نفس متوسط الطاقة الحركية الإنتقالية، عند نفس درجة

الحرارة ، فإن :

$$\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2$$

حيث تشير الأرقام السفلية إلى الغازين (1) ، (2) ، وإذا كانت كتلة جزيئات الغاز (1) أكبر من كتلة جزيئات الغاز (2) فإنه ينتج أن جذر متوسط مربع سرعة الغاز (1) سوف يصبح أقل من تلك الخاصة بالغاز (2) . وبذلك ، فإنه يمكننا أن نتوقع علاقة عكسية بين الكتل النسبية لجزيئات الغاز، والمعدلات النسبية لانتشارها عند نفس الظروف . ولقد تقرر هذه العلاقة تجريبياً بواسطة جراهام (١٩٢٩) وهي تعرف بقانون جراهام.

وتؤيد النظرية الحركية هذا الإعلان، وبذلك ، فإنه بالنسبة لأي غاز مثالي يكون

$$PV = \frac{1}{3} N m c^2 \quad , \quad \therefore c^2 = \frac{3PV}{Nm} \quad ; \quad c = \sqrt{\frac{3PV}{Nm}}$$

ولكن من معادلة الغاز المثالي $PV = nRT$ ينتج أن

$$c = \sqrt{\frac{3nRT}{Nm}}$$

ويمكن تبسيط المعادلة الأخيرة ، إذا أخذنا بعين الاعتبار أن (Nm/n) هي عبارة عن الكتلة الكلية للغاز مقسومة على عدد مولات الغاز الموجود ، أو هي عبارة عن الوزن الجزيئي النسبي للغاز، وبذلك ، فإن

$$c = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (25)$$

والمعادلة (25) لا تبرهن فقط قانون جراهام ، وبالذات $c \propto 1/\sqrt{M_r}$ ، ولكنها تساعد على إيجاد تقدير لجذر متوسط مربع سرعة الجزيئات لغاز بمعرفة درجة حرارته، والوزن الجزيئي النسبي.

ويصعب عملياً مقارنة المعدلات النسبية لانتشار غازين عند نفس الظروف من درجة الحرارة و الضغط . ولكن من الأسهل عملياً مقارنة المعدلات النسبية لإندفاع الغازين. وإندفاع (effusion) هو عملية يسمح فيها لغاز بالتسرب خلال فتحة دقيقة في جدار الوعاء الحاوي إلى منطقة خارجية ذات ضغط مساوي. وإذا كان ذلك الثقب في أحد

جوانب الوعاء الحاوى صغيرا لدرجة كافية (يجب أن يكون قطر الثقب صغيرا بالمقارنة بمتوسط الممر الحر للغاز) فإن الجزيء المنطلق نحو الإصطدام بجدار الإناء الحاوى ، سوف يلقى فرصة الخروج عبر الثقب إلى الغاز الموجود فى الخارج .



شكل (٢٠)

شكل (٢٠) إندفاق الغاز من فتحة ضيقة فى جدار الوعاء الحاوى . وهو احتمال إستتبطه جراهام بالنسبة لجزيئات تصطدم بجدران الوعاء الحاوى. وقد أعلن بأن معدل تسرب الغاز خلال فتحة ضيقة ، يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعى لوزنه الجزيئى، أو يتناسب طرديا مع سرعة جزيئاته طبقا للنظرية الحركية .

وقد لاحظ جراهام (١٨٤٦) أن معدلات إندفاق الغازات تتناسب عكسيا مع الجذر

التربيعى لكثافتها $\left(\frac{\text{Rate}_2}{\text{Rate}_1} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}} \right)$. وحيث أنه طبقا لفرض أفوجادرو ، تتناسب

كثافة الغاز تناسباً طردياً مع وزنه الجزيئى. فإن ملاحظة جراهام تتفق مع النظرية الحركية، التى تتنبأ بأن معدل تسرب الغاز يتناسب طردياً مع السرعة الجزيئية، أو يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعى للوزن الجزيئى $\left(c_{\text{rms}} = \frac{2610}{M^{1/2}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \right)$ والذى ذكر من قبل.

$$\therefore \frac{\text{Rate}_2}{\text{Rate}_1} = \frac{c_2}{c_1} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/2} \quad (26)$$

ولكن وجد أن الحيود عن هذا القانون يحدث عند ضغوط عالية، حيث تتصادم الجزيئات عدة مرات مع بعضها البعض أثناء تسربها عبر الثقب. وبمقارنة النتائج العملية مع تلك المحسوبة من النظرية الحركية أوضحت إتفاقاً كبيراً عندما كان ضغط الغاز منخفضاً وأن حجم الثقب، الذى يحدث إندفاق الغاز خلاله، صغيراً. وعند الضغوط المنخفضة يكون

متوسط الممر الحر للغاز كبيراً لدرجة كافيته، وبذلك تكون إمكانية حدوث التصادم الجزيئي في منطقة الثقب أقل منها عند ضغوط أعلى. وبالمثل، فإنه إذا كان قطر الثقب كبيراً نسبياً، فإنه سوف يصبح للجزيئات فرصة أكبر للإصطدام مع بعضها البعض عند المرور عبر الثقب، وسوف لا تصبح الافتراضات الأساسية قائمه. كما يقشل قانون جراهام أيضاً إذا كانت الثقوب كبيره لدرجة كافيته بحيث تسمح بتدفق هيدروديناميكي للغاز بقوة نحو الثقب (مثل إنبثاق الماء). ولكن مادامت الجزيئات المعزوله عن بعضها البعض تتسرب عن طريق سيرها عبر الفتحة أثناء تحركها العشوائي خلال غاز مستقر، فإن الافتراضات من النظرية الحركية الجزيئية سوف تنطبق.

وهناك تطبيقان رئيسيان للإندفاق الغازي:

يتعلق التطبيق الأول بتحديد الوزن الجزيئي النسبي لغاز. فإذا سمح لغازين بالإندفاق عند نفس الظروف من درجة الحرارة، والضغط، وذلك عبر نفس الفتحة، في تجربتين منفصلتين، فإن :

$$(27) \quad \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \frac{\text{معدل اندفاق الغاز A}}{\text{معدل اندفاق الغاز B}}$$

وعادة ماتجرى التجربة بالسماح لنفس الحجم من كل غاز بأن يندفق، عند نفس الظروف من درجة الحرارة، والضغط، وملاحظة الزمن الذي يستغرقه كل غاز في الإندفاق. وحيث أنه يمكن إعتبار الأزمنة بأنها تتناسب عكسيا مع معدلات الإندفاق، فإن

$$(28) \quad \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} = \frac{\text{الزمن الذي يستغرقه حجم معين من الغاز A لكي يندفق}}{\text{الزمن الذي يستغرقه حجم معين من الغاز B لكي يندفق}}$$

وإذا عرف الوزن الجزيئي لأحد الغازين، فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للغاز الأخر.

ويشتمل التطبيق الثاني للإندفاق الغازي على الفصل الغيزيائي للغازات التي يصعب فصلها بطريقة أخرى. والمثال المألوف إلى حد بعيد هو تخصيب (enrichment) اليورانيوم للحصول على نسبة أعلى من $\frac{235}{238}\text{U}$ بدلا من النسبة الموجودة في خام اليورانيوم

الموجود فى الطبيعة. إذ أن سداسى فلوريد اليورانيوم (UF_6) (وهو سهل التطاير للفاية) عند تحضيره سوف يحتوى $^{235}UF_6$, $^{238}UF_6$ بأوزان جزئية نسبته قدرها (349) , (352) على الترتيب . وبالرغم من أن الفرق فى الأوزان الجزئية النسبية صغير، إلا أن تكرار عملية الإندفاع خلال حواجز منفذة (يقدر عددها بالآلاف) تحتوى على ثقب صغيرة جداً، يؤدي إلى جعل الخليط غنياً فى حالته النهائية بالفلوريد الطيار $^{235}UF_6$ القابل للإنتشار.

وهناك تطبيق للإندفاع الغازى فى مجال الطب ، حيث تستبدل مخاليط الأكسجين ، والهيليوم بدلاً من الهواء العادى ، وذلك للمساعدة على التخلص من الصعوبات المتعلقة بالتنفس. إذ أن المرضى يتنفسون بسهولة أكبر نظرا للمعدل الأكبر لإنتشار الهيليوم بالمقارنة بالنيتروجين الموجود فى الهواء العادى.

مثال (١١) : إندفق غاز A خلال ثقب ضيق فى زمن قدره 1.44 min ، وتحت نفس الظروف إندفق حجم مماثل من غاز الأكسجين فى زمن قدرة 1.8 min. ، أحسب الكثافة النسبية للغاز (A) ، ووزنه الجزيئى .

الحل : حيث أن زمن تسرب الغاز الأول (A) أقل من زمن تسرب الأكسجين ، فإن كثافة الغاز A أقل من كثافة الأكسجين . والمعروف أن الكثافة النسبية للأكسجين $\frac{32}{2} = 16$.

ومن العلاقة

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\therefore \frac{t_A}{t_{O_2}} = \sqrt{\frac{d_A}{d_{O_2}}}$$

نعوض فى المعادلة التاليه

$$\frac{(1.44)^2}{(1.8)^2} = \frac{d_1}{d_2}$$

$$\therefore \frac{2.0736}{3.24} = \frac{d_1}{16}$$

$$\therefore d_1 = \frac{2.0736 \times 16}{3.24} = 10.24$$

الكثافة النسبية للغاز $A = 10.24$ ، والوزن الجزيئي له $20.48 = 2 \times 10.24$

وتسمح النظرية الحركية الجزيئية أيضاً بالتنبؤ بالإنتشار الغازي ، ولزوجة الغاز ، وتوصيله الحراري ، وتعرف هذه الخواص الثلاث بالخواص المصاحبة للإنتقال. ويمكن معاملة كل خاصية رياضياً على أنها نوع من الخاصية الجزيئية للإنتشار إلى أسفل منحدر . فبالنسبة للإنتشار الغازي ، تنتشر الكتلة الغازية من مناطق عالية التركيز إلى تركيزات منخفضة ، أو ما يعرف بأسفل منحدر تركيزي. وتنشأ لزوجة الغاز لأن الجزيئات المتحركة يببطه تنتشر إلى داخل (وتعوق) طبقات المائع المتحركة بسرعة ، وأن الجزيئات الأسرع تنتشر إلى داخل (وتسرع) المناطق البطيئة. ويعتبر ذلك نقل لكمية التحرك إلى أسفل منحدر سرعة . والتوصيل الحراري عبارة عن تشتت الجزيئات المتحركة بسرعه إلى داخل مناطق بها جزيئات أبطأ . ويمكن وصفها بأنها عبارة عن نقل الطاقة الحركية إلى أسفل منحدر درجة حرارة . وفي جميع الحالات الثلاث ، فإن النظرية الحركية الجزيئية تتنبأ بمعامل الإنتشار ، بدقة إلى أبعد حد عند ضغوط غازية منخفضة ، ودرجات حرارة عالية . وتلك هي مجرد الظروف التي يمكن فيها تطبيق القانون البسيط للغاز المثالي .

الأوزان الجزيئية النسبية للغازات والسوائل الطيارة

Relative molecular masses of gases and volatile liquids

إن معادلة الغاز المثالي ($PV = nRT$) تهيء الأسس لتحديد الوزن الجزيئي النسبي لغاز. وبذلك ، فإن قياسات T ، V ، P بالنسبة لأي غاز ، سوف تساعد على إمكانية تحديد عدد المولات.

$$n = \frac{PV}{RT}$$

وإذا كانت كتلة الغاز هي (m) ، ووزنه الجزيئي النسبي (والمطلوب تحديده) هو M_r ،

فإن $n = m / M_r$ وبذلك ، فإن

$$M_r = \frac{mRT}{pV} \quad (29)$$

وتتلخص طريقة تعيين الوزن الجزيئي النسبي لغاز في تحديد كتلة معينة من غاز عند درجة حرارة ، وضغط معينين ثم تطبيق المعادلة (29) . ولكي يمكن الحصول على دقة إلى حد كبير جداً ، فإنه من الأفضل إجراء التجربة عند ضغوط منخفضة إلى حد ما .

وبالنسبة لسائل طيار، يعين وزنه الجزيئي النسبي عند درجة حرارة أعلى من نقطة غليانه (أى تكون المادة فى الحالة البخارية).

مثال (١٢): كمية من غاز كتلتها (0.0725 g)، وحجمها (204.6 cm³) وضغطها (0.0726 atm) عند درجة حرارة (290 K). أحسب الوزن الجزيئي النسبي للغاز.

الحل: حتى يمكن إستعمال العلاقة (29)، وثابت الغاز ($R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)، فإنه يجب تحويل الضغط إلى نيوتن متر⁻² (Nm^{-2})، والحجم إلى (m^3).

$$(1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3, \quad 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Nm}^{-2})$$

$$M_r = \frac{0.0725 \times 8.314 \times 290 \times 10^6}{0.0726 \times 101325 \times 204.6} = 116.1$$

$$116 = M_r \text{ الوزن الجزيئي النسبي}$$

الأوزان الجزيئية النسبية بطريقة الكثافات المحددة

Relative molecular masses by the method of limiting densities.

تعتبر الأوزان الجزيئية الناتجة من تطبيق المعادلة (29) تقريبية، وذلك نظراً لأن الكمية PV تتغير بتغير الضغط (عند درجة حرارة ثابتة) وذلك بالنسبة لجميع الغازات. ولكن يقترب الغاز من السلوك المثالى كلما خفض الضغط. وبذلك يمكن التغلب على مشكلة الحيود عن قوانين الغاز المثالى، بتحديد مجموعة من قيم PV للغاز، عند ضغوط مختلفة (بتخفيف الضغط)، ودرجة حرارة 273 K. ثم نرسم علاقة بيانية بين قيم PV مقابل الضغط P. ثم يمد الخط البيانى الناتج على إستقامته حتى قيمة صفر للضغط. ولنفتراض أن القيمة التى تم إستقرارها بيانياً للمقدار PV هي $P_0 V_0$ ، وأن قيمتها عند stp هي $P_1 V_1$ ، ويكون

$$M_r^1 = \frac{mRT}{P_1 V_1} \text{ هو الوزن الجزيئي النسبي للغاز عند ضغط قدره } 1 \text{ جو}$$

القيمة الدقيقة للوزن الجزيئي النسبي للغاز عند ضغط قدره الصفر هي

$$M_r = \frac{mRT}{P_0 V_0}$$

$$\therefore M_r = M_r^1 \times \frac{P_1 V_1}{P_0 V_0} \quad (30)$$

وحيث أن المقدارين $\frac{M_r^1}{22.414}$ ، $\frac{M_r}{22.414}$ على الترتيب هما الكثافة المحددة

(النهائية)، والكثافة العادية للغاز (g.l^{-1} at 273 K) وبذلك فإن

$$\frac{P_1 V_1}{P_0 V_0} \times \text{الكثافة العادية} = \text{الكثافة المحددة}$$

مثال (١٣) : الكثافة العادية لكلوريد الهيدروجين هي (1.639 g.l^{-1}). وإذا كانت

قيمتا $P_0 V_0$ ، $P_1 V_1$ (المستقرتان من مخطط العلاقة بين P ، PV) ، هما على الترتيب

548.03 ، 552.13 . إحصب الوزن الجزيئي النسبي لكلوريد الهيدروجين.

الكثافة المحددة تساوى

$$\frac{1.63915 \times 54803}{55213} \text{ g.l}^{-1}$$

الوزن الجزيئي النسبي لكلوريد الهيدروجين = الكثافة المحددة $\times 22.414$

$$= \frac{1.63915 \times 54803 \times 22.414}{55213} = 36.467$$

الأوزان الجزيئية النسبية المتعددة

Variable relative molecular masses .

في بعض الأحيان ، يكون الاختلاف في قيم الأوزان الجزيئية النسبية لمادة معينة ،

عند ظروف تجريبية مختلفة ، كبيراً لدرجة لا يمكن معها تفسير ذلك الاختلاف عن طريق

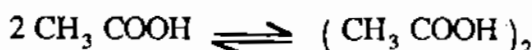
الحيود عن الغاز المثالي.

فمثلاً عند تعيين الوزن الجزيئي النسبي لبخار حمض الأسيتيك (عند درجة حرارة

عالية لدرجة معقوله حيث أن نقطة غليانه هي 391K) أعطت قيما تتراوح بين حوالي (60)

إلى (120) . وتميل القيمة الى حوالي (60) كلما خفض الضغط ، وزادت درجة الحرارة،

بينما تقترب القيمة من (120) عند ضغوط أعلى، ودرجات حرارة أقل . وقد أعتبر هذا السلوك دليلاً على أن بخار حمض الأسيتيك يمكن أن يوجد على هيئة مونومير $(\text{CH}_3 \text{COOH})$ حيث $(M_r = 60)$ وكذلك على هيئة دايمر $(\text{CH}_3 \text{COOH})_2$ (dimer) ، حيث $(M_r = 120)$ ، وعند ظروف تجريبية فيما بين الحالتين ، يوجد مخلوط متزن من المونومير، والدايمر .



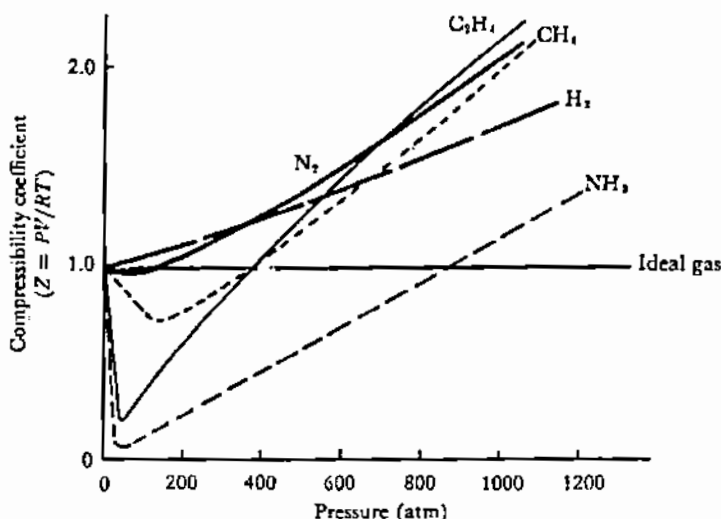
وهناك مثال آخر بالنسبة لسلوك كلوريد الألومنيوم ، والذي يمكن أن يوجد في الحالة البخارية على هيئة دايمر Al_2Cl_6 ، ولكنه يتفكك إلى مونومير AlCl_3 عند درجات حرارة عالية.

الغازات الحقيقية ، والهيود عن قانون الغاز المثالي

Real gases, and deviations from the ideal gas law.

وجد بالنسبة لجميع الغازات الحقيقيه نون إستثناء أنها تحيد بطريقة ما أو بأخرى عن قوانين الغاز المثالي الموضحة بالعلاقات (16) ، (17) ، (18) ، (19) وفي الحقيقة يعرف الغاز المثالي عن طريق هذه العلاقات. ولكن حيث أنه لم يوجد بعد أى غاز حقيقى يطبع هذه القوانين عند جميع الظروف من التركيز، والضغط ، ودرجة الحرارة، فإن مفهوم الغاز المثالي يعتبر غير تطبيقي. ولو كانت جميع الغازات مثالية، لكانت قيمة المقدار (PV/RT) مساوية دائماً للواحد الصحيح بالنسبة لواحد مول من أى غاز . ولكن وجد عند بعض الظروف من الضغط ودرجة الحرارة، أن بعض الغازات تقترب من السلوك المثالي إلى حد ملاصق، وبالنسبة للأغراض العملية. فإنه ويمكن إستنباط الظروف التي تقترب عندها الغازات الحقيقية من السلوك المثالي من دراسة الشكلين (٢١) ، (٢٢) ، حيث توضح نتائج التجارب العملية ، التي صممت لإختبار سريان معادلة الغاز المثالي على الغازات الحقيقية المختلفة عند درجات حرارة، وضغوط متغيرة. وفي كل حالة رسمت علاقة بيانيه بين معامل الإنضغاط $(Z = PV/RT)$ كدالة للضغط (P) ، بالنسبة لغازات مختلفة (شكل ٢١) ، وكدالة للضغط (P) عند درجات حرارة (T) مختلفة (شكل ٢٢) . ويتضح من الشكلين أن الغازات الحقيقية لاتطيع قوانين الغاز المثالي على مدى من الضغوط، ودرجات الحرارة . كما نستنتج من

الشكلين أنه بالنسبة للنيتروجين عند درجة حرارة 273 K ، وضغط حوالي 800 atm ، يكون لحاصل ضرب PV على الأقل ضعف ذلك المقدار المتوقع بالنسبة للسلوك المثالي (أى تكون قيمة معامل الانضغاط $Z \sim 2$ compression factor) (أنظر الشكل ٢١) . فعند ضغوط أدنى تكون قيم الحيوذ أقل، وفي منطقة الضغط الجوى يكون الحيوذ صغيراً لدرجة يمكن إهماله بالنسبة للنيتروجين، وعملياً، عادة ما يعتبر الغاز مثالياً إذا أطاع معادلة الغاز المثالي فى حدود خطأ قدره $\pm 1\%$ ، ويمكن إعتبار معظم الغازات التى تقابلنا عادة فى المعمل أنها تسلك سلوكاً مثالياً بلغة مثل هذا المعيار، وإن الإفتراض بأنه عند ضغوط أدنى من (1 atm) ، ودرجات حرارة أعلى من 273K سوف يطبع أى غاز قوانين الغاز المثالي لدرجة ملاصقه، ليعتبر سليماً إلى حد ما .

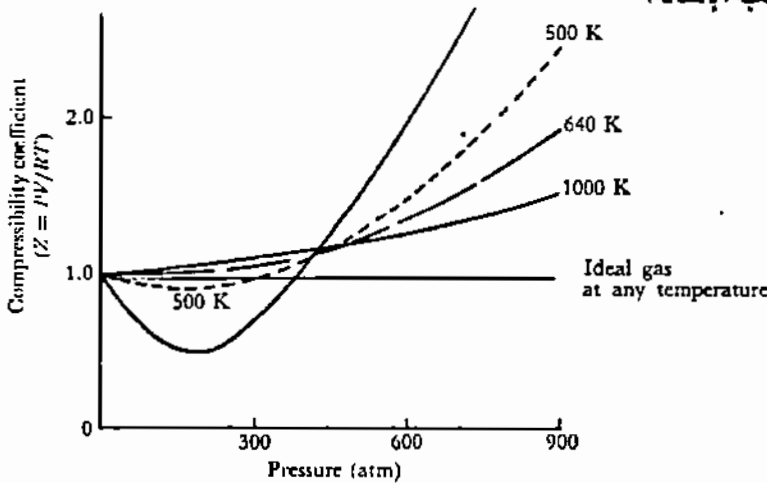


شكل (٢١) منحنيات معامل الانضغاط $Z = PV/RT$ مقابل

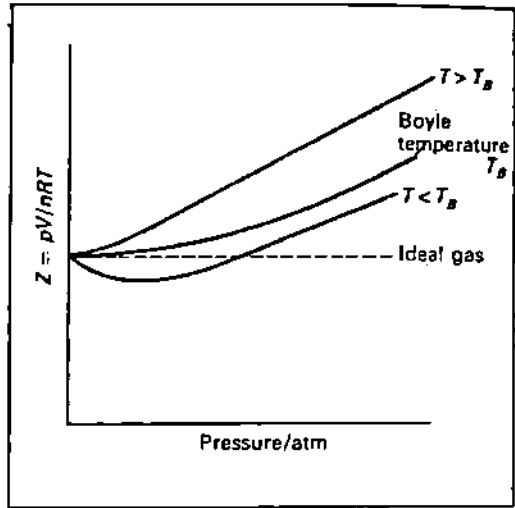
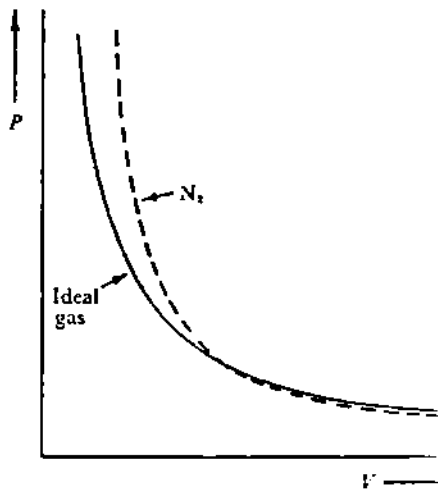
الضغط بالنسبة لعدد من الغازات . ويتضح منها الحيوذ عن قانون الغاز المثالي بلغة معامل الانضغاط حيث ينشأ انخفاض عن قيمة Z أقل من 1.0 نتيجة للتجاذب المتبادل بين الجزيئات ، فى حين ينتج ارتفاع فى قيمته عن $Z = 1.0$ نتيجة لقوى التنافر المتبادل بين الجزيئات ، إذ تكون الجزيئات ذات الحجم المتناهى فى الصغر فى حالة تلاصق مزدحم مع بعضها البعض .

ومن الجدير بالذكر ، ضرورة الإشارة إلى أن قيمة معامل الإنضغاط بالنسبة للهيدروجين يكون دائما أكبر من الواحد الصحيح عند 273 K ، وتزداد كلما إزداد الضغط، بينما بالنسبة للغازات الأخرى الموضحة بالشكل (٢٢) يلاحظ نقص ابتدائي في قيمة معامل الإنضغاط ، يتبعه إرتفاع لاحق في قيمة Z (أى أنه يوجد في المنحنى المدروس نهاية صغرى للمقدار Z) . ولكن لا يعتبر سلوك الهيدروجين، حالة إستثنائية، حيث يعطى أيضا نهاية صغرى (في منحنى العلاقة بين معامل الإنضغاط، ودرجة الحرارة) عند درجة حرارة منخفضة لدرجة كافية.

ويتضح من فحص الشكل (٢٢) عند درجة حرارة ما بين 500 K, 640K أن النهاية الصغرى في المنحنى بالنسبة للميثان سوف تقع على خط الغاز المثالي. وعند مثل هذه الدرجة سوف يطبع الغاز قوانين الغاز المثالي في مدى واسع من الضغوط، وتكون لهذه الدرجة قيمة ثابتة مميزة لكل غاز، وتعرف بدرجة حرارة بويل (Boyl temperature) ، فمثلاً تكون درجة حرارة بويل بالنسبة للأكسجين (206 K) بينما للهيليوم تساوى (23K) . وبصفة عامة ، تكون درجة حرارة بويل عالية للغاز سهل الإسالة ومنخفضة في حالة الغازات صعبة الإسالة.



شكل (٢٢) منحنى قيم PV/RT بالنسبة لواحد مول من الميثان عند درجات حرارة مختلفة ، ويلاحظ أن قيمة Z تكون أقل من 1.0 عند ضغوط منخفضة ، وتكون أكبر من 1.0 عند ضغوط عالية . ويقترب من سلوك الغاز المثالي عند درجات حرارة عالية .



شكل (٢٤) منحنى العلاقة بين الضغط والحجم بالنسبة لغازى النيتروجين وغاز مثالى عند درجة حرارة ثابتة . فعند ضغوط منخفضة يكون الحجم المولارى لغاز النيتروجين اقل منه بالنسبة للغاز المثالى ، وتلك نتيجة للتجاذب المتبادل بين جزيئات غاز النيتروجين . وعند الضغوط العالية نجد أن جزيئات النيتروجين التى لايسارى حجمها الصفر تجعل حجم الغاز أكبر منه بالنسبة للمثالى .

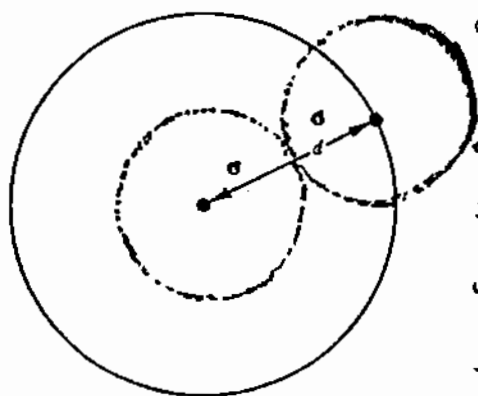
شكل (٢٣) أيزوثيرمات الغاز الحقيقى ، موضحة . درجة حرارة بويل .

معادلة الحالة لغاز حقيقى Equation of state for a real gas

ظهرت دلائل كافية توضح أن الغازات الحقيقية تحيد عن السلوك المثالى ، ومنذ بدأت التجارب المبكرة جداً بالنسبة للغازات الحقيقية، حاول العلماء إكتشاف معادلة للحالة، تتصل إتصلاً لصيقاً بسلوك الحالة الغازية للمادة . وقد أجرى فان درفال (Van der Waals) إحدى هذه المحاولات المبكرة ، وإقترح أن السبب الأساسى لهذا الحيود عن المثالية ، قد نشأ بسبب إقحام إفتراضين فى النظرية الحركية للغازات . ويتعلق أولهما بالإفتراض بأن حجم الجزيئات صغير لدرجة يمكن إهماله، وذلك

بالمقارنة بالحجم الكلى الذى يشغله الغاز. وكانت قد قامت مجادلة بأنه نظرا لأن للجزيئات حجم متناه فى الصفر فإن الحجم الفعال للغاز سوف يكون أقل من الحجم المقيس، وأن مقدار هذا التعارض سوف يكون مرتبطاً بحجم الجزيئات نفسها. وببساطة قام فان درفال بإحلال المقدار (V-b) فى معادلة الغاز المثالى بدلاً من المقدار (V) حيث تعرف (b) بالحجم المشارك (co-volume) للغاز.

وقد يعتقد بأن الحجم المشارك للغاز سوف يكون هو الحجم الفعلى للجزيئات نفسها، ولكن يتضح من المناقشات التالية أن الوضع ليس كذلك ولنفترض أن نصف قطر كل جزيء (باعتباره كروي) هو σ ، فيكون الحجم الفعلى للجزيء الواحد هو $\left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right)$. ولكن نظرا لأنه من المستحيل لجزيئين أن يقتريا من بعضهما البعض أكثر تلاصقا على مسافة أقل من المسافة بين مركزيهما، فإن نصف القطر الفعال لجزيء يصبح $(d = 2\sigma)$ (شكل ٢٥).



وبذلك فإن الحجم المتورط فى التصادم بين جزيئين سوف يصبح $\left[\frac{4}{3} \pi (2\sigma)^3 \right]$ أى $\left(\frac{32}{3} \pi \sigma^3 \right)$. وحيث أن هناك جزيئين متورطان

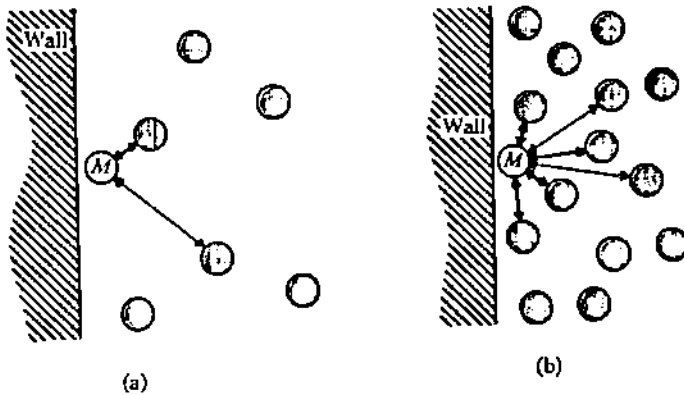
فى التصادم، فإن الحجم الفعال لجزيء واحد هو $\left(\frac{16}{3} \pi \sigma^3 \right)$ والذى يساوى ٤ مرات قدر الحجم الفعلى للجزيء. وبعد الأخذ بعين الإعتبار الحجم المشارك لجزيئات الغاز، فإن معادلة الغاز المثالى تتحول الى الصورة التالية

شكل (٢٥) تصحيح فان درفال بالنسبة
للحجم المتباعد، حيث الحجم المتباعد
بالنسبة للجزيء الواحد يساوى $(\frac{4}{3} \pi \sigma^3)$
وأنه بالنسبة لواحد مول (أى N
جزيء) يساوى $b = 4 N (\frac{4}{3} \pi \sigma^3)$

$$P(V - nb) = nRT \quad (31 a)$$

حيث n - عدد مولات الغاز، b - الحجم المشارك للغاز .

والإفتراض الثانى الذى أقحم فى النظرية الحركية هو أن قوى التجاذب المتبادل بين الجزيئات أعتبرت ضئيلة لدرجة يمكن إهمالها ماعدا عند الإقتراب الاالصق ما يمكن عند التصادم . وفى الحقيقة ، فإن قوى التجاذب تكون محدودة على مدى مسافة يمكن إدراكها، وذلك نظراً لأن التجاذب بين جزيئين بعيدين عن بعضهما البعض يتغير مع مقلوب المسافة للأس (6) بينهما . ولنعبر جزيئاً متحركاً ناحية جدار الوعاء الحاوى، وأنه على وشك الإصطدام به (شكل ٢٦) فإنه سوف توجد قوتان أساسيتان للتجاذب تؤثران على ذلك الجزيء : الأولى آتية من الجزيئات الأخرى الموجودة داخل جسم الغاز ، والأخرى آتية من الجسيمات التى تشكل جدران الوعاء الحاوى . فبينما لايعانى الجزيء الموجود داخل الوعاء الحاوى محصلة قوى تجاذب نظراً لأنه محاط بشكل منتظم بجزيئات مماثلة، إلا أن ذلك الجزيء الموجود قريباً من جدار الوعاء الحاوى لا يكون محاطاً بشكل منتظم، وسوف يعانى بذلك قوى تجاذب ناحية مركز الوعاء . وبذلك فإنه فى اللحظة التى يكون فيها الجزيء على وشك الإصطدام بالجدار، نجد أن سرعته سوف يعترضها نقص، متبوعة بتغير فى كمية التحرك التى سوف تصبح أقل من تلك المستنبطة فى المعادلة البسيطة للنظرية الحركية . وسوف يكون الضغط المقيس أقل من ذلك المتوقع بالنسبة للغاز المثالى عند نفس الظروف . ومن الجدير بالذكر أن جذب جدار الوعاء على جزيئات الغاز ليس له محصلة تأثير على التغير فى كمية التحرك، حيث أنه يسرع الجزيئات قبل التصادم، ويبطئها بعد التصادم .



شكل (٢٦) إنقاص ضغط غاز حقيقى نتيجة لقوى التجاذب المتبادل بين الجزيئات (a) غاز عند كثافة منخفضة (b) غاز عند كثافة عالية . فالجزيء M فى الغاز ذو الكثافة العالية يضرب الجدار بتصادم أصغر بالمقارنة بالكثافة المنخفضة للغاز، وذلك لأن التجاذبات الناتجة من الجزيئات الأكثر قرباً سوف تخفض قوة تصادم ذلك الجزيء .

وقوى التجاذب للداخل الواقعة على الجزيئات التى على وشك أن تصطدم بجدار الوعاء الحاوى سوف تتناسب مع عدد الجسيمات الموجودة فى جسم الغاز، وبالتالى مع كثافة الغاز (n/V) ، وان عدد الجزيئات المتصادمة مع الجدار فى أى لحظة سوف تتناسب أيضا مع كثافة الغاز (يجب أن يؤخذ بعين الإعتبار أنه مع ذلك فإن كل تصادم سوف يضعف بواسطة معامل تجاذب للخلف، والذي بدوره يتناسب مع كثافة الجزيئات القائمة بالتجاذب).

$$\frac{n}{V} \cdot \frac{n}{V} \propto \text{القوة الواقعة على الجزيئات الموجودة قرب الجدار}$$

$$\therefore \text{تصحیح الضغط} \propto \frac{n^2}{V^2}$$

$$= \frac{an^2}{V^2} \quad (\text{حيث } a \text{ مقدار ثابت}).$$

ومعادلة الحالة، بعد تطويرها لتأخذ فى الاعتبار ما يعرف بتصحيح الضغط ، سوف

تصبح :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (31 \text{ b})$$

وتعرف هذه العلاقة بمعادلة فان درفال (Van der Waals' equation)

وبالنسبة لواحد مول من غاز، فإنها تصبح :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (32)$$

ويمكن تعيين قيمتى الثابتين (a)، (b) لغاز معين، بالتعويض بقيم معلومة للمقادير

T, V, P فى العلاقة (32) . حيث يلزم قيمتان لكل من T, V, P للحصول على زوج

متزامن من المعادلات ، والثتين يمكن حلها للحصول على قيمتى (a)، (b) .

وتكون قيمة قيمة الثابت (b) ($\text{I} \cdot \text{mol}^{-1}$) من نفس مرتبة المقدار تقريبا بالنسبة

لكل غاز مثل الهيليوم (0.0237) ، والهيدروجين (0.0266) ، ، CO_2 (0.0427) ،

، N_2 (0.0391) ، O_2 (0.0318) ، Cl_2 (0.0562) أى أنها تختلف من غاز لآخر ،

وتتغير بتغيير الحجم. ولكن تختلف قيمة الثابت a اختلافاً كبيراً ($\text{atm I}^2 \text{ mol}^{-2}$) ،

فهي بالنسبة لأصعب الغازات اسالة وهو الهيليوم = 0.0341 ، وللغازات ،
 $H_2 = 0.244$ ، $N_2 = 1.39$ ، $O_2 = 1.36$ ، Cl_2 (سهل الإساله) = 6.94 ،
 وغاز $CO_2 = 3.59$. وهذا الإتجاه متوقع ، حيث يعتبر الثابت (a) مقياساً لقوى التجاذب
 بين جزيئات الغاز . كما أن الثابت b ، يتغير الى حدما بتغير درجة الحرارة .

مثال (١٤) ، إذا كان معامل الإنضغاط $Z = PV/nRT$ لغاز N_2 عند
 $(-50^\circ C)$ ، ضغط (800 atm) يساوي 1.95 ، وعند $100^\circ C$ وضغط 200 atm يساوي
 1.10 . وإذا شغلت كتلة معينة من غاز N_2 حجماً قدره 1.00 l عند $-50^\circ C$ ، وضغط
 1.800 atm . إحسب الحجم الذي تشغله نفس الكمية من غاز N_2 عند $100^\circ C$ وضغط
 200 atm .

$$P_1 V_1 = nRT_1 Z_1 \quad \text{الحل} ,$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 Z_2 \quad \text{وبالمثل فإن}$$

$$\therefore n = \frac{P_1 V_1}{RT_1 Z_1} = \frac{P_2 V_2}{RT_2 Z_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} \cdot \frac{T_2 Z_2}{T_1 Z_1}$$

$$= \frac{800 \times 1.00 \times 1.10 \times 373.2}{200 \times 1.95 \times 223.2} = 3.77 \text{ l.}$$

مثال (١٥) ، إحسب الضغط الذي يؤديه 1.0 mole من بخار الماء في حجم قدره
 20.0 l ، عند $27.0^\circ C$ بإستخدام : (a) قانون الغاز المثالي ، (b) معادلة فان درفال ،
 علماً بأن قيم ثوابت فان درفال (a) ، (b) لبخار الماء هي على الترتيب
 $5.464 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ ، $0.03049 \text{ l. mol}^{-1}$.

الحل ، بإستخدام قانون الغاز المثالي :

$$P = \frac{RT}{V}$$

$$= \frac{(0.08205 \text{ l. atm. deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (300 \text{ deg})}{20.00 \text{ l. mol}^{-1}}$$

$$= 1.23 \text{ atm.}$$

باستخدام معادلة فان درفال

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$= \frac{(0.08205 \text{ l. atm deg}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ deg})}{(20 - 0.0304)} - \frac{5.464}{400 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}}$$

$$= 1.218 \text{ atm.}$$

شرح سلوك الغاز الحقيقي من معادلة فان درفال .

يمكن لمعادلة فان درفال أن تشرح سلوك الغازات الحقيقية إلى بعض المدى، ولكن

ليس على الإطلاق كما سوف يرد شرحه فيما يلي

$$PV = RT + Pb - a/V + ab/V^2 \quad (33)$$

(i) عند ضغط منخفض، عندما تكون P صغيرة، فإن V سوف تكون كبيرة،

وحينئذ فإن الحدين Pb ، ab/V^2 يمكن إهمالهما بالمقارنة بالحد a/V (وتكون b أيضاً

صغيرة جداً بالمقارنة بالمقدار V). وبذلك تختصر المعادلة (33) إلى :

$$PV = RT - a/V$$

وبذلك، فإنه عندما يكون الضغط منخفضاً فإن حاصل ضرب PV يكون أقل من

RT بكمية تساوي a/V . وعندما تزداد P، فإن V تقل، أو a/V تزداد، وبذلك، فإن PV

سوف تستمر في النقص. وهذا يوضح الإنخفاض في منحنى العلاقة بين Z مقابل P

(الشكل (21) بالنسبة لغازات N_2 ، C_2H_4 ، NH_3).

(ii) عند ضغوط عالية : عندما تكون P عالية، فإن V سوف تكون صغيرة.

والآن سوف يصبح الحدان a/V ، ab/V^2 واللذان لهما اشارتان متضادتان، ولهما

تقريباً نفس القيمة، ويمكن إهمالهما لصغرهما بالمقارنة بالحدين الآخرين في الجانب الأيمن

من المعادلة (33)، التي تختصر إلى :

$$PV = RT + Pb$$

وبذلك، فإنه عندما يكون الضغط عالياً، فإن حاصل ضرب (PV) يكون أكبر من

المقدار (RT) بكمية تساوي (Pb) كما أنه يزداد زيادة خطية بزيادة الضغط.

ويوضح ذلك ، لماذا عند ضغوط عالية، يكون حاصل ضرب PV دائما أكبر من القيمة المتوقعة بالنسبة لجميع الغازات كما في الشكل (21) .

(iii) عند ضغوط منخفضة للغاية، ودرجات حرارة عالية ، عندما تكون P صغيرة جداً ، فإن V سوف تكون كبيرة جداً . وفي هذه الحالة، فإن كلا من التصميمين (a / V^2) ، (b) في معادلة فان درفال يمكن إهماله لصغره، بالمقارنة بالحدين V, P وتختصر معادلة فان درفال الى العلاقة $PV = RT$ الخاصة بالغاز المثالي . وبالمثل ، فإنه عندما تكون درجة الحرارة عالية جداً ، فإن V تصبح كبيرة جداً (حيث أن الحجم α مع درجة الحرارة) ، كما أن P سوف تكون صغيرة جداً، ومرة ثانية نحصل على العلاقة $PV = RT$. وبذلك ، فإنه عند ضغوط منخفضة، ودرجات حرارة عالية، نجد أن جميع الغازات الحقيقية تطيع قوانين الغاز المثالي .

(iv) السلوك الإستثنائي للهيدروجين والغازات النادرة . حيث أن قوى التجاذب المتبادل بين جزيئات هذه الغازات صغيرة جداً، فقد تبين أن قيم (a) لهذه الغازات صغيرة جداً . وبذلك ، فإن الحد (a / V^2) الذى يكون تأثيره هو الغالب عند ضغط منخفض، يكون صغيراً بحيث يمكن إهماله. ولكن يكون تأثير المقدار (b) والذى يعبر عن حجم الجزيئات ، هو الغالب ، حتى عند ضغوط مختلفة ، وبذلك تختصر معادلة فان درفال إلى الصورة:

$P(V - b) = RT$ أو $PV = RT + Pb$. وبعبارة أخرى ، يكون حاصل ضرب PV بالنسبة لبعض الغازات مثل He ، H_2 ، دائما أعلى من المقدار RT بكمية تساوى Pb . وهذا يفسر السبب فى أن حاصل ضرب PV بالنسبة لغاز الهيدروجين (شكل ٢١). والهيليوم وكذلك الميثان (شكل ٢٢) تبدأ فى الزيادة الحادة بزيادة الضغط.

وهكذا نجد أن المقدارين $\left(\frac{a}{V}\right)$ ، (Pb) يؤثران فى إتجاهين متضادين . فبينما نجد أن المقدار $\left(\frac{a}{V}\right)$ يكون أكثر أهمية عند الضغوط المنخفضة، فإننا نجد أن المقدار (Pb) هو الأكثر أهمية عند الضغوط العاليه. وعند ضغوط فيما بين هاتين الحالتين سوف يتزن أحد هذين العاملين ، مع الآخر وحينئذ تتحرك نقطة النهاية الصفرى على المنحنى (شكل ٢٢ ، ٢٣) إلى أعلى ، متجهة نحو اليسار بإرتفاع درجة الحرارة ، حتى تقع على

خط الغاز المثالي عند درجة حرارة بويل.

وقد وجد عند درجة حرارة أقل من 172.8°C - أن منحنى Z-p لغاز الهيدروجين (وأقل من 200K للميثان) سوف يظهر فيه إنحناء بسيط بزيادة الضغط، وعند 164°C - (درجة حرارة بويل) (500K للميثان) يختفى إنحناء المنحنى، ويبدأ الهيدروجين (أو الميثان) في السلوك مسلكاً أكثر من مثالي.

وقد أُعتبرت الجزيئات أنها عبارة عن كرات (spheres). والتي عندما تكون مترابطة إلى أقصى حد للإلتصاق، حيث تشغل (74%) من الحجم متاح. وإذا كانت (M) هي الوزن الجزيئي، (N) عدد أفوجادرو، (D) هي الكثافة، فإن حجم الجزيء الواحد (molecular volume V_m) يصبح

$$V_m = \frac{\pi}{6} d^3 = 0.74 \frac{M}{ND}$$

وقيمة (b) للجزيء الواحد (الحجم غير المخترق excluded volume) $4NV_m$

معادلات أخرى للحالة : Other equations of state

بالرغم من أن معادلة فان درفال تعبر عن سلوك الغازات الحقيقية بطريقة كيفية كافية إلى حد ما، إلا أنها في أحسن الأحوال، تعتبر الأفضل كعلاقة تقريبية. ولهذا السبب قام كثير من الباحثين الآخرين بمحاولات إما لتحويل معادلة فان درفال، أو للتعبير عن علاقات P-V-T للغازات، أكثر ملاءمة. وبعض تلك المحاولات تجريبية، والبعض الآخر مبني على أسس نظرية. والمعادلة الأكثر شيوعاً هي معادلة كاميرلنج أونز (Cammerlingh Onnes)، والتي تعرف بمعادلة القوى للحالة (virial equation of state) يمكن استخدام هذه المعادلة في شرح النتائج التجريبية بدقة كافية، وصيغة هذه المعادلة هي

$$PV_m = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

حيث P - الضغط، V_m - الحجم المولاري. وتعرف المعاملات A, B, C, D الخ على الترتيب بمعاملات القوى (Virial coefficients) الأولى، والثانية، والثالثة، والرابعة ... الخ.

وعندما يكون الضغط منخفضاً جداً، يستعمل المعامل الأول فقط (A)، والذي يساوي (RT)، وتهمل المعاملات الباقية. وعندما يكون الضغط عالياً، تصبح المعاملات الأخرى ذات أهمية، وتؤخذ في الإعتبار. وبالرغم من أن هذه المعاملات ثابتة للغاز عند درجة

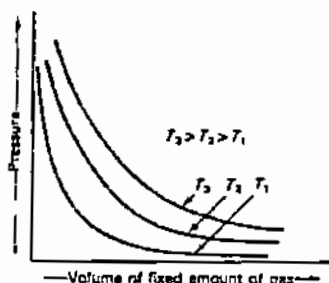
حرارة معينة، إلا أنها تتغير بتغير درجات الحرارة. وبالرغم من أن هذه العلاقة مجهددة في إستعمالها، إلا أن إحدى معيذاتها أنه مجرد أن أمكن تحديد معاملات القوي فإنه يمكن التنبؤ بسلوك أى غاز حقيقي،.

إسالة الغازات والظواهر العرجة

Liquefaction of gases, and the critical phenomena

تتنبأ معادلة الغاز المثالى ($PV = nRT$) بعلاقات ضغط / حجم عند درجة حرارة ثابتة، الموضحة بالشكل (٢٧) ، وهى تمثل مجموعة من المنحنيات كل منها على شكل قطع قائم، تعرف بأيزوثيرمالات الغاز المثالى .

وكان أندروز (Andrews) هو أول من درس



أيزوثيرمات الغاز الحقيقى بعنايه مستخدما غاز ثانى أكسيد الكربون. واكد طبيعة القطع الزائد للمنحنيات عند درجات حرارة عالية، ولكن عند درجات حرارة منخفضة نسبيا، لاحظ حيودا عن الأشكال المتوقعه كما هو موضح بالشكل (٢٨) بالنسبة لثانى أكسيد الكربون حيث درس

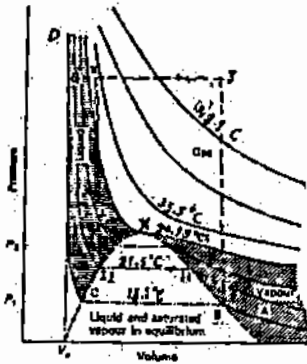
العلاقة بين الضغط، والحجم عند درجات حرارة ثابتة،

وأوجد الأيزوثيرمات المختلفة عند درجات حرارة متغيرة.

فعند (48.1°C) يكون الأيزوثيرمال الناتج، على شكل قطع زائد، مرادفاً تقريباََ لذلك الناتج بالنسبة لغاز مثالى. وعندما تنخفض درجة الحرارة إلى (35.5°C) تحصل على نفس النتيجة، مع ملاحظة حيود (أو تشوه) فى المنحنى عن الشكل الصحيح لأيزوثيرمال الغاز المثالى . وعند (30.98°C) يكون منحنى ضغط - حجم، هو أوطى أيزوثيرمال متواصل . ولكنه يوضح حيوداً ملحوظاً عن السلوك المثالى . إذ يبقى هذا المنحنى أفقياً لفترة قصيرة، ولكن عند النقطة (x) ، يلاحظ نقص كبير فى الحجم ، عند تغير بسيط فى الضغط .

وعندها أيضا، لاحظ وجود سائل لأول مرة. ويتوالى خفض درجات الحرارة ، تصبح المنحنيات غير متواصلة ، ويبقى الجزء الأفقى منها، أطول وأكثر وضوحاً ، كما يزداد مدى

عدم التواصل مع توالى النقص فى درجة الحرارة ، كما توضحه المساحة المحصورة داخل الخط المتقطع . وبالنسبة للأيزوثيرمال عند 13.1°C (ABCD) ،



شكل (٢٨) أيزوثيرمات ثانى أكسيد الكربون

يمثل الجزء (AB) إنضغاط غاز CO_2 ، الذى ينقص حجمه، كلما إزداد ضغطه، طبقاً لقانون بويل تقريبا . وعند النقطة (B)، يبدأ الغاز فى التحول الى سائل، ويبقى المنحنى (BC) افقيا، موضحا بذلك نقص كبير فى الحجم، عند ضغط ثابت تقريبا، حيث يتكون سائل ذى كثافة أعلى. وعند النقطة (C) يكون التحول إلى سائل قد اكتمل. وينتج عن زيادة أكبر ما يمكن فى الضغط من (C) إلى (D) نقص ضئيل فى الحجم، حتى يصل إلى الحجم V_0 ، وهو أصغر حجم يمكن أن تشغله جزيئات تلك المادة عندما تصبح نظريا فى حالة تلامس مع بعضها . ومن المعروف أنه لا يمكن ضغط السوائل بسهولة بالمقارنة بالغازات و بذلك فإن المنطقة (CD) من المنحنى تكون رأسية تقريبا . وإذا أمدت الأيزوثيرمالات

الرأسية نحو ضغوط أعلى، فإنها تعيل نحو النقطة (D) على محور الحجم .

ويجب الإشارة إلى أنه على طول (AB) ، توجد حالة غازية فقط، وعلى طول (CD) توجد حالة سائلة فقط ، بينما توجد الحالتان الغازية، والسائلة، معا على طول (BC) على هيئة خليط متزن من السائل، وبخاره المشيع . وعند درجة حرارة أعلى وتكون (21.5°C) ، نجد أن الغاز يسلك كيقيا نفس السلوك، ماعدا أن الجزء الأفقى من المنحنى ، الذى تحدث السيولة على إمتداده، يكون أقصر، كما يحدث التحول الى الحالة السائلة عند ضغط أعلى . ويكتمل التحول إلى سائل عند النقطة (I) . ويكون حجم السائل الناتج عندها أكبر من ذلك الذى نتج عند النقطة C (درجة حرارة أقل).

وإذا رفعت درجة الحرارة إلى أعلى من ذلك فإن الجزء الأفقى سوف يصبح أصغر

فأصفر، بحيث ينكمش إلى النقطة (x) عند درجة حرارة (30.98°C) ، وتحدد تلك الدرجة أعلى درجة حرارة ، يمكن أن يحدث عندها أى إسالة للغاز . وتعرف هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة T_c (critical temperature) للغاز . وعند درجات حرارة أعلى من تلك الدرجة ، سوف لا يظهر أى جزء أفقى فى المنحنى، ويقترب الايزوثيرمال أكثر، فأكثر من السلوك المثالى. أى أن الغاز لا يمكن أن يوجد على هيئة سائل مهما كانت قيمة الضغط الواقع على الغاز عند درجات حرارة أعلى من (30.98°C) . والحجم الذى يشغله واحد مول من الغاز عند درجة الحرارة الحرجة يعرف بالحجم الحرج (critical volume) . ويعرف الضغط الواقع على الغاز عند درجة حرارته الحرجة ، بالضغط الحرج (critical pressure) . وتعرف هذه الثلاث بالثوابت الحرجة للغاز (critical constants) . ومن الجدير بالذكر أن الظاهرة الحرجة انعكاسية (reversible) .

ويتضح من هذه الإعتبارات أنه داخل مساحة الشكل الهرمى الناتج من توصيل نهايات الأجزاء الأفقية من الأيزوثيرمالات مع النقطة (x) ، يوجد كل من الحالة السائلة، والحالة الغازية لثانى أكسيد الكربون فى حالة إتزان مع بعضهما . وأنه عند الخط (CB) ، والخط (IH) تكون قيمتا الضغط P_1 ، P_2 ممثلين للضغط البخارى المشبع لسائل ثانى أكسيد الكربون عند درجتى حرارة (13.1°C) ، (21.5°C) على الترتيب . ومن الواضح أن البخار المشبع لا يطبع قوانين الغازات، ولكن يزداد ضغط البخار المشبع بإرتفاع درجة الحرارة . وفى المساحة الموجودة على يسار الشكل الهرمى يوجد سائل فقط، أما فى تلك الموجودة على يمينه فإنه يوجد ثانى أكسيد الكربون فى الحالة الغازية . وبالنسبة لثانى أكسيد الكربون ($T_c = 30.98^{\circ}\text{C}$) ، ($P_c = 73 \text{ atm}$) ، ($V_c = 94.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) . ومدى درجات الحرارة الحرجة للمواد كبير للغاية ، فبعض المواد لها درجات حرارة حرجة أعلى من درجة حرارة الغرفة (أى أعلى من 290K) .

وتلك المواد مثل ($T_c = 417.2\text{K}$) Cl_2 ، ($T_c = 405.5\text{K}$) NH_3 ، ($T_c = 304.2\text{K}$) CO_2 ، يمكن إسالتها عند درجة حرارة الغرفة وذلك ببساطة عند تطبيق ضغط كاف . وبعض الغازات الأخرى مثل ($T_c = 5.21\text{K}$) He يجب تبريدها عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الغرفة ، أو بواسطة التمدد السريع للغاز ، أو بالجمع بين الطريقتين .

ومن الجدير بالذكر أنه عند النقطة x (النقطة الحرجة critical point) يستحيل التمييز بين غاز ثانى أكسيد الكربون، والسائل الناتج، حيث أن ثانى أكسيد الكربون يوجد

في الحالة الحرجة (critical state) .

ومن الممكن الحصول على أيزوثيرمات مشابهة لغازات أخرى، ويكون لها قيم

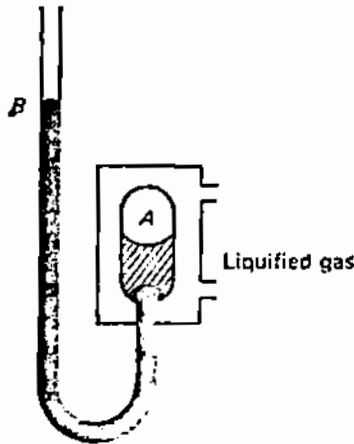
T_c , P_c مميزة لها .

وإن حقيقة أن جميع الغازات الحقيقية لها درجات حرارة حرجة، تعتبر نتيجة مباشرة للتجانبات بين جزيئات المادة ، وبذلك فإنه لا يمكن أن يكون للغاز المثالي درجة حرارة حرجة . ويلغى التوازن بين النظرية الحركية لجزيئات الغاز، وطاقة وضعها التي تميل إلى جلب الجزيئات معا في تجمع، فإنه من الواضح أنه إذا كانت الطاقة الحرارية (thermal energy) عالية لدرجة كافية، فإن الجزيئات سوف تهرب دائماً من جيرانها مهما كان الضغط الواقع عليها ، لإجبارها على التواجد في تقارب ملاصق لبعضها البعض . وعند درجة حرارة أعلى من الحرجة، تكون الطاقة الحرارية عالية لدرجة تكفى لجعل الجزيئات بعيدة عن بعضها البعض .

تحديد الثوابت الحرجة عملياً ،

يعتمد تحديد الثوابت الحرجة لغاز على حقيقة أنه عند درجة الحرارة الحرجة ،

تصبح كثافتا السائل، والبخار متماثلتين، وسوف يختفى السطح الفاصل بينهما (المقعر ، أو المحذب (meniscus) . حيث توضع المادة تحت الإختبار في أنبوية زجاجية ملحومة قوية التحمل (A) بالشكل (٢٩) ، ومتصلة بما نومتر زئبقي (B) . ويمكن أن تبرد الأنبوية (A)



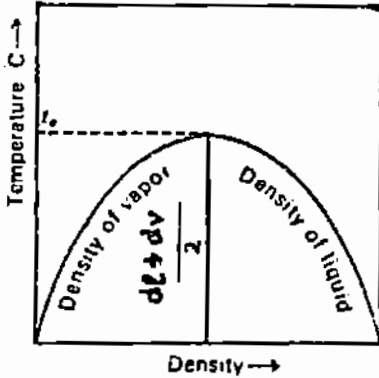
شكل (٢٩)

تحديد الثوابت الحرجة .

عند الضرورة ، بحيث يصبح سطح الإنفصال بين الغاز، والسائل واضحاً . ثم بعد ذلك تسخن بالتدريج بواسطة حمام مناسب ، حتى يحدث مجرد إختفاء الحد الفاصل بين الغاز والسائل . وعندئذ تكون المادة قد وصلت إلى درجة الحرارة الحرجة . ويمكن تحديد الضغط الحرج من قياس فرق سطحى الزئبق فى المانومتر، وإضافته جبرياً للضغط الجوى . كما تعين قيمة الحجم الحرج، بإستخدام قاعدة كايليتيت ، وماثياس (Cailletet and Mathias) . وتنص هذه القاعدة

على أنه عندما تخطط علاقة بيانية بين القيم المتوسطة لمجموع كثافتى السائل، والبخار المشبع لأي مادة، مقابل درجة الحرارة ، فإن المخطط الناتج يكون عبارة عن خط مستقيم (الشكل ٢٠) وتعرف كثافة كل من السائل (d_l) ، والبخار المشبع (d_v) المتزن معه بالكثافات عند نفس الضغط (orthobaric densities) . وطبقاً لقانون كايليتيت، وماتياس، فإن معادلة الخط هي

$$t = A + B \left(\frac{d_l + d_v}{2} \right)$$



شكل (٢٠)

التغير الخطي للكثافة المتوسطة لمادة
بتغير درجة الحرارة .

حيث A, B - ثابتان، يمكن تقييمهما

من المخطط ، t - درجة الحرارة

وعند درجة الحرارة الحرجة يكون :

$$d_l = d_v = d_c$$

حيث d_c - هي الكثافة الحرجة .

وبالتعمويض في معادلة كايليتيت،

وماتياس، نحصل على الصيغة التالية:

$$t_c = A + B d_c$$

ويمعرفة t_c ، يمكن حساب قيمة d_c ، ومنها يمكن حساب V_c .

إستمروية الحالة Continuity of state :

رأينا في الشكل (٢٨) أنه ، داخل الشكل الهرمي، يوجد كل من الغاز، والسائل معا في حالة إتزان، أما خارج الشكل الهرمي، فإنه إما أن توجد فقط الحالة السائلة، أو الحالة الغازية. وفي الواقع، لا يوجد حد فاصل بين الحالة السائلة، والحالة الغازية، ولكن ما يحدث هو تحول تدريجي من الحالة السائلة، الى الغازية، أو العكس، نون أن يحدث تغير مفاجيء في الحالة. وتعرف حقيقة أنه لا يمكن دائما التمييز بين الغاز، والسائل. بمبدأ استمرارية الحالة.

ونرى من الشكل (٢٨) مثلاً، أن النقطتين (F) ، (G) تقعان عن نفس الأيزوثيرم، عند نفس درجة الحرارة (21.5°C) وعند النقطة (F) يوجد غاز فقط، بينما تمثل النقطة G السائل فقط، والذي نتج عن ضغط الغاز أيزوثيرماليا. ويمكن لهذا التحول من غاز إلى سائل

عند درجة حرارة ثابتة، أن يجرى بطريقة أخرى، لا يحدث فيها عدم إستمرارية حادة، وذلك كما يلي :

نفترض أننا قمنا بزيادة ضغط الغاز عند حجم ثابت من النقطة (F)، الى النقطة (J) وذلك برفع درجة الحرارة، وبعد الوصول إلى النقطة (J) ينقص الحجم، عند ضغط ثابت ، على طول الخط (JKG) وذلك بخفض درجة الحرارة. وبعد الوصول إلى النقطة (K) يبقى على الحجم ثابتا، وتخفض درجة الحرارة مرة ثانية . وسوف ينتج عن ذلك نقص في الضغط حتى نصل إلى النقطة (L). ونرى من هذه المتتالية من التغيرات، أن (CO₂) فى الحالة الغازية، يمكنه أن يتحول إلى سائل، دون أن يحدث تغير فجائى فى الحالة. وليس من الممكن دائما أن نميز الغاز من السائل، حيث يحدث التحول من الحالة الغازية، إلى الحالة السائلة (أو العكس) بطريقة متواصلة، إذ أن الحالات فى منطقة النقطة (L) يمكن إعتبارها حالات سائلة، أو حالات غازية مضغوطة ضغطا عالياً، إعتقاداً على الظروف المتاحة.

ومن الممكن أن نميز بين الغاز والسائل فى حدود مساحة الشكل الهرمى فقط، حيث يكون كل منهما موجوداً مع الآخر فى حالة إتزان، وأنه يوجد سطح فاصل بينهما. ولا يمكن أن يحدث تمييز أساسى بين الغاز، والسائل، عند عدم وجود هذا السطح الفاصل.

معادلة فان درفال، والظاهرة الحرجة

Van der Waals equation, and the critical phenomenon

تعتبر العلاقة التالية عن محاولة فان درفال بالنسبة لواحد مول من غاز

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (i)$$

وعند فك الأقواس وإعادة الترتيب بالنسبة لقوى تنازلية للمقدار (V) ، نجد أن :

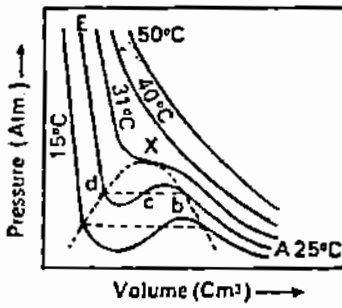
$$PV^3 - V^2(RT + Pb) + aV - ab = 0.0 \quad (ii)$$

وبقسمة المعادلة على (P) نجد أن

$$V^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{P}\right) + V\left(\frac{a}{P}\right) - \frac{ab}{P} = 0 \quad (iii)$$

وهذه معادلة تكعيبية بالنسبة للمقدار (V) ، والتي عند حلها بإستخدام قيم معلومة

للمقدارين (P)، (T) ، سوف تنتج إما ثلاث قيم للمقدار (V) ، أو قيمة حقيقية، وقيمتان



شكل (٣١)

أثيرثيرمات (CO₂) طبقاً لمعادلة فان درفال

تخليطتان.

وبالتعويض بالقيم العملية للثابتين (a), (b), في العلاقة (iii) ، عند درجة حرارة معلومة، وقيم مختلفة للمقدار (P) ، فإنه يمكن حساب قيم (V) ، وعند رسم علاقة بيانية بين قيم (V) المحسوبة مقابل (P) عند درجة حرارة ثابتة، فإننا نحصل على أيزوثيرمات كما هو موضح بالشكل (٣١).

ويمكن أن نرى من المخطط أن الأيزوثيرمات عند (31 °C) أى (T_c) ، وما فوقها - هي من نفس الطراز الموضح في شكل (٢٨) بالضبط ولكنها تختلف عنها عند درجات حرارة أدنى من (31 °C) .

ففي كل من الأيزوثيرمات الأدنى من الأيزوثيرم الحرج، نجد أن الجزء الأفقى قد زال، وحل محله جزء شبيه بالموجة (على شكل حرف S) . ولنعتبر مثلاً الأيزوثيرم عند 25°C (AbcdE) ، وكما هو متوقع من معادلة فان درفال، نجد أنه يشتمل على ثلاث قيم المقدار (V) ، والتي تترادف النقاط b ، c ، d عند نفس قيمة الضغط .

وكما ارتفعت درجة الحرارة، فإن الجزء الشبيه بالموجة يصبح أصغر، فأصغر، وعند ضغط معين تقترب قيم (V) الثلاث الممكنة من بعضها أكثر، فأكثر. وعند درجة الحرارة الحرجة، سوف تصبح قيم (V) الثلاث متماثلة . وعند درجات حرارة أعلى من الحرجة، فإن كل أيزوثيرم عند قيمة معلومة من (P) ، يعطى قيمة حقيقية للمقدار (V) ، وقيمتين تخيليتين.

وقد وجد أنه يمكن تحقيق الجزئين (bc) ، (cd) للمنحنى (AbcdE) عند ظروف غير مستقره. وعند النقطة الحرجة (x) ، فإن قيم (V) الثلاث : لا تكون فقط حقيقية، وموجبة، ولكنها أيضاً متماثلة، وتساوى الحجم الحرج. ورياضياً يكون لدينا

$$(V - V_c)^3 = 0.0 \quad (iv)$$

وبفك هذه العلاقة نجد أن

$$V^3 - (3V_c)V^2 + (3V_c^2)V - V_c^3 = 0 \quad (v)$$

وبالتعويض في العلاقة (iii) بالمقادير (P_c) ، (T_c) بدلا من P ، T على الترتيب نجد

أن

$$V^3 - V^2 \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) + V \left(\frac{a}{P_c} \right) - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad (\text{vi})$$

وعلى أساس المناقشات الموضحة أعلاه ، فإن المعادلتين (v) ، (vi) تكونان متعاطلتين ،
وإن المعاملات ذات الحدود المتعاطلة يجب أن يكون متساوية . وبمساواة المعاملات المتعاطلة في
قوى المقدار (V) في المعادلتين (v) ، (vi) نجد أن

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad ; \quad (\text{vii})$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad ; \quad (\text{viii})$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad (\text{ix})$$

ويقسمة المعادلة (ix) على المعادلة (viii) ، نجد أن

$$V_c = 3b \quad (\text{x})$$

وبالتعويض عن (V_c) في المعادلة (viii) نجد أن :

$$3(9b^2) = \frac{a}{P_c} \quad ; \quad \text{or} \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (\text{xi})$$

وبالتعويض عن قيمتي P_c ، V_c من المعادلتين (x) ، (xi) في المعادلة (vii)

نجد أن :

$$3 \times 3b = b + \frac{RT_c}{a} \times 27b^2$$

$$\text{or} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (\text{xii})$$

ومن المعادلة (xi) يكون

$$a = P_c \times 27b^2$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في المعادلة (xii) نجد أن :

$$T_c = \frac{8 \times P_c \times 27b^2}{27Rb}$$

$$\text{or} \quad b = \frac{R T_c}{8 P_c} \quad (\text{xiii})$$

وبالتعويض عن قيمة (b) من المعادلة (xiii) في المعادلة (xii) نجد أن :

$$T_c = \frac{8a \times 8P_c}{27R \times RT_c}$$

$$\text{or} \quad a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (\text{xiv})$$

وبالإستعانة بالمعادلتين (xiii) ، (xiv) ، ومن معرفة قيم T_c ، P_c وبإستخدام القيم المرادفة للمقدار (R) ، فإنه يمكن بسهولة حساب الثوابت الحرجة. وقد أوضحت النتائج المحسوبة عند مقارنتها بالنتائج العملية لقيم (a) ، (b) ، أنها متماثلتان قرب النقطة الحرجة، ولكنهما تختلفان عند الإبتعاد عن النقطة بالحرجة.

وبالتعويض عن قيمة (b) من العلاقة (xiii) في العلاقة (vii) نجد أن :

$$3V_c = \frac{RT_c}{8P_c} + \frac{RT_c}{P_c} = \frac{9RT_c}{8P_c}$$

$$\therefore \frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} = 2.67 \quad (\text{xv})$$

وتوضح العلاقة (xv) أنه إذا كانت معادلة فان درفال سارية المفعول ، قرب النقطة الحرجة ، لوجب أن تكون قيم $\frac{RT_c}{P_c V_c}$ المحسوبة بالنسبة للغازات المتعددة ، مساوية للمقدار (2.67) . ولكن وجد بصفه عامة أن تلك القيم أكبر بكثير من (2.67) ، وأنها تكون مختلفة بالنسبة للغازات المتعددة، ويعزى ذلك الى حقيقة أن حد التصحيح $\frac{a}{V^2}$ بالنسبة للقوى بين الجزيئية، في معادلة فان درفال ، لاتعبر عن القوى الحقيقية المتبادلة بين الجزيئية، عندما تكون الجزيئات ملاصقة جداً لبعضها البعض قرب النقطة الحرجة.

مثال ، إحسب قيم T_c ، P_c ، V_c بالنسبة لغاز ثنائي أكسيد الكربون، علماً

بأن قيم ثابت فان درفال بالنسبة لغاز (CO₂) هي :

$$(a = 3.60 \text{ l}^2 \text{ atm mole}^{-2}, \text{ and } b = 4.28 \times 10^{-2} \text{ l. mole}^{-1})$$

$$V_c = 3b \quad \text{الحل}$$

$$= 3 \times 4.28 \times 10^{-2} \text{ l. mole}^{-1}$$

$$= 1.28 \times 10^{-1} \text{ l. mole}^{-1}$$

$$P_c = \frac{a}{3V_c^2}$$

$$= \frac{3.6 \text{ l}^2 \text{ atm mole}^{-2}}{3 \times (1.28 \times 10^{-1} \text{ l mole}^{-1})^2}$$

$$= 7.32 \text{ atm.}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$= \frac{8(3.60) \text{ l}^2 \text{ atm mole}^{-2}}{27(0.082 \text{ l atm deg}^{-1} \text{ mole}^{-1})(4.28 \times 10^{-2} \text{ l mole}^{-1})}$$

$$= 304 \text{ K}$$

: The law of corresponding states **قانون الحالات المتواقة**

أوضح فان درفال (1881) أنه إذا عبر في معادلته عن ضغط الغاز، وحجمه، ودرجة حرارته على هيئة كسور (fractions) من الضغط الحرج، والحجم الحرج، ودرجة الحرارة الحرجة، فإنه سوف يمكن الحصول على تعميم هام يعرف بقانون الحالات المتماثلة، ولنعتبر أن

$$\pi = \frac{P}{P_c} \quad \text{or} \quad P = \pi P_c$$

$$\phi = \frac{V}{V_c} \quad \text{or} \quad V = \phi V_c$$

and

$$\theta = \frac{T}{T_c} \quad \text{or} \quad T = \theta T_c$$

حيث تعرف π , ϕ , θ بالضغط المختزل، والحجم المختزل، ودرجة الحرارة

المختزلة، على الترتيب. وبالتعويض عن قيم T, V, P في معادلة فان درفال ، نجد أن

$$\left(\pi P_c + \frac{a}{\phi^2 V_c^2} \right) (\phi V_c - b) = R \theta T \quad (\text{xvi})$$

وحيث أن

$$P_c = \frac{a}{27 b^2} , \quad V_c = 3 b , \quad T_c = \frac{8 a}{27 R b}$$

فإن المعادلة (xvi) ، تأخذ الصورة التالية

$$\left(\pi \frac{a}{27 b^2} + \frac{a}{9 \phi^2 b^2} \right) (3 \phi b - b) = R \theta \frac{8 a}{27 R b}$$

$$\text{or} \quad \frac{a}{27 b^2} \left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) b (3 \phi - 1) = \frac{a}{27 b} \cdot 8 \theta$$

$$\text{or} \quad \left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3 \phi - 1) = 8 \theta \quad (\text{xvii})$$

وتعرف العلاقة (xvii) بمعادلة الحالة المختزلة لفان درفال. ولا تشمل هذه العلاقة على إسهام أى من (R) أو ثوابت فان درفال (a) ، (b) والتي تميز الغاز المدروس. وبذلك، تعتبر هذه المعادلة عامة بصفة تامه، ويمكن تطبيقها على جميع السوائل، والغازات. ويتضح من المعادلة (xvii) أنه عندما يكون لمادتين أو أكثر نفس درجة الحرارة المختزلة (reduced temperature) والضغط المختزل (reduced pressure) ، فإنها سوف يكون لها نفس قيمة الحجم المختزل (reduced volume) وبذلك يقال لمثل هاتين المادتين ، أو أكثر عند تلك الظروف ، بأنها توجد فى حالات متوافقة ، ويعرف ذلك التعميم بقانون الحالات المتوافقة.

ويعتبر قانون الحالات المتوافقة صحيحا إذا أخذنا التقريب بعين الإعتبار، وأنه غير سارى المفعول بدقة. ويتضح ذلك بسهولة من رسم المخططات، بمعرفة الضغط المختزل والحجم المختزل لمواد مختلفة، عند نفس درجات الحرارة المختزلة، وقد وجد أن المنحنيات الناتجة لانتطبيق على بعضها البعض.

مثال (١٦) : إحسب قيمة ضغط واحد مول من CO_2 عند 40°C وحجم 0.1071 ، وكانت $P_c = 73 \text{ atm}$ (أ) بإستخدام قانون الحالات المتوافقة (ب) بإستخدام قانون الغاز المثالي.

$$\pi = \frac{8\theta}{3\phi - 1} - \frac{3}{\phi^2} \quad (\text{أ}) \quad \text{العل}$$

حيث

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{P}{P_c} ; \theta = \frac{T}{T_c} , \text{ and } \phi = \frac{V}{V_c} \\ \pi &= \frac{8T/T_c}{(3V/V_c) - 1} - \frac{3}{(V/V_c)^2} \\ &= \frac{8}{3(0.107)/0.0957} - 1 \times \frac{313.2}{304.2} - \frac{3}{(0.107/0.0957)^2} \\ &= \frac{8}{3 \times 1.118 - 1} \times 1.03 - \frac{3}{(1.1)^2} \\ &= \frac{8}{2.35} \times 1.03 - \frac{3}{1.21} = 3.51 - 2.40 = 1.11 \end{aligned}$$

$$P = \pi P_c = 73.0 \times 1.11 = 81 \text{ atm.}$$

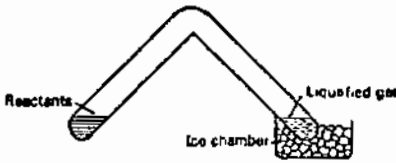
$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{V} \quad (\text{ب}) \\ &= \frac{0.0821 \text{ l. atm deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \times 313.2}{0.107 \text{ l mole}^{-1}} \\ &= 240 \text{ atm.} \end{aligned}$$

Liquefaction of gases **إسالة الغازات**

تختلف السوائل عن الغازات في تعبير القوى المتبادله بين الجزيئات، ومتوسط المر الحر للجسيمات المكونة. فبينما تكون القوى المتبادله بين الجزيئات ضعيفة جداً في الغازات، وأن جزيئات الغاز لها حرية الوجود منفردة، وبالتالي تكون في حركة سريعة متواصلة، في جميع الإتجاهات الممكنة، فإن السوائل تتميز بقوى تلاصق قوية، وهذه القوى لا تسمح للجزيئات بأن يكون لها حركة إنتقالية بنفس الحرية الموجودة في الحالة الغازية. وبذلك فإن

جزيئات السائل محبودة الحركة، وأن متوسط المر الحر لها أقصر بكثير منه في الحالة الغازية.

ويمكن تحويل كل غاز الى الحالة السائلة، وذلك بإنقاص درجة الحرارة (التي تقلل طاقة حركة جزيئاته) ، وزيادة الضغط (الذي يجلب الجزيئات في تلاصق مع بعضها البعض) ولكن يكون تأثير درجة الحرارة هو السائد إلى حد كبير بالمقارنة بتأثير الضغط، وذلك لأننا سبق أن رأينا لكل غاز درجة حرارة حرجة ، لا يمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة أعلى منها مهما كانت قيمة الضغط الواقع عليه.



وكان فاراداي (١٨٢٣) هو أول من حاول الربط بين التبريد، والضغط لإسالة الغازات المختلفة. وقد استخدم إنبوبة على شكل حرف (V) (شكل ٢٢) ، وضع في أحد طرفيها المادة التي تولد الغاز المدروس، ووضع الطرف الآخر مغموساً في وعاء به ثلج ، أو مخلوط مبرد ، وفي هذا الطرف الثاني تمت إسالة الغاز تحت تأثير ضغطه الذاتي . ويتطابق هذه التجربة أمكن فاراداي

شكل (٢٢) جهاز فاراداي لإسالة الغازات

إسالة كثير من الغازات مثل NH_3 , HCl , CO_2 , H_2S , SO_2 , Cl_2 ، الخ، ولكنه فشل في إسالة بعض الغازات الأخرى مثل H_2 , N_2 , O_2 بالرغم من أنه أثر عليها بضغط عالية جدا (حتى 3000 atm) ، وأطلق على هذه الغازات لقب غازات دائمة (permanent gases) .

وقد فسر أندروز السبب في الفشل في إسالة ما يعرف بالغازات الدائمة، عندما إكتشف الظاهرة الحرجة، وأنه لا بد من تبريد الغاز إلى ما دون درجة حرارته الحرجة قبل إسالته. وأن فاراداي فشل في إسالته لأن درجة حرارتها الحرجة منخفضة جدا، وأنه يلزمها تبريد حاد، وضغط عالي الى حد بعيد.

ولقد نجح بكتيت (Pictet 1877) في إسالة الأكسجين، والهيدروجين لأول مرة، وأوضح أنهما لم يعدا دائمين . وقد طبق مبدأ الشلالات ، أو متوالية من التبريد ، والتي فيها ثم تبريد الغازات ذات درجات الحرارة المنخفضة لدرجة كافية ، وذلك بتبخير غاز مسال . فمثلا عند تبخير ثاني أكسيد الكبريت السائل ، يمكن التوصل إلى درجة حرارة

(-56°C) والتي تكفى لاسالة ثانى أكسيد الكربون . وبالمثل يؤدي تبخير ثانى أكسيد الكربون ، إلى خفض درجة الحرارة إلى (-130°C) والتي تكفى لإسالة الأوكسجين المضغوط، وبإستخدام طريقة الشلالات (إعادة الضغط والتبريد) فإن أدنى درجة حرارة أمكنه التوصل إليها كانت (-218°C) وذلك بتبخير الأوكسجين السائل . ولكن هذه الدرجة أعلى بكثير من درجة الحرارة الحرجة للنيون ($T_c = -228.71^{\circ}\text{C}$) ، والهيدروجين ($T_c = -239.9^{\circ}\text{C}$) و الهيليوم ($T_c = -267.84^{\circ}\text{C}$) .

والتوصل إلى هاتين الدرجتين المنخفضتين، تستخدم الطريقتان التاليتان على نطاق واسع . (١) طريقة ليند، وهامبسون (Lind and Hampson) عام (1895) بتطبيق تأثير

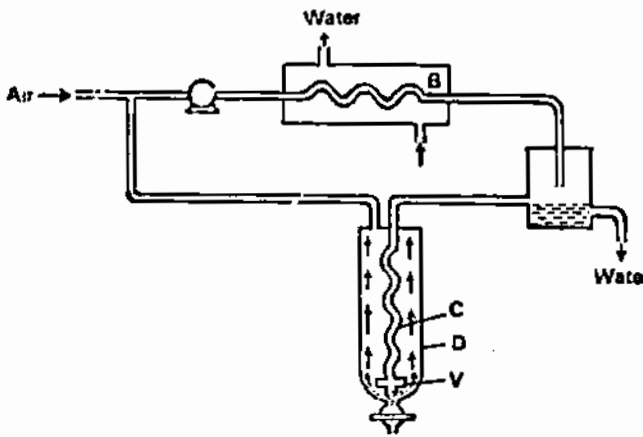
جول - طومسون (Joule-Thomson's effect) ، لإحداث التبريد .

(٢) طريقة كلود، وهيلان (Claude's and Heylan's method) والتي تعتمد على

إحداث التبريد نتيجة لتمدد الأدياباتى (adiabatic expansion) .

طريقة ليند، وهامبسون ، تعتمد طريقة ليند ، وهامبسون على تأثير

جول - طومسون ،



شكل (٢٢) جهاز ليند لإسالة الهواء .

والذى ينص على أنه عندما يسمح لأى غاز موجود تحت ضغط عال بالتمدد فى منطقة ذات ضغط منخفض، فإن درجة حرارته سوف تنخفض، ويبرد الغاز بسبب حقيقة أنه، أثناء التمدد سوف تستغل الطاقة الحركية للغاز المتعدد، فى التغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات حيث أن الغاز يقوم بشغل داخلى، ويوضح الشكل (٢٢) الجهاز الذى إستخدمه

ليند فى إسالة الهواء.

إذ ينقى الهواء المراد تبريده أولاً ، ثم يضغط إلى ضغط حوالى (200 atm) بواسطة جهاز ضغط (compressor). وأثناء الضغط سوف تتولد حرارة ، والتي يتخلص منها بإمرار الغاز خلال أنابيب نحاسية حلزونية مبردة . وأثناء الضغط أيضاً ، فإن أى بخار للماء موجود فى الهواء ، سوف يتكثف، ويزاح كما هو موضح بالشكل (٢٢). ثم يمرر الهواء المجفف خلال أنابيب نحاسية ملفوفة على شكل حلزوني (C) ، ثم يسمح لها بالتمدد الفجائى فى الغرفة (D) ليصل ضغطها إلى حوالى (1atm) ، وذلك بضبط الصمام (V) . ونتيجة للتمدد سوف تهبط درجة حرارة الغاز الى حوالى (78°C -) . ثم يمرر الهواء الذى تم تبريده بهذه الطريقة مرة ثانية فوق الحلزونات النحاسية (C) ، وبهذه الطريقة سوف يؤدي إلى تبريد الغاز الداخلى الى درجة أقل حتى قبيل تمدده. وبعد إتمام الدورة عدة مرات ، فإن درجة حرارة الغاز المتمد سوف تصبح منخفضة للغاية لدرجة أن الهواء السائل سوف يتدفق عبر الصمام (v) . أما الهواء الذى لم يتكثف بعد ، فإنه يعاد مرة ثانية الى جهاز الضغط حيث تكتمل الدورة ككل.

وقد لوحظ أنه بينما بردت معظم الغازات أثناء تمددها ، إلا أن غازى الهيدروجين، والهيليوم قد سخنا. وبالفحص تبين أنه يمكنهما أن يسلكا نفس مسلك الغازات الأخرى إذا كانا قد تم تبريدهما ، قبل التمدد إلى ماون درجتى حرارة تحولهما ، حيث درجة حرارة التحول للهيدروجين = 80°C - ، والهيليوم = 240°C - .

طريقة كلود ، فى هذه الطريقة، يبرد الغاز نتيجة للشغل الذى يعملها الغاز أثناء تمدده الادياباتي (adiabatic expansion) حيث يكون الغاز معزولاً حرارياً. إذ يضغط الغاز إلى حوالى (200 atm) . ثم بعد ذلك يسمح له بالتمدد ضد مكبس يحبسه. وأثناء التمدد ضد المكبس، فإن على الغاز أن يقوم بشغل ميكانيكى (شغل خارجى). ونتيجة لهذا الشغل سوف تزول الطاقة الحركية لجزيئات الغاز، وتنخفض بالتالى درجة حرارته. ثم يقسم الغاز المنبثق إلى تيارين - حيث يسمح لأحدهما بالتمدد ضد المكبس (يعمل شغلاً خارجياً)، ويمرر الآخر خلال جهاز خانق (ضيق جداً) ثم يسمح له بالتمدد حيث تهبط درجة حرارته بتأثير جول - طومسون (يعمل شغلاً داخلياً).

وتعتبر طريقة كلود تطويراً لطريقة ليند، وذلك نتيجة للحقيقة بأنه فى طريقة كلود، لا

يضيع الشغل الناتج عن تمدد الهواء، هباء، بل يستخدم هذا الشغل فى تشغيل الجهاز الضاغط.

وقد أمكن ديباي ، وچياك (Debye and Giaque) عام ١٩٢٧ التوصل إلى تبريد شديد جداً حتى أقل من (1.0K) وذلك بإزالة المغناطيسية أدياباتية (adiabatic demagnetization) من مواد ممغنطة. وقد لوحظ هذا التأثير بأفضل ما يمكن عند درجات حرارة منخفضة ، وباستخدام مواد غير حديدومغناطيسية (not ferromagnetic) . ويستخدم عادة فى هذه الطريقة مواد بارامغناطيسية (paramagnetic) ، مثل كبريتات الجارولينيوم، وفلوريد السيريوم الخ .

إستعمالات الغازات المسالة ، لإسالة الغازات أهمية كبيرة فى كل من الصناعة، والمعامل نظراً للتطبيقات العديدة للغازات المسالة. فباستخدام الغازات المسالة، من الممكن الحصول على تفرغ عالى، ويمكن إستخدام الهواء المسال فى عملية تجفيف الغازات وتنقيتها، ويمكن الحصول على غازات عديدة من الهواء السائل مثل O_2 , Ar , Ne , Kr على نطاق واسع، وذلك بالتقطير التجزيئى للهواء السائل. كما أن الغازات سهلة الإسالة مثل SO_2 , NH_3 ثنائى فلورو - ثنائى كلورو الميثان (فريون) تستخدم فى أغراض التبريد.

ويستخدم خليط الأكسجين السائل مع بودرة الفحم فى صناعة المفرقات. وفى الأيام الأخرىه يستخدم الأكسجين والهيليوم على نطاق واسع فى أغراض اللحام. كما يستخدم الكلور كمزيل للألوان.

أسئلة ، وتمازين

(١) أ- ماذا يعنى بغاز مثالى؟ ناقش الحالات التى فيها يحيد سلوك الغاز الحقيقى عن المثالية، أذكر أسباب تلك الحالات من الحيود.

ب- إشرح كيف أدت النظرية الحركية للغازات الى شرح (i) المعدلات النسبية لإنتشار الغازات (ii) زيادة معدل التفاعل الكيمياى عند درجات حرارة عالية.

ج- إحسب جذر - متوسط - مربع سرعة جزيئات الأكسجين عند 298K .

$$[482 \text{ ms}^{-1}]$$

(٢) أ- فى النظرية الحركية للغازات - ماهى الإفتراضات الأساسية، بالنسبة لإستنباط التعبير $\left(PV = \frac{1}{3} Nm\bar{c}^2 \right)$ لغاز مثالى؟ إستخدم هذا التعبير: (i) إستنباط قانون جراهام للإنتشار.

(ii) لحساب الطاقة الحركية بالنسبة لواحد مول من غاز مثالى بمعرفة ثابت الغاز (R) ودرجة الحرارة (T) .

ب- إرسم المنحنى الذى يوضح توزيع السرعات الجزيئية فى غاز، حدد على المنحنى مواضع السرعة المتوسطة (average speed) ، السرعة الأكثر احتمالاً (most probable speed) ، وجذر - متوسط - مربع السرعة (root mean square velocity) .

ج- إشرح كيف يتغير توزيع السرعات الجزيئية عندما ترتفع درجة الحرارة .

(٣) أ- إشرح كيف أمكن تطوير معادلة الغاز المثالى $(PV = nRT)$ لكى تأخذ فى إعتبارها سلوك الغاز الحقيقى.

ب- كيف يتغير ضغط غاز محصور فى حجم ثابت، عند رفع درجة الحرارة؟ كيف تفسر ذلك السلوك بلغة سلوك جزيئات الغاز؟

ج- إذا كانت الأزمنة التى تستغرقها ثلاثة عناصر غازية للإنتشار تحت نفس الظروف هى

الغاز	O_2	A	E
الزمن / s	28.3	10.0	1.00

إحسب الوزن الجزيئى النسبى للغاز A ، والغاز E .

(٤) أ- من العلاقة $PV = nRT$

(i) إستنبط أى قانونين للغازات منها. (ii) إحسب قيمة R بالوحدات المناسبة.

(iii) لماذا وكيف طور فان درفال هذه المعادلة؟

ب- إشرح قانون جراهام للإنتشار .

ج- إحسب نسبة معدلى إنتشار غازى (CO) ، (CO_2) عند ظروف معاملة

(١ مول من الغاز يشغل 22.4l عند (stp) (1.254)

(٥) إشرح مايلي :

أ - ضغط الغاز ب - التمدد الحرارى عند ضغط ثابت - إستخدام متوسط مربع السرعة \bar{c}^2 فى المعادلة $PV = \frac{1}{3} mn\bar{c}^2$ حيث (n) عدد جزيئات الغاز المثالى ، (m) كتلة الجزيء ، (V) حجم الغاز عند ضغط (P) . ج - نظرية الكم ، والسعات الحرارية المولارية . د - متوسط الممر الحر . ه - قانون دالتون للضغوط الجزئية . و - درجات الطلاقة وأنواعها . ز - قانون التجزئة المتساوية للطاقة . ن - التصادمات بين الجسام فى غاز، والتردد التصادمى .

(٦) أكتب نبذة عن كل مما يلي :

أ - ثابت أفوجادرو . ب - الطاقة الحركية للجسيمات . ج - التصادمات بين الجزيئات . د - السعة الحرارية المولارية، وتغيرها بتغير درجة الحرارة . ه - إشرح طريقة الكثافات المحددة لتعيين الأوزان الجزيئية النسبية . و - أوجد العلاقة $M_r = \frac{mRT}{PV}$. ز - إشرح ماذا تعنى بالأوزان الجزيئية النسبية المتغيره لمادة ما . (٧) إحسب مايلي :

(i) الطاقة الحركية (بالجول) للجزيئات فى واحد مول من غاز مثالى عند (47 °C) . [3991 J]

(ii) جذر متوسط مربع السرعة لجزيئات (HI) عند (47 °C) فى الحالة الغازية (عبر عن الوزن الجزيئى ليوديد الهيدروجين بوحدات SI (أى بالكيلوجرام) . [250 m s⁻¹]

(iii) نسب جذر متوسط مربع سرعتى O₂ ، HI عند (47 °C) . (2 : 1)
(iv) الزمن المتوقع أن يستغرقه حجم معين من (HI) عند (47 °C) للإندفاع (أو الانتشار خلال ثقب ضيق ، إذا إستغرق نفس الحجم من O₂ عند نفس الظروف زمناً قدره (60.0 s).

$$J = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}, 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}, R = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}, I = 127,$$

$$[120 \text{ sec}]$$

$$O = 16, H = 1$$

(٨) أ - وضع أن الضغط الناشئ عن غاز يحتوى (n) جزيء في وحدة الحجم،

كل جزيء كتلته (m) تحده العلاقة $\left(P = \frac{1}{3} mn\bar{c}^2\right)$ حيث

$\bar{c}^2 = \bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2$ - مكونات السرعة الجزيئية في الإتجاهات x, y, z على الترتيب .

ب - إذا كان سرعة r.m.s للأكسجين $(6.82 \times 10^2 \text{ ms}^{-1})$ عند (600K) .

إحسب سرعة r.m.s لغاز الهيدروجين عند (300K) . $[1.93 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}]$

ج - غالباً ماستخدم معادلة فان درفال بالنسبة لواحد مول من غاز

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

حيث a, b - ثوابت - لوصف سلوك غاز حقيقى. فسر وجود الحدود $\frac{a}{V^2}$ ، b

في هذه المعادلة .

د - فسر لماذا تنتشر الغازات المختلفة بمعدلات مختلفة، عند نفس الظروف .

هـ - وضع لماذا يعتبر (b) ، الحجم المشارك ، يساوى أربع مرات الحجم الفعلى

للجزيء.

(٩) أ - إذا كان ثابت فان درفال (b) بالنسبة لغاز O_2 هو $0.0318 \text{ l. mol}^{-1}$. إحسب

قطر ذرة الأكسجين $(2.934 \times 10^{-8} \text{ cm})$.

ب - أكتب نبذة عن تجربة أندروز على الظاهرة الحرجة لثانى أكسيد الكربون،

والإستنتاجات الهامة التى إستتبها.

ج - فاقش الطرق المختلفة التى اتبعت لإنتاج غازات مساله. ماهى أدنى درجة

حرارة أمكن التوصل إليها حتى ذلك الوقت. وكيف أمكن التوصل إليها.

د- على ضوء معادلة فان درفال كيف تفسر حيود الغازات الحقيقية عن السلوك

المثالى، عند ظروف مختلفة.

(١٠) وضع أنه (i) بالنسبة لواحد مول من غاز حقيقى يكون

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} , P_c = \frac{a}{27b^2} , V_c = 3b$$

حيث V_c - الحجم الحرج، P_c - الضغط الحرج، T_c - درجة الحرارة الحرجة.

(ii) معادلة برتيلوت عن الحالة (بالنسبة لواحد مول من غاز)

$$P + \left(\frac{a}{TV^2} \right) (V - b) = RT$$

أكثر فائدة من معادلة فان درفال ، عند ضغوط أقل من 1 atm

(i) قيم a , b , R بمعرفة الثوابت الحرجة (ii) إستنبط معادلة الحالة المختزله

$$\text{وقيمة } (R = 0.08206 \text{ litre atm deg}^{-1} \text{ mole}^{-1})$$

$$[a = 3.606 \text{ I}^2 \cdot \text{atm mole}^{-3} , b = 42.83 \text{ cc mole}^{-1}]$$

(١٢) إحسب قيمتي T_c , P_c لغاز CO_2 , إذا كان ثابتا فان درفال لثاني

أكسيد الكربون هما $1.362 \text{ I}^2 \cdot \text{atm mole}^{-2}$, $3.19 \times 10^{-2} \text{ I} \cdot \text{mole}^{-1}$ وكانت

$$[T_c = -118.7, P_c = 49.7 \text{ atm}] \quad (R = 0.082 \text{ I} \cdot \text{atm deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1})$$

$$(١٣) \text{ إثبت بالنسبة لغاز يطيع معادلة فان درفال أن: } \frac{R T_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} \text{ حيث}$$

R - ثابت الغاز , T_c , P_c , V_c درجة الحرارة الحرجة , والضغط الحرج ,

والحجم الحرج للغاز على الترتيب , إلى أى مدى يطيع الغاز الحقيقي , معادلة فان درفال .

(١٤) ناقش الطرق المتعددة التى إتبعتم للحصول على برودة , ماهى أدنى درجة

حرارة تم الوصول إليها , وكيف ؟

(١٥) أكتب نبذه مختصره عن (أ) قانون الحالات المتوافقة . (ب) إستعرارية

الحالة .

(١٦) إحسب السرعة المتوسطة , أكثر السرعات احتمالا , وجذر متوسط مربع سرعة

جزيئات O_2 عند 25°C . عند أى درجة الحرارة سوف يصبح للهيدروجين نفس قيم تلك السرعات .

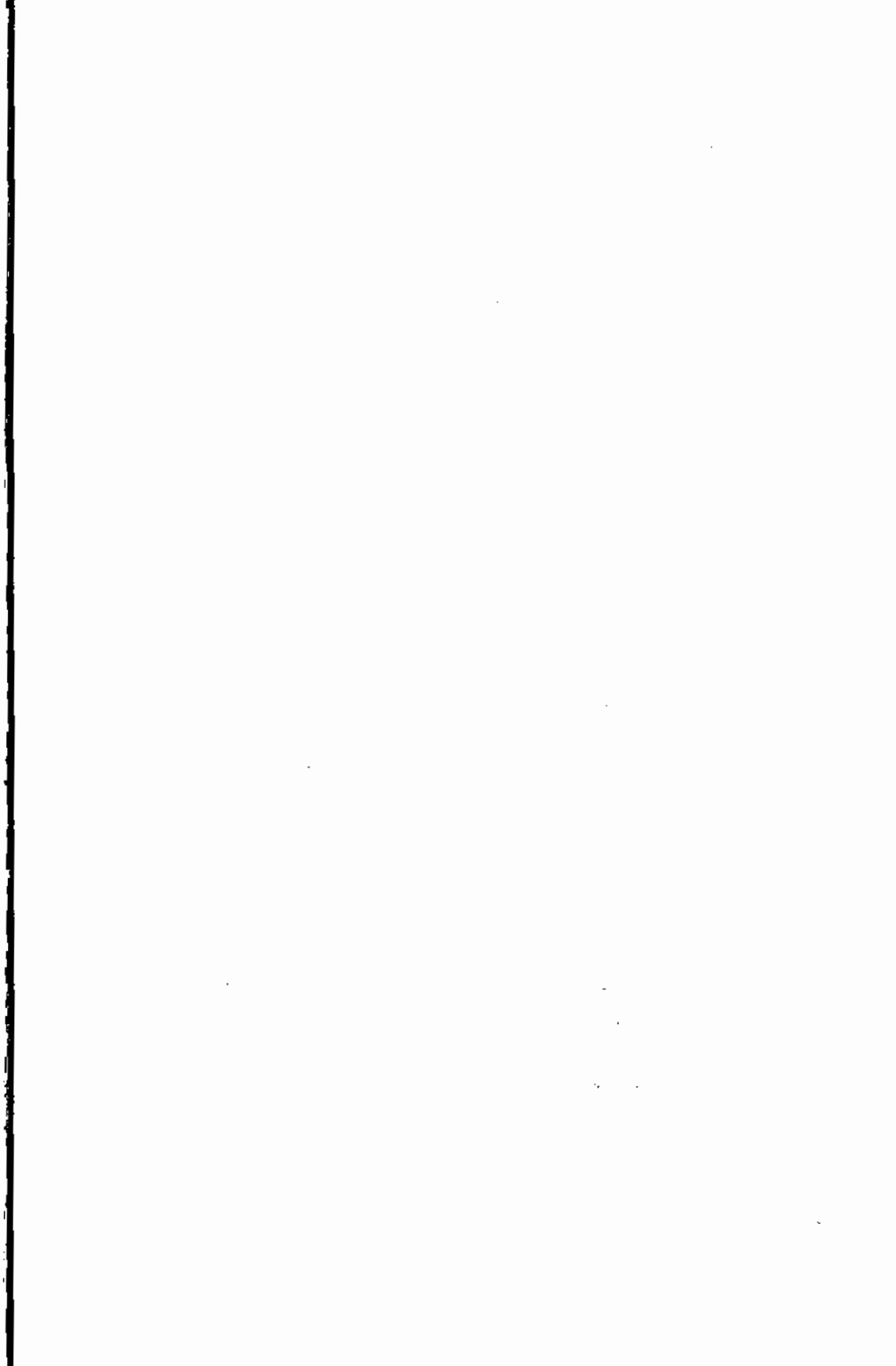
$$[3.9 \times 10^4 \text{ cm/sec} ; 2.8 \times 10^4 \text{ cm/sec} ; 4.7 \times 10^4 \text{ cm/sec}]$$

$$(i) a = 3 P_c V_c^2 , b = \frac{1}{3} V_c , R = \frac{8}{3} \frac{P_c V_c}{T_c}$$

$$(ii) (\pi + 3) (3\theta - 1) = 80$$

(١١) إحسب قيمتي الثابتين (a) , (b) بالنسبة لغاز يطيع معادلة فان درفال

للحالة , إذا كانت درجة الحرارة الحرجة للغاز 31°C , وضغطه الحرج 72.8 atm .



الباب الثاني

الديناميكا الحرارية Thermodynamics

أولاً : مقدمة - القانون الأول للديناميكا الحرارية - الشغل ،

والطاقة، والإنثالبي .

قبل معرفة طبيعة الذرات والجزيئات ، بوقت طويل ، تمكن العلماء من إستنباط طريقة فعالة ومناسبة لمناقشة الحرارة والشغل والطاقة الحرارية، وتتضمن هذه الطريقة وصف المادة بدلالة الخواص الإجمالية كالضغط ودرجة الحرارة والحجم وسريان الحرارة، وهذه الطريقة لوصف سلوك الأجسام والمواد تسمى الديناميكا الحرارية. واليوم، وبالرغم من أننا نفهم جيداً كيفية سلوك الذرات والجزيئات، فإن الديناميكا الحرارية تستخدم على نطاق واسع فى جميع فروع العلم. وفى هذا الفصل سوف نعطى مقدمة عن هذا المجال الهام والفعال من مجالات الدراسة.

١- المفاهيم الأساسية ،

(١-١) - الطاقة : يختص علم الديناميكا الحرارية بالطاقة، وتحولها من صورة إلى أخرى، وتمثل قوانين الديناميكا الحرارية الضوابط العامة التى تنظم هذه التحولات. وما الطاقة إلا تعبير رياضى تجريدى لا وجود له فى غياب علاقتها الوظيفية مع المتغيرات الأخرى ذات المفهوم الطبيعى، والتى يمكن قياسها . وعلى سبيل المثال فإن طاقة حركة كتلة معينة من مادة ماهى إلا داله لسرعتها وليس لها حقيقة أخرى.

ويعتبر القانون الأول للديناميكا الحرارية تعبيراً إصطلاحياً يؤكد أن الطاقة لا تفنى، فالقانون الأول يعتمد على مفهوم الطاقة التى هى فى الحقيقة دالة ديناميكية حرارية أساسية تمكنتنا من صياغة القانون الأول.

(٢-١) النظام والوسط المحيط System and surroundings

يحتاج أى تطبيق للقانون الأول على جزء منفصل من الكون إلى تعريف كل من النظام ووسطه المحيط. ويمكن أن يكون النظام جسماً أو كميته من المادة أو منطقة فى الفراغ يطلب دراستها من الناحية الديناميكية الحرارية بحيث نتخيل فصلها عن كل ماعداها مما يعبر عنه بالوسط المحيط بالنظام. ويسمى الغلاف الذى يطوق النظام ويفصله عن الوسط

المحيط بحد هذا النظام (boundaries) ، والطريقة التى يتعامل بها النظام مع الوسط المحيط أدت إلى تقسيم النظام إلى ثلاثة أنواع وهى :

أ- النظام المفتوح Open system

النظام المفتوح هو الذى يسمح بتبادل كل من المادة والطاقة بين النظام والوسط المحيط.

ب- النظام المغلق Closed system

النظام المغلق هو الذى يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام والوسط المحيط على صورتين وهما الحرارة والشغل.

ج- النظام المعزول Isolated system

النظام المعزول هو الذى لايسمح بانتقال أى من الطاقة والمادة بين النظام والوسط المحيط.

(٣-١) حالة النظام State of a system :

عندما يكون النظام معزولاً فإنه لا يتأثر بالوسط الخارجى. ومع ذلك فإن التغيرات التى يمكن أن تحدث داخل النظام يمكن أن تسجل بأجهزه القياس المختلفه، مثل الترمومترات ومقاييس الضغط، ولكن يلاحظ أن هذه التغيرات تتوقف بعد فترة زمنية قد تطول أو تقصر، ويقال عندئذ أن النظام قد وصل إلى حالة من الإتران الداخلى وأنه لم يعد ميالاً للتغير.

بالنسبة لنظام مغلق يستطيع أن يتبادل الطاقة مع وسطه المحيط، يكون هناك إحتمال لأن يصل النظام إلى حالة ثابتة نهائية، بحيث لا يكون النظام فى حالة إتران داخلى فقط بل أيضاً فى حالة إتران خارجى مع الوسط المحيط.

ومن المفيد أن نشير إلى أن النظام المميز بمجموعة معينة من الخواص القابلة للتحديد لابد وأن يوجد فى حالة ديناميكية حرارية معينة ، بغض النظر عما إذا كان النظام متزنأ أم لا. كذلك فإن قوانين الديناميكا الحرارية ذات طبيعة عامة وتنطبق فى جميع الحالات وليست محددة على حالات الإتران بالذات .

وتنشأ أهمية حالة الاتزان فى الديناميكا الحرارية من حقيقة أن النظام الموجود فى حالة إتران يتميز بمجموعة ثابتة من الخواص التى لاتعتمد على الزمن والتى يمكن قياسها بدقة كبيرة.

(١-٤) خواص النظام : Properties of a system

يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلى مجموعتين :

أ- خواص شاملة Extensive Properties :

وهي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلته والحجم والسعة الحرارية والطاقة الداخلية والإنتروبي والطاقة الحرة ومساحة السطح. والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوى مجموع القيم المنفصلة لها.

ب- خواص مركزة Intensive Properties :

وهي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة واللزوجة والتوتر السطحي والقوة الدافعة الكهربائية والجهد الكيميائي. كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها.

(١-٥) الإتزان الديناميكي الحرارى : Thermodynamic Equilibrium

تهتم الديناميكا الحرارية بحالة الإتزان للمادة ، حيث تكون جميع المتغيرات ثابتة أى لا يحدث لها أى تغير مع الزمن وتنقسم إلى ثلاثة حالات وهي :

أ- الإتزان الميكانيكى Mechanical Equilibrium :

يحدث هذا الإتزان عندما لا يحدث أى تغير ميكروسكوبى للنظام مع الزمن .

ب- الإتزان الكيميائى Chemical Equilibrium

يحدث هذا الإتزان عندما لا يحدث تغير للمادة مع الزمن، وسوف تكون معظم دراستنا في الديناميكية الحرارية اللاحقة موجهة للربط بين الخواص الحرارية وحالة الإتزان للنظام أو المجموعة الكيميائية .

ج- الإتزان الحرارى Thermal Equilibrium

يحدث هذا الإتزان عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به . ويتمثل هذا الإتزان في القانون الصفري للديناميكا الحرارية (Zeroth law of thermodynamics) الذى ينص على « إذا تواجد نظامان . فى حالة اتزان مع نظام ثالث فإن النظامين يكونان فى حالة إتزان مع بعضهما».

وتبعاً للمتغيرات المختلفة ، توجد عدة عمليات إتزان ديناميكي حرارى . فعندما يحدث تغير فى الإتزان ونحصل على حالة إتزان جديدة ، ثم تتكرر هذه الحالة إلى أن تعود إلى

الحالة الأصلية تسمى هذه بالعملية الحلقية (Cyclic process) .

ويحدث التغير في حالة النظام بعدة طرق مختلفة يمكن تلخيصها فيما يلي :

العملية الأدياباتية (Adiabatic Process) هي التي لا يفقد النظام أو

يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط المحيط.

العملية الأيزوثيرمالية (Isothermal process) هي العملية التي تحدث عند

ثبات درجة الحرارة (بناءً على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية)،

العملية الأيزوبارية (Isobaric Process) : هي العملية التي تحدث عند

ضغط ثابت .

العملية الأيزوكلورية (Isochoric Process) : هي العملية التي تحدث عند

حجم ثابت،

العمليات المتتالية النابتة (Quasistatic Process) هي العمليات المتتالية

التي يصاحبها عدة حالات إتران.

(٦-١) الصيغ الرياضية لديناميكا الحرارية :

Mathematical Techniques For Thermodynamics :

يختص هذا الجزء بإستنتاج بعض العلاقات المفيدة المبنية على أساس المشتقات

الأولى لنوال الحالة، وسوف ينحصر الإهتمام هنا على حالة علاقات النظام الذي يتحدد تماماً

بمعلومية متغيرين من متغيرات الحالة نظراً لأن مثل هذا النظام على درجة كبيرة من الأهمية،

من الناحية الديناميكية الحرارية.

فإذا أخذنا بعين الإعتبار أن الخواص الديناميكية الحرارية لنظام متجانس ثابت

التركيب يمكن تعيينها بواسطة ثلاث متغيرات هي الضغط، والحجم ، ودرجة الحرارة، فإنه

يمكن أن نحصل على معادلة على صورة دالة.

$$f(P, T, V) = 0$$

وحيث أن أى زوج من هذه المتغيرات الثلاثة يمكن إختياره كزوج مستقل فإن علاقة

الدالة يمكن التعبير عنها بثلاث صور بديلة أخرى :

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

وبإختيار أول زوج من هذه النوال عشوائياً فإنه يمكننا كتابة الدالة الأولى على هذه

الصورة :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \dots\dots (1)$$

حيث توضح الدالة التفاضلية الجزئية $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ معدل تغير الحجم مع الضغط عند

ثبات درجة الحرارة وتكمن أهمية تلك المعادلة في إستخدامها في إستنتاج قيم نظرية يصعب

تحقيقها بطرق عملية

على سبيل المثال عند تعيين $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$\therefore dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\therefore \frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

وبفرض أن الحجم ثابت

$$\therefore V = \text{constant} \quad \therefore dV = 0$$

$$\therefore \frac{dV}{dT} = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

وبناء على ذلك يمكن تعيين $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ بمعرفة كل من $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ ، $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

(٧-١) دوال الحالة ، والتفاضلات التامة :

State Functions and Exact Differentials .

إن دوال الديناميكا الحرارية وهي الطاقة الداخلية (internal energy) والمحتوى

الحرارى (enthalpy) والإنتروبي (entropy) والطاقة الحرة (free energy) تعتبر جميعها

دوال حالة (state functions) . وهي لاتعتمد على طرق التغير في تلك الحالة، ولكنها تعتمد

على الحالة الابتدائية، والحالة النهائية للنظام .

ودالة الحالة هي تلك التي يكون لها قيمة وحيدة، محددة بالنسبة لحالة معينة للنظام.

وعندما يحدث تغير في حالة النظام، فإن التغير في متغير حالة (state variable) أو دالة حالة هو ببساطة عبارة عن القيمة في الحالة النهائية مطروحا منها القيمة في الحالة الابتدائية، بصرف النظر عن الطريقة، أو تتابع الخطوات التي حدث خلالها ذلك التغير في الحالة.

ولنعتبر لدينا مثلاً، ضغط واحد مول من غاز مثالي، ففي بادئ الأمر كان الحجم V_1 ، ودرجة الحرارة T_1 . وإن الضغط، وهو متغير حالة، يمكن حسابه باستخدام معادلة الغاز المثالي، التي تعطي العلاقة بين متغيرات الحالة، حيث $P_1 = RT_1/V_1$. وإذا تغيرت حالة النظام بحيث أصبح الحجم V_2 ، ودرجة الحرارة T_2 فإن الضغط في الحالة الجديدة يكون $P_2 = RT_2/V_2$. وإن التغير في الضغط $\Delta P = P_2 - P_1$ لا يعتمد إطلاقاً على الطريقة التي تم بها إتمام التغير في الحالة.

وحيث أن تغيراً في دالة، أو تغيراً لحالة يعتمد فقط على الحالتين الابتدائية والنهائية للنظام، فإنه رياضياً يقال إنه يمكن تكامله (integrable). فإذا كانت F هي دالة الحالة، فإن

$$\Delta F = \int_1^2 dF = F_2 - F_1 \quad (4)$$

وإذا كان ذلك صحيحاً، فإنه يقال أن dF عبارة عن تفاضل تام (exact differential). وإذا كانت F - دالة شاملة لحالة، فإن القيمة المولارية للمقدار F ، ويرمز لها \bar{F} ، يمكن كتابتها كدالة لأي متغيرين لحالة. فمثلاً، إذا اخترنا الحجم، ودرجة الحرارة كمتغيرين، فإنه يمكن كتابة \bar{F} كدالة للحجم V ، ودرجة الحرارة T . وحيث أن \bar{F} دالة حالة، فإن $d\bar{F}$ تكون تفاضلاً تاماً

$$d\bar{F} = (\partial \bar{F} / \partial T)_V dT + (\partial \bar{F} / \partial V)_T dV \quad (5 a)$$

حيث يكون $(\partial \bar{F} / \partial T)_V$ ، $(\partial \bar{F} / \partial V)_T$ عبارته عن مشتقين جزئيين (partial derivatives). ويقول التعبير $(\partial \bar{F} / \partial T)_V$ أننا نبحث عن معدل تغير \bar{F} مع التغير في درجة الحرارة فقط. ويدل الرمز السفلي V ، على أن حجم النظام أيضاً يؤثر على \bar{F} ، ولكن أبقى على الحجم ثابتاً، أثناء تلك الملاحظة الخاصة بتأثير درجة الحرارة. ورياضياً، فإننا نأخذ المشتق الخاص بالمقدار \bar{F} ، الذي يكون دالة لكل من V ، T بالنسبة للمتغير T ، مع إعتبار أن V ثابت. وتنطبق نفس الأسباب على $(\partial \bar{F} / \partial V)_T$ حيث يكون

الحجم هو المتغير، وتبقى درجة الحرارة ثابتة .

مثال (٩) نفترض أن $f(x, y) = x^2 + xy + y^2$ ، أوجد المشتق الجزئي لهذه الدالة بالنسبة للمقدار x ، وبالنسبة للمقدار y .

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2x + y \quad \text{الإجابة}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x + 2y$$

وإذا اخترنا الضغط، ودرجة الحرارة كمتغيرين بدلا من الحجم ، ودرجة الحرارة ،

$\bar{F} = f(P, T)$ كان التفاضل الحقيقي هو

$$d\bar{F} = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial P}\right)_T dP \quad (5b)$$

وإن تعريف العلاقة الخاصة بالتفاضلات التامة في المعادلتين (5a)، (5b) ينطبق

أيضاً على جميع دوال الحالة. وسوف نجدها مفيدة في عديد من الحالات.

وهناك دوال لا يمكن اعتبارها نوال لحالة. وبسبب حقيقة وجود تعامل متبادل بينهما،

فإن أي من الشغل، أو كمية الحرارة كل منهما بمفرده، لا يمكن إعتبره مرادفاً بالضبط لتغير

في دالة حالة. فإذا رفعت درجة حرارة جسم ما دون أن نعلم طريقة حدوث ذلك) ، فإن مجرد

معرفة درجة حرارته الابتدائية، والنهائية (أو كمية الحرارة) لا يمكننا من تحديد هل هي نتيجة

لتسخينه، أو نتيجة لإجراء شغل عليه، أو الإثنين معا (ويوجد عدد لانهاى من طرق رفع

درجة حرارته) . والسبيل الوحيد هو أنه لا بد أن نحدد بالضبط الطريقة التى إتبعنا بين

هاتين الحالتين، إذا لزم تحديد الحرارة، والشغل المتورطين في هذا التغيير.

ولكن الذى يرادف تغيراً في دالة حالة هو الحرارة التى أمد بها النظام ، بالإضافة

إلى الشغل المبذول عليه أثناء حدوث ذلك التغيير فى الحالة . وأن مجموع الحرارة المضافة

إلى نظام + الشغل المبذول عليه أثناء حدوث تغير معين (محدد) فى الحالة ، تساوى

كمية الطاقة التى يكتسبها الجسم . وإن دالة الحالة المرتبطة بهذا المجموع الكلى من

كمية الحرارة ، والشغل ، تعرف بالطاقة الميكانيكية الحرارية (thermodynamic energy).

ويعتمد أيضاً التغيير فى الطاقة الداخلية (ΔE) لنظام على حالتيه الابتدائية (E_a) ،

والنهائية (E_b).

$$\Delta E = E_b - E_a \quad (6)$$

ومن خواص دوال الحالة أنها تفاضلات تامة. فإذا كانت E دالة لمتغيرين (y, x) ،

مثلاً فإن

$$E = f(x, y)$$

$$\therefore dE = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right)_x dy \quad (7)$$

هذا على فرض أن x, y أى متغيرين مثل T, V, P . ويمكن أن نكتب المعادلة

السابقة (7) على هذه الصورة :-

$$dE = M dx + N dy \quad (8)$$

حيث أن كلامن M, N يمكن تعريفهما كما يلي

$$M = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right)_x$$

فإذا كانت dE تفاضلاً تاماً فيجب أن يحقق العلاقة التالية

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (9)$$

مثال (٢) :

إذا كانت

$$dz = (68x^3y + 22y^5) dx + (17x^4 + 110xy^4) dy$$

إثبت أن dz تفاضلاً تاماً

الحل : في هذه الحالة نفرض أن

$$M = 68x^3y + 22y^5, \quad N = 17x^4 + 110xy^4$$

$$\therefore \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = 68x^3 + 110y^4 \quad \therefore \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = 68x^3 + 110y^4$$

$$\therefore \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

$\therefore dz$ هى تفاضلاً تاماً.

مثال (٣) :

إذا كانت المعادلة التالية لمول واحد من الغاز $V = f(P, T)$

إستنتاج المعادلة العامة للغازات.

الحل ، إذا كان حجم المول الواحد للغاز هي خاصية للنظام فإنها حينئذ عبارة عن

تفاضل تام .

$$\therefore dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (a)$$

ويمكن إستنتاج $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ، $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ من قانونى بويل وجاي لوساك

$$\therefore PV = k ; \therefore V = \frac{k}{P} ; \therefore \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{k}{P^2} = \frac{-PV}{P^2} = -\frac{V}{P} \quad (b)$$

$$\therefore V = k'T ; \quad \therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = k' = \frac{V}{T} \quad (c)$$

ومن (a) ، (b) ، (c)

$$dV = -\frac{V}{P} dP + \frac{V}{T} dT$$

$$\therefore \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} - \frac{dT}{T} = 0$$

وبتكامل هذا المقدار

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

$$\therefore \frac{PV}{T} = R \quad \therefore PV = RT$$

حيث R - الثابت العام للغازات . والنتيجة لهذا الإستنتاج تثبت فرض أن dV هي

تفاضل تام كان صحيحاً.

(٨-١) الشغل الميكانيكى Mechanical Work

بالنسبة لديناميكا الحرارية يمثل الشغل دائماً تبادلاً فى الطاقة بين النظام والوسط

المحيط به . ويحدث الشغل الميكانيكى عندما تتحرك القوة المؤثرة على الجسم مسافة معينة.

وكما فى الميكانيكا ، يعرف الشغل بالتكامل التالى.

$$w = \int F dl$$

حيث F - مركبة القوة المؤثرة فى إتجاه الإزاحة dl . ويمكن كتابة المعادلة السابفة

على الصورة التفاضلية الآتية :

$$\partial w = F dl \quad (10)$$

حيث تمثل ∂w - كمية تفاضلية من الشغل . وبتطبيق القاعدة المعتادة للإشارة ، تكون إشارة الشغل المبذول على النظام ∂w بالسالب، أما إذا بذل النظام شغلا، فإن إشارة ∂w تكون بالموجب.

وفي الديناميكا الحرارية ، غالباً ما يكون الشغل المبذول بواسطة قوة ما ، موزعاً على مساحة معينة، أى يكون الضغط P مؤثراً فى حجم (V) .

وفى حالة ضغط المانع المؤثر على مكبس . فإنه من الملائم أن توضع المعادله (10) على الصورة

$$\delta w = p d V \quad (11)$$

حيث P - الضغط الخارجى المؤثر على النظام . وتنتج وحدة الشغل، وبالتالي وحدة الطاقة، من حاصل ضرب القوة فى المسافة أو الضغط فى الحجم . ووحدة الشغل والطاقة فى نظام SI هى النيوتن - متر، وتسمى بالجول (J) .

(٩-١) الحرارة Heat

فى الديناميكا الحرارية - يعامل الشغل - على أنه طاقة يمكن أن تنتقل عبر الحدود التى تفصل النظام عن الوسط المحيط . ومن ناحية أخرى تختلف الحرارة عن الشغل فى أن إنتقالها ينشأ نتيجة للفرق بين درجتى حرارة النظام والوسط، وأن تلامسهما هو الشرط البسيط الذى يضمن إنتقال الحرارة بينهما بالتوصيل . ولا تعتبر الحرارة أنها مجرد مخزونه فى النظام، فعندما تضاف طاقته إلى نظام على هيئة حرارة، فإنها سوف تختزن فى النظام على هيئة طاقتى حركة، ووضع للجسيمات الميكروسكوبية (الدقيقة كالجزيئات، والذرات) التى تكون النظام، وتقاس الحرارة بنفس وحدات الشغل، والطاقة* .

* حديثاً فقط بدأ الكيميائيون فى استخدام نظام (SI) للكميات الحرارية مثل حرارة الاحتراق وحرارة التبخير والسعة الحرارية ... التى يعبر عنها بالسرعات (1 cal = 4.184 J) . والكميات الميكانيكية مثل التى تحدث فى دراسات ميكانيكا أو ديناميكا الجزيئات كان يعبر عنها بوحدات مختلفة كالجول والارج والالكترون فولت .

أما عن قاعدة الإشارة لكمية الحرارة q فقد إتفق على أن تكون عكس المستخدمة في حالة الشغل، فإذا أضيفت الحرارة إلى النظام فإنها تكون موجبة، أما إذا إنتزعت الحرارة من النظام فإنها تكون سالبة . والاصطلاحات الخاصة بالإشارة موضحة في ص ١٠٢

٢- القانون الأول للديناميكا الحرارية

The First Law of Thermodynamics

القانون الأول للديناميكا الحرارية، هو إحدى ركيزتين أساسيتين، يركز عليهما علم الديناميكا الحرارية بأكمله. ويمكن أن نتبين كيف توضع صيغة القانون الأول فيما يلي :

إن أي نظام في حالة معينة، يمتلك كمية محددة من الطاقة الداخلية E ، وتتكون هذه الطاقة من بعض أو جميع أنواع الطاقة التي تشتمل طاقتى الحركة، والوضع، والطاقتين الكيميائية، والنورية.

وبالإضافة إلى ذلك، فإن الطاقه الداخليه للنظام يمكنها أن تتغير بإحدى طريقتين عامتين.

- (أ) بانتقال طاقة حرارية إلى النظام (إشارة موجبة)، أو منه (إشارة سالبة).
- (ب) أن يبذل النظام شغلا ضد بعض أنواع القوى الخارجية (إشارة موجبة) ، أو يبذل عليه شغل من الخارج (إشارة سالبة) .

وأن الحقيقة القائمة هي أنه يوجد عدد كبير جدا من تجمعات ممكنة من كمية الحرارة q ، والشغل w ، لكي يمكن إحداث نفس التغير في حالة النظام. وإن دالة الحالة المرتبطة بهذا المجموع الكلى لكمية الحرارة، والشغل، تعرف بالطاقة الديناميكية الحرارية. ويقال إن النظام يمتلك كمية من طاقة E_1 قبل حدوث تغير في حالته، وكمية قدرها E_2 ، بعد حدوث ذلك التغير. وأن التغير في الطاقة ΔE عبارة عن مجموع الحرارة (طاقة حرارية) المضافة إلى النظام أثناء التغير، مطروحا منها الشغل (طاقة ميكانيكية) المبذول بواسطة النظام أثناء التغير.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q - w \quad (12)$$

حيث ΔE التغير في الطاقة الداخلية للنظام .

q - كمية الحرارة التي تنتقل إلى النظام . وحيث أننا نتسبب في زيادة طاقته .
فإن إشارتها بالموجب .

w - الشغل المبذول بواسطة النظام ، وبذلك فإن كمية الشغل هذه تؤدي إلى نقص طاقته ، ولذلك فإن إشارتهما بالموجب . ولكن يوضع قبلها إشارة (-) في العلاقة $(\Delta E = q + w)$ لتصبح $(\Delta E = q - w)$. وقد لوحظ صحة هذه العلاقة ، بالنسبة لجميع التغيرات في الحالة ، التي تتضمن حرارة ، و/ أو شغلاً .

وبصرف النظر عن الطرق التي نسلكها لإحداث تغيير في حالة نظام، من حالة ابتدائية (state 1) معينة، إلى حالة نهائية معينة (state 2) ، فإن المجموع الجبري للمقدار $(q-w)$ يكون هو نفسه، بالنسبة لتغير محدد في الحالة. وتعتبر المعادلة (12) صيغة للقانون الأول للديناميكا الحرارية، كما أنها صيغة لقانون بقاء الطاقة . كما يجب الحرص على الإشارات أثناء التعامل بهذه العلاقة.

وإن كتابة العلاقة (12) بالصيغة التفاضلية، يعتبر دلالة على أن q ، w ليستا دالتى حالة. وإذا حدث للنظام تغير متناهي في الصغر، فإن الصيغة التفاضلية للقانون (12) هي

$$dE = \partial q - \partial w \quad (13)$$

كما أن ∂w ، ∂q لا يعتبران معاملين تفاضليين لحوال حالة نظام.

مثال (٤) ، إذا إعتبرنا عدم حدوث فقد للحرارة إلى الوسط المحيط، وأنه لم يبذل شغل على الوسط المحيط ، ماهو فرق درجتى الحرارة للماء عند قمة شلال إرتفاعه ١٥٠ قدم، وعند قاعه ؟

الحل ، طاقة الوضع عند القمة = mgh

$$\begin{aligned} mgh &= (1g) (980 \text{ cm sec}^{-1}) (4570 \text{ cm}) \\ &= 4.48 \times 10^6 \text{ g. cm}^{-2} \text{ sec}^{-2} = 0.448 \text{ joule g}^{-1} = 0.107 \text{ cal g}^{-1} \end{aligned}$$

وحيث أنه لم يبذل شغل، ولم يحدث تبادل للحرارة مع الوسط المحيط، فإن $\Delta E = q - w = 0$ وإن طاقة الوضع التي فقدها النظام عند إنتقاله من القمة إلى القاع، يجب أن تتحول الى صورة أخرى من صور الطاقة، والتي سوف تبقى داخل النظام، بحيث تصبح محصلة التغير في الطاقة مساوية للصغر. وإن طاقة الوضع سوف تتغير إلى طاقة حرارية تظهر على هيئة إرتفاع في درجة الحرارة.

$$mgh = mc \Delta T$$

حيث c - الحرارة النوعية للماء

$$\Delta T = 0.107 \text{ cal g}^{-1} / 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ deg}^{-1} = 0.107 \text{ }^\circ\text{C}$$

مثال (ه) : فى تغير معين لحالة نظام، إمتصت كمية من الحرارة قدرها 200 cal . وعندما عاد النظام ثانية إلى حالته الابتدائية عن طريق عملية مختلفة، إنبعثت منه كمية من الحرارة قدرها 100 cal ، كما عمل النظام كمية من الشغل تكافئ 400 cal على الوسط المحيط. أوجد مقدار الشغل المتضمن فى الحالة الابتدائية.

الحل : التغير فى طاقة العملية الابتدائية

$$\Delta E_1 = q_1 - w_1 = 200 \text{ cal} - w_1$$

وفى العملية الثانية

$$\Delta E_2 = q_2 - w_2 = -100 \text{ cal} - 400 \text{ cal} = -500 \text{ cal}$$

وحيث أن العملية الثانية أعادت النظام إلى الحالة الابتدائية، فإن الطاقة النهائية يجب

أن تساوى الطاقة الابتدائية.

$$\Delta E_{\text{overall}} = \Delta E_2 - \Delta E_1 = 0$$

$$= -(-500 \text{ cal}) - (200 \text{ cal} - w_1) = 0.0$$

$$\therefore w_1 = 300 \text{ cal.}$$

ملحوظة : أوصى الإتحاد العالمى للكيمياء البحثه، والتطبيقية بإستعمال الإصطلاح

(i) $\Delta E = E_2 - E_1 = q + w$ بدلا من (ii) $\Delta E = E_2 - E_1 = q - w$ ، وذلك ،

لأن الإصطلاح الأول يبدو أكثر منطقيا عند إعتبار كل من الحرارة ، والشغل موجبين الإشارة عندما يضافان الى النظام. كما أن معظم مراجع الديناميكا الحرارية الكيميائية، والكيمياء الفيزيائية تستخدم حاليا الإصطلاح الأول.

ومع ذلك ، فإن بعض المؤلفين يفضلون الإصطلاح $\Delta E = q - w$. وفى هذه الحالة

تكون w هى الشغل المبثول بواسطة النظام عند حدوث تغير فى الحالة. فمثلا سوف يصبح شغل حجم - ضغط مساويا $\left(\int P dV \right)$ إذا إستعمل الإصطلاح (ii) ، بدلا من $\left(- \int P dV \right)$ إذا إستعمل الإصطلاح (i) . ومن الطبيعى أننا سوف نحصل على نفس الإجابة عن قيمة ΔE إذا إستعمل أى من الإصطلاحين.

٢- الشغل البثول عند التمدد، وعند الإنكماش

Work of Expansion, and Contraction

نفرض لدينا نظام مكون من إسطوانه بها غاز، مزودة بمكبس، وخزان ميكانيكى كما

هو موضح بالشكل (١) . وفى هذه الحالة، فإن الطاقة التى تنتقل من الخزان الميكانيكى،

تعتمد على القوة الخارجية الناشئة عن ذراع المكبس المتصل بالخرزان الميكانيكي، والمسافة التي تؤثر هذه القوة من خلالها. ولنفرض أن هذه القوة F_{ext} ، التي يؤثر بها ذراع المكبس على المكبس في حالة التمدد أي عند تحريك المكبس إلى أعلى. وبذلك يكون

$$w = - \int_{l_1}^{l_2} F_{ext} \cdot dl \quad (14)$$

F_{ext} -- ضغط مؤثر (exerted)

وبإدخال مساحة مقطع المكبس (A) في كل من البسط، والمقام، وحيث أن الضغط هو القوة المؤثرة على وحدة المساحات، فإنه يمكن استبدال الحد F_{ext}/A ، بالحد P_{ext} ، وهو الضغط الذي يدفع المكبس.

وبإضافته إلى ذلك، فإنه من الواضح أن المقدار $A dl$ يمثل التغير في حجم النظام (dV). وبالتالي يمكن كتابة المعادلة (14) بالصورة التالية:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV \quad (15)$$

شكل (١) نموذج تخطيطي لتوضيح شغل التمدد في حالة الغاز.

وبالنسبة لتمدد غاز، فإن dV تكون موجبة، وبالتالي تكون w سالبة، دلالة على أن الغاز قد بذل شغلا. أما إذا انضغط الغاز فإن dV تكون سالبة، وبالتالي تكون w موجبة، دلالة على أن شغلا قد بذل على الغاز.

ويمكن استخدام العلاقة (15) في إجراء حسابات بشرط أن تحدد طبيعة المتغير، ما إذا كان تمدداً، أو انضغاطاً، أي نحدد العلاقة بين V ، P_{ext} .

فمثلاً عند تمدد غاز عند ضغط خارجي ثابت، كما هو الحال بالنسبة للنظم المفتوحة للضغط الجوي

$$w = - P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = - P_{ext} (V_2 - V_1) = - P_{ext} \Delta V \quad (16)$$

وهناك حالات تمدد أخرى خاصة، وهامة، وهي التي تحدث مثلاً عندما يكون التمدد

متزنًا، أو إنعكاسيًا، ويتضمن ذلك أن يكون الضغط الخارجى أقل من الضغط الداخلى بمقدار متناه فى الصفر طوال عملية التمدد. وفى هذه الحالة ، يمكن مساواة الضغط الخارجى P_{ext} ، بضغط الغاز P . ويحتاج إجراء عملية التكامل فى العلاقة (15) إلى ضرورة الحصول على علاقة بين P_{ext} أو P ، مع الحجم . فإذا أعتبر الغاز مثاليًا ، يتكون من عدد من المولات قدره (n) ، فإنه يمكن إستخدام قانون الغاز المثالى $(PV = nRT)$ لكى يعطى العلاقة المطلوبة . وإذا كانت درجة الحرارة ثابتة فإنه بالتكامل نجد أن

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (17)$$

وحيث أن $P_1 V_1 = P_2 V_2$ فإنه يمكن التعبير عن العلاقة (17) كما يلى

$$w = - nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (18)$$

ويمكن توضيح المميزات الأخرى لإستخدام العلاقة (12) الأساسية بالمثال التالى :

مثال (٦) ،

إحسب التغير فى الطاقة ΔE ، عند تحويل واحد مول من الماء إلى بخار، عند ضغط (1 atm) ، ودرجة حرارة (100°C) علمًا بأن الحرارة الكامنة لتبخير الماء تساوى 40.67 J mol^{-1} ، وكثافة الماء 1 g cm^{-3} ، كما يمكن معاملة بخار الماء على أنه غاز مثالى . ويجب أن يزود الخزان الحرارى للنظام بالحرارة الكامنة للتبخير $(q = 40.670 \text{ J})$

الحل ، يحدث التمدد عند ضغط ثابت وهو الضغط الجوى (1 atm) ، ولذلك تنتقل

الطاقة الى الوسط المحيط

$$w = P_{ext.}(V_2 - V_1) \quad ; \quad P_{ext.} = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ N m}^{-2}$$

$$V_1 = 18 \text{ cm}^3 = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad . \quad V_1 - \text{حجم مول من الماء السائل.}$$

$$V_2 = 0.0224 \times \frac{(273 + 100)}{273} = 0.0306 \text{ m}^3 \quad . \quad V_2 - \text{حجم مول من بخار الماء.}$$

$$w = - 101.325 (0.0306 - 18 \times 10^{-6}) \\ = - 101.325 (0.0306) = - 3100 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta E = q - w = 40.670 - 3.100 = 37.570 \text{ J.}$$

وإن معظم الطاقة التي إكتسبها الماء من الخزان الحرارى ، تستغل فى زيادة الطاقة الداخلية للماء أثناء تحولها من ماء إلى بخار. ويستخدم جزء منها فى إجراء الشغل الخارجى أثناء التمدد لدفع الهواء الجوى إلى الخلف، والذي يظهر على هيئة زيادة بسيطة فى طاقة الوسط المحيط.

مثال (٧) ،

رجل يزن 68.0 kg ، ينتج يوميا 3000 kcal من الحرارة، نتيجة لعملياته الحيوية العادية. وإذا إعتبرنا أن السعة الحرارية لجسمه مثلها مثل الماء، وإذا أعتبر أن جسمه يحتفظ بجميع الحرارة الناتجة يوميا. بين إلى أى مدى تصل درجة حرارة جسمه .

الحل ،

$$3000 \text{ kcal} = 3.00 \times 10^6 \text{ cal} , 68 \text{ kg} = 6.80 \times 10^4 \text{ g}$$

$$\Delta T = q / mc = \frac{(3.00 \times 10^6 \text{ cal})}{6.8 \times 10^4 \text{ g} (1 \text{ cal g}^{-1} \text{ deg}^{-1})}$$

$$= 44 \text{ }^\circ\text{K (or } ^\circ\text{C)}$$

وحيث أن درجة حرارة جسم الإنسان العادية $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ، فإن درجة حرارة جسم

الرجل سوف تصبح

$$37 \text{ }^\circ + 44 \text{ }^\circ = 81 \text{ }^\circ\text{C}$$

مثال (٨) ، إستنبط تعبيرات لشغل ضغط حجم متضمن فى العمليات التالية:

أ- أى عملية تحدث، بون تغير فى الحجم .

$$\therefore w = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = 0 \quad \text{فإن } dV = 0 \text{ ، حيث أن } dV = 0$$

ب- تمدد غاز مثالى فى فراغ (تمدد حر) .

$$\therefore w = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = 0 \quad P_{\text{ext}} = 0 \text{ حيث أن } P_{\text{ext}} = 0$$

ج- أى عملية تحدث عند ضغط خارجى ثابت

$$w = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - P_{\text{ext}} \int_1^2 dV \quad \text{الإجابة ،}$$

$$\therefore = - P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = - P_{\text{ext}} \Delta V$$

د- تمدد غاز مثالي ، عند إبقاء درجة الحرارة ثابتة، وضبط الضغط الخارجى بصفة ثابتة، بحيث يضاهاى الضغط الذى يؤثر به الغاز.

$$w = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} \quad \text{الحل}$$

$$= - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حيث $\ln x = 2.303 \lg x$ اللوغاريتم الطبيعى

وحيث أن العملية ايزوثيرمالية، وأن الغاز مثالي

$$\therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{nRT/P_2}{nRT/P_1}$$

$$\therefore w = - nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = - RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

مثال (٩) : إحسب أقصى كمية شغل، يمكن الحصول عليه من تمدد ايزوثيرمالي،

إنعكاسى يقوم به 2 moles من غاز النيتروجين من حجم قدره 10 l إلى 20 l ، عند 25°C .

الحل ، حيث أن الغاز يقوم بشغل فإن

$$w_{\text{max}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303 nRT \lg \frac{V_2}{V_1}$$

$$n = 2 \text{ moles} , V_2 = 20 \text{ l} , V_1 = 10 \text{ l} ,$$

$$R = 1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} , \text{ and } T = 273.2 + 25 = 298.2 \text{ K}$$

$$w_{\text{max}} = 2.303 \times 2 \times 1.987 \times 298.2 \times \lg \frac{20}{10}$$

$$= 822 \text{ cal.}$$

٤ - التغيرات في الطاقة بالنسبة لعمليات تحدث عند حجم ثابت أو عند ضغط ثابت بدالة المحتوى الحرارى (الانثالبي) .

Energy changes in constant volume, and pressure processes; Enthalpy .

نفترض أننا نقوم بتغيير حالة نظام ، بطريقة يبقى فيها على حجمة ثابتا . وإذا يمكن إستبعاد أى شغل آخر بخلاف شغل ضغط - حجم (مثل شغل كهربي ، أو شغل ضد الجاذبية ... الخ) أثناء التغير في الحالة ، فإنه سوف لا يكون هناك شغل متضمن في العملية (أنظر المثال ٨) . ويمكننا أن نقيس كمية الحرارة q_v اللازمة لهذا التحول . وحيث أنه لا يوجد شغل ، فإنه ينتج بالنسبة لعملية عند ضغط ثابت ، أن

$$\Delta E = q_v \quad (19 a)$$

وبالنسبة لتغير في الحالة متناه في الصفر ، لا يحدث فيه تغير في حجم النظام ، فإن

$$dE = dq_v \quad (19 b)$$

و الآن ، ندرس تغيراً في الحالة عند ظروف الضغط الثابت . ومن الممكن كذلك قياس الحرارة المتضمنة في مثل هذه العملية . وإذا لم يمكن لشغل آخر خلاف شغل ضغط - حجم ، أن يحدث ، فإن $w = P_{ext} \Delta V$ (أنظر المثال ٨) . وبالنسبة لعملية عند ضغط ثابت ، يكون:

$$\Delta E = q_p - P_{ext} \Delta V \quad (20 a)$$

ومرة ثانية ، فإنه بالنسبة لتغير في الحالة متناه في الصفر ، نجد أن

$$dE = dq_p - P_{ext} dV \quad (20 b)$$

وإن عديدا من عمليات كيميائية تحدث في أوعية مفتوحة ، وهي بذلك تكون معرضة فقط لضغط الوسط المحيط ، وبذلك ، فإنها تجرى عند ظروف ضغط ثابت ، بدلا من حجم ثابت . وقد تبين أنه من المفيد إدخال دالة جديدة لحالة ، تتلامم بصفة خاصة مع ظروف التشغيل عند ضغط ثابت ، وهذه الدالة الجديدة هي الانثالبي ، أو المحتوى الحرارى (Enthalpy or Heat content) ، وتعرف بالعلاقة التالية

$$H = E + P_{int} V \quad (21)$$

حيث P_{int} - الضغط الداخلى ، أى الضغط المؤثر من النظام على الوسط المحيط .

وإذا كان النظام والوسط المحيط ، في حالة إتزان مع بعضه ، فإن $P_{int} = P_{ext}$.

أما إذا لم يكن النظام في حالة إتزان مع الوسط المحيط ، فإن الضغط الداخلى قد يكون ، أولا يكون مساويا للضغط الخارجى . وبالنسبة لأى تغير متناه فى الصفر فى الحالة ، والذى يحدث عند ظروف ضغط ثابت ، حيث يكون الضغط الخارجى مساويا للضغط الداخلى ، فإن

$$dH = dE + d(PV) = dE + PdV \quad (22)$$

وبالتعويض بالعلاقة (20b) فى العلاقة (22) ، نجد أن

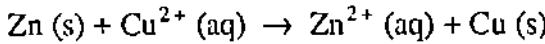
$$dH = (dq_p - PdV) + PdV$$

$$dH = dq_p \quad (23 a)$$

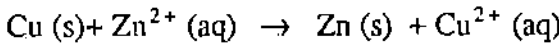
وبالنسبة لتغير بسيط جداً فى الحالة ، يكون

$$\Delta H = q_p \quad (23 b)$$

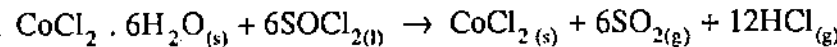
ويلاحظ أنه عندما يتحدد المسار (حجم ثابت ، أو ضغط ثابت) ، فإنه يمكن استبدال q بالتغير فى دالة حالة ، فعند ظروف حجم ثابت ، فإن q تتحدد من ΔE حيث $(\Delta E = q_v)$ ، أما عند ظروف ضغط ثابت فإنها تتحدد من ΔH حيث $(\Delta H = q_p)$ ، وسوف نرى فيما بعد أن التغير فى الأنتالبي بالنسبة لنظام يعتبر مقياسا (عند ضغط ثابت) للتغير فى طاقة وضع النظام . ومن الضرورى فى دراستنا هذه أن نختبر التغيرات فى الأنتالبي التى تصاحب ما يعرف بالعمليات التلقائية (spontaneous processes) ، وغير التلقائية (nonspontaneous processes) . ومن المسلم به أن التلقائية فى حياتنا اليومية ، ترتبط بنقص فى طاقة الوضع . فالماء يهبط دائما من مكان أعلى ، إلى مكان أوطى . ولم يلاحظ أبدا أن حجارة مثلا، قد ارتفعت تلقائيا إلى أعلى تل ، أو جبل . وعندما تمط شرائط مطاطية ، فإنها تنكمش ثانية مرتدة إلى طولها الأصلى بعد زوال قوة الشد . وتشتمل جميع هذه العمليات على نقص فى طاقة وضع النظام ، حيث يتحول هذا النقص إلى طاقة حركية . والنقطة الهامة هنا هى الإشارة إلى أنه يمكن استنباط شغل من جميع تلك العمليات التلقائية ، ومثال ذلك التبرين المائى، والساقية ... الخ . وفى الحقيقة ، فإنه يمكن أن تعكس العملية التلقائية هذه ، بحيث يمكن عن طريقها مثلا دفع الاحجار إلى أعلى جبل ، وذلك إذا عمل شغل على النظام . واحدى الأسئلة الرئيسية بالنسبة للكيمياء ، والتى يلزم الأجابة عليها ، هو لماذا تحدث تفاعلات كيميائية ، فمثلا لماذا يحدث التفاعل التالى تلقائيا ، دون مساعدة من الخارج .



فى حين لا يحدث التفاعل التالى إطلاقاً



ولماذا تصبح بعض التفاعلات تلقائية عند رفع درجة الحرارة (يذوب الثلج تلقائياً مجرد رفع الحرارة أعلى من 273K). كما أن التفاعل بين غازى O_2, H_2 ، يعتبر تلقائياً من حيث الطاقة ، ولكنه يسرى بمعدل بطيء جداً عند درجة حرارة الغرفة . ولكن عند إضافة عامل حفز مثل البلاتين المجزأ تجزئاً دقيقاً ، فإنه يسرع التفاعل إلى حد الانفجار دون أن يتأثر التغيير الكلى فى الطاقة بالنسبة للتفاعل . وبالرغم من حقيقة أنه قد يكون تفاعل ما عند درجة حرارة معينة ، متاحاً من حيث الطاقة (energetically feasible) ، إلا أنه قد لا يحدث بمعدل ملموس . أما التفاعل الذى لا يكون متاحاً من حيث الطاقة ، فإنه سوف لا يحدث إطلاقاً . وللإجابة عن تلك التساؤلات ، سوف نحاول أولاً تعريف ما هى القوة الدافعة وراء حدوث التفاعلات الكيميائية . فإذا أخذنا فى الاعتبار المستوى الذرى ، والجزيئى ، فإننا يمكن أن نقترح أن التلقائية تكون أيضاً مصحوبة بنقص فى طاقة الوضع . ويبدو ذلك معقولاً ، لأن مثل هذا النقص فى الطاقة يؤدي إلى الحصول على نواتج تفاعل أكثر ثباتاً من المواد المتفاعلة . إذ تنكسر روابط أضعف ، وتتكون روابط أقوى . وسوف تنتقل الطاقة المتحررة من النظام ، إلى الوسط المحيط ، بالنسبة لتفاعل طارد للحرارة . ولكن هناك أيضاً أمثلة لتفاعلات ماصة للحرارة ، والتي تعتبر تلقائية مثل ذوبان كثير من الأملاح فى الماء مع امتصاص حرارة الذوبان . وبالرغم من أن ذلك الذوبان تنكسر فيه روابط ، وتتكون روابط كيميائية أخرى ، إلا أنه ينظر إليه على أنه تفاعل فيزيائى . ومع ذلك ، فإن التفاعل التالى مثلاً :



يعتبر تفاعلاً كيميائياً ، تلقائياً ، وماصاً للحرارة ، وفيه يتفاعل 1 mole - من صلب ، مع 6 moles من مادة سائلة ، وينتج 1 mole من صلب ، 18 moles من مواد غازية . والأمر الهام فى هذا المثال هو أنه قد حدثت زيادة فى عدد الجزيئات ، أثناء التفاعل ، وبصفة خاصة فى الحالة الغازية ، بحيث يمكننا القول بأنه قد حدثت زيادة فى عدم الانتظام (increase in disorder) . ولنتظر أولاً حالة من حالات التغيرات التلقائية ، والتي لا تتضمن إنتقالاً لطاقة على الإطلاق . وفى الحقيقة ، فإننا فى هذا المثال

سوف نتخلص من أى إمكانية لانتقال طاقة ، قد تحدث ، وذلك بإجراء العملية فى نظام معزول ، ومنع أى طاقة يمكن أن تدخل إلى النظام ، أو تخرج منه . وبذلك نتحقق من أن الطاقة الداخلية سوف تبقى ثابتة . ولنفرض لدينا وعاء (A) به عدد من جزيئات غاز ، ووعاء (B) به عدد آخر من جزيئات الغاز ، وبينهما صنبور . وإذا وصل الوعاءان بفتح الصنبور ، فإن الغازين سوف يمتزجان تلقائيا ، لانتاج وضع جديد فى حالة إتزان . ولا يمكن أن تنعكس عملية الامتزاج هذه تلقائيا ، أى أنه لا يمكن للغازين فى هذه الحالة الجديدة ، أن يعودا ثانية إلى حالة عدم الامتزاج . ومن الواضح أن مثل هذا النوع من الامتزاج لاعلاقة له بطاقة الحركة ، ولكنه يتعلق باحتمالية كل ترتيب ممكن فى النظام . وللسهولة ، نفرض فى بادئ الأمر أن الوعاء A به 4 جزيئات يرمز لها بالرموز d,c,b,a . وأن الوعاء B خالى من الجزيئات وعند فتح الصنبور بين الوعاءين ، وإذا كان سلوك الجزيئات عشوائيا ، فإن احتمالية أن يتخذ النظام حالات الامتزاج ، بدءا من امكانية توزيع الجزيئات لنفسها بين الوعاءين باعداد مختلفة ، إلى احتمال أن يصبح فى (A) 0.0 جزيء ، وفى B 4 جزيئات ، سوف يكون أكثر من احتمالية اتخاذ النظام وضع حالته الابتدائية وإبقائه عليها ، نظراً لأنه يوجد عديد من حالات الامتزاج المتاحة . وإن الترتيبات الممكنة حدوثها نتيجة لإنتقال الجزيء a ، أو b ، أو c ، أو d ووجود أحدهما مع الآخر هى :

- ١ - أن تبقى الجزيئات الأربع فى الوعاء A ، ويصبح الوعاء B خاليا .
والاحتمال النسبى لهذا الوضع هو $\left(\frac{1}{16} = 0.0625 \right)$.
- ٢ - أن يبقى فى الوعاء A ثلاث جزيئات من الأربع ، وينتقل إلى الوعاء B جزيء واحد منها ، (a أو b أو c أو d) - والاحتمال النسبى لهذا الوضع هو $\left(\frac{4}{16} = 0.250 \right)$.
- ٣ - أن يبقى فى الوعاء A جزيئان من الأربع ، وينتقل فى الوعاء B جزيئان منها . أى أنه قد حدث توزيع متساوى . والاحتمال النسبى لهذا الوضع هو $\left(\frac{6}{16} = 0.375 \right)$.
- ٤ - أن يبقى فى الوعاء A جزيء واحد ، وينتقل إلى الوعاء B ثلاثة من الأربع ،

والاحتمال النسبي لهذا الوضع هو $\left(\frac{4}{16} = 0.250\right)$.

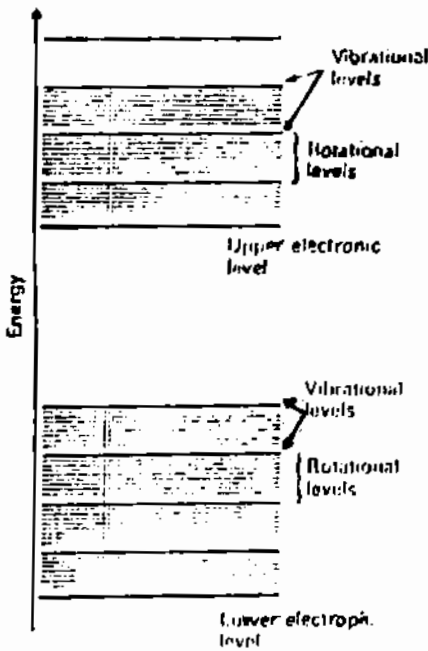
هـ - أن يصبح الوعاء A خالياً ، وتنتقل الجزيئات الأربع إلى الوعاء B

والاحتمال النسبي لهذا الوضع هو $\left(\frac{1}{16} = 0.0625\right)$.

ومن الواضح أن الاحتمال النسبي للتوزيع المتساوي بين الوعائين هو الأكبر من أي ترتيب آخر . ويطلق على هذه الترتيبات المختلفة بالحالات الصغيرة جداً (microstates) . وعندما تساوت إمكانية التوزيع المتساوي كما في الترتيب (٢) ، عند تساوي جميع الشروط الأخرى لكل جزيء ، فإن النظام يميل إلى اتخاذ الترتيب الذي يتميز بالنهاية العظمى لعدد الحالات الصغيرة جداً والمتكافئة . وحيث أنه في هذا المثال ، يوجد 16 حالة صغيرة جداً ، منها 6 حالات صغيرة جداً متكافئة ، تتميز بتوزيع متساوي للجزيئات بين الوعائين ، فإن ذلك يعتبر الوضع الأكثر احتمالاً ، والذي يتبناه النظام . ويعتبر ذلك أيضاً مثالا لزيادة في عدم الانتظام . وكلما إزداد عدد الجزيئات ، فإن احتمالية عدم الامتزاج في النظام سوف تصبح أقل فأقل ، بحيث أنه إذا أخذنا في الاعتبار واحد مول من غاز ، أي حوالي 6×10^{23} جزيء ، فإن احتمالية عدم الامتزاج يمكن اعتبارها منعدمة تماما .

والآن ، سوف نطبق مناقشة مماثلة ، على طريقة توزيع الطاقة في نظام كيميائي . وقد سبق أن ناقشنا (الباب الأول) الطريقة التي بها تحدث تغيرات في طاقة نظام كيميائي لجزيئات غاز ، يمكن أن تعزى إلى اسهامات من طاقات الكترونية ، إهتزازية ، دورانية ، وإنتقالية (في خط مستقيم) . كما أشرنا أيضاً إلى أن إنتقال تلك المسهامات في الطاقة ، إنما تخضع لتقييدات كمية (quantum restrictions) بحيث أنه يمكن أن يحدث الإنتقال فقط في أعداد صحيحة محددة (integral quantum numbers) من الكوانتا . وإخيراً ، فإننا أشرنا إلى أن حجم تلك الكوانتا يسرى طبقاً للترتيب التالي :

الكتروني < إهتزازي < دوراني < إنتقالي في خط مستقيم . وبذلك ، فإنه من الملائم أن نتصور بأن الطاقة الكلية للنظام ، تكون موزعة بين عدد من مستويات طاقة يمثلها الشكل (٢) . وبالرغم من اعتباره مبسطاً للحالة الفعلية في الذرة ، إلا أن قبوله كنموذج ، إنما يتأيد بدليل من أطياف الجزيئات . ومرة ثانية ، فإن الطريقة التي بها تتوزع الطاقة الكلية للنظام بين تلك المستويات ، إنما تتحدد طبقاً لقوانين الإحتمال . ولتوضيح كيف يحدث



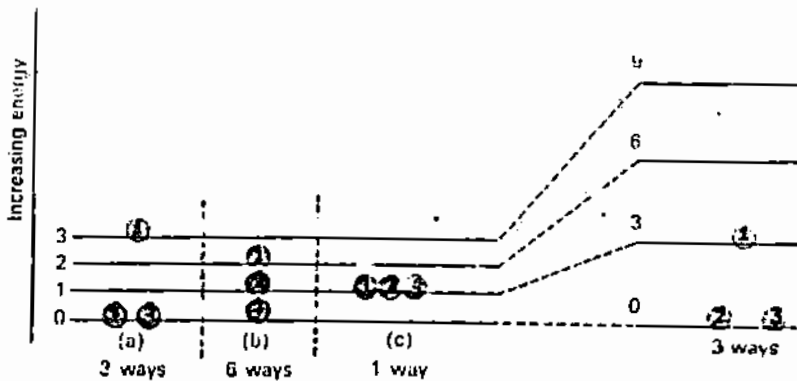
شكل (٢)

مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية ،
مصحوبة بمستوى طاقة الكترونية (ليسا
بنفس التدرج) . وأن الكوانتا الانتقالية
تكون صغيرة بالمقارنة ، بحيث يصعب أن
يتضمنها الشكل

ذلك ، نعتبر نظاماً أبسط كما بالشكل (٣) ،
الذي يوضح كيف يمكن أن يتوزع مجموع ثلاث
وحدات طاقة ، بين ثلاث جزيئات ، وذلك في
مستويات طاقة ، يبعد كل منها عن الآخر ،
بمقدار وحدة طاقة (1 unit apart)
وبينما يوجد طريق واحد لإحراز الحالة (٢) ، فإنه
يوجد ثلاث طرق (بإعتبار أن كل جزيء يكون
متميزاً) لإحراز الحالة (a) ، وست طرق لإحراز
الحالة (b) . وإذا أعتبرنا أن كل حالة صغيرة
جداً (microstate) منفردة ، تكون ممكنة
بالتساوي ، (وأنه يوجد مجموع قدره (10) من تلك
الحالات الصغيرة جداً ، فإن الإحتمالات النسبية
للحالات (a) ، (b) ، (c) سوف تصبح

حاله (a) : حالة (b) : حالة (c)

$$\frac{1}{10} = 0.1 : \frac{6}{10} = 0.6 : \frac{3}{10} = 0.3$$



شكل (٣) الحالات الممكنة التي يمكن بها أن تتوزع ثلاث وحدات من طاقة بين ثلاث جزيئات .

وإذا افترضنا أنه يمكن للفجوة بين مستويات الطاقة أن تزداد فجأة ، بحيث يصبح حجم كوانتا الطاقة أكبر ، وأن كل مستوى جديد يمثل (3) من المستويات السابقة . فإن عدد الترتيبات سوف يتناقص في الحال بشدة وفى الحقيقة إلى (3) ، كما هو واضح من الامتداد فى الشكل (٣) .

ولقد رأينا الآن كيف يؤدي تكمية الطاقة (quantization of energy) الى وجود عدد محدد من الطرق التي بها يمكن لنظام كيميائي أن ينظم طاقته . وإن النظام يتبنى ذلك الترتيب الذي يمنحه أقصى احتمال احصائي . فكلما قل حجم كوانتا الطاقة كلما كبر عدد الترتيبات (أو عدد الحالات الصغيرة جدا) ، والتي يمكن للنظام أن يتبناها .

وبالنسبة لنظام كيميائي حقيقى يحتوى على عدد كبير من الجزيئات ، فإنه يمكن وصف توزيع الطاقة فيه بواسطة قانون بولتزمان للتوزيع . فإذا وجد عدد من الذرات ، أو الجزيئات قدره N فى نظام، وموزعة بالنسبة لمستويات الطاقة ، 0 ، 1 ، 2 ، 3 ... الخ ، بحيث أن N_0 يشغل المستوى (0) ، N_1 يشغل المستوى (1) ، N_2 يشغل المستوى (2) وهكذا ، فإن

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(E_1 - E_0)/kT} \quad (24)$$

حيث $(E_1 - E_0)$ - الفرق فى الطاقة بين مستويى الطاقة (0) ، (1) .
k - ثابت بولتزمان

السعة الحرارية Heat Capacity

من المعلوم أن كمية الحرارة q ، التي يجب أن تكتسبها عينة من مادة ، لكي تغير درجة حرارتها من T_1 الى T_2 ، تتناسب طرديا مع كمية المادة الموجودة (n mole) ، وفرق درجات الحرارة ΔT ، أى أن $q \propto n \Delta T$. وإن ثابت التناسب عبارة عن مقدار ثابت يميز تلك المادة المعينة . ويعرف بالسعة الحرارية المولارية (C) (molar heat capacity) ، عندما يعبر عن كمية المادة بالمول ، وتمييزها $\text{cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$. وهى عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد مول من مادة درجة واحدة (كلفن ، أو $^{\circ}\text{C}$) ($C_{H_2O} = 18 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$) .

$$q = n C \Delta T$$

وإذا عبرنا عن كتلة المادة بالجرام (m) ، c كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1g من المادة درجة واحدة ، فإن الثابت يعرف بالحرارة النوعية للمادة (specific heat) ، وبذلك يكون .

$$q = m c \Delta T$$

ووحدة كمية الحرارة هي الكالورى (calorie) وتمييزة $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$. وهو عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1g من الماء من 14.5°C إلى 15.5°C .

وبالنسبة لعملية عند حجم ثابت ، فإن العلاقة (19) تصبح

$$C_v = q_v / n \Delta T = \Delta E / n \Delta T \quad (25)$$

وتعرف C_v فى هذه الحالة بمتوسط السعة الحرارية ، على مدى متناه (ΔT) من درجات الحرارة . وحيث أن السعة الحرارية ، دالة لدرجة الحرارة ، فإن من الأفضل تعريفها عن طريق تغير متناه فى الصفر . وبالنسبة لواحد مول يكون :

$$C_v = \left(\partial \bar{E} / \partial T \right)_v$$

حيث \bar{E} - الطاقة المولارية ، أى طاقة واحد مول من مادة .

ويلاحظ أن $\left(\partial \bar{E} / \partial T \right)_v$ عبارة عن مشتق جزئى (partial derivative) ،

أشير فيه الى الحجم بأنه ثابت .

وبالنسبة لعملية عند ضغط ثابت ، فإننا نستنبط من العلاقة (23) أن

$$C_p = q_p / n \Delta T = \Delta H / n \Delta T \quad ;$$

$$\text{or} \quad C_p = \left(\partial H / \partial T \right)_p \quad (26)$$

وتعتبر العلاقتان (25) ، (26) تعريفين للسعة الحرارية ، عند حجم ثابت ، وعند

ضغط ثابت على الترتيب .

٥ - التفسير الجهرى للطاقة ، ودرجة الحرارة

تعنى الديناميكا الحرارية التقليدية بتجمعات كبيرة نسبيا من المادة ، بدلا من الجزيئات المفردة . وتعرف خواص المادة بالنسبة لمقدار كبير نسبيا منها ، بالخواص الماكروسكوبية (التى يمكن ادراكها بسهولة macroscopic) ، بينما تعرف تلك الخواص التى تتعلق بجسيمات ، أو تجميعات النظرية الذرية أو الجزيئية بالخواص الميكروسكوبية (أو المجهرية microscopic) . فإذا كانت النظرية المجهرية صحيحة ،

لأصبحت الخواص الماكروسكوبية ، عبارة عن اظهر ملاحظ للسلوك الجزيئى ، والذرى .
 فنظرية كيمياء الكم (quantum chemistry) تعتبر أن الجزيء يمتلك طاقة فى أوجه
 متعددة . وان عملية الربط بين طاقة الجزيئات المفردة ، والطاقة الماكروسكوبية لتجمع كبير
 من الجزيئات ، تتطلب استعمال رياضيات معقدة فى مجال الميكانيكا الاحصائية ومع ذلك ،
 فإننا ، فى مجال التفسير المجهرى للطاقة ، ودرجة الحرارة ، سوف نتعامل مع حالة بسيطة
 لغاز مثالى احادى الذرية حيث يمكن الاستفادة من نتائج مثل هذا النظام فى تفسير انظمة
 ثرموديناميكية ، عن طريق الجزيئات التى تكونه .

والنظرية المجهرية التى سوف ندرسها فى النظرية الحركية الجزيئية ، التى سبق
 دراستها فى الباب الأول ، حيث توصلنا إلى أن

$$PV = \frac{1}{3} n N m c^2 \quad (27)$$

حيث n - عدد المولات من الجسيمات الموجودة ، N - عدد أفوجادرو ،
 V - حجم الوعاء ، c^2 - متوسط مربع السرعة ، وتعرف بمتوسط سرعات جميع
 الجسيمات ، مربعة .

والطاقة الماكروسكوبية E_1 (E_{total}) هى حينئذ مجموع الطاقات المجهرية لجميع
 الجسيمات .

$$E_1 = n N \bar{\epsilon} = n N \left(\frac{1}{2} m c^2 \right) \quad (28)$$

حيث $\bar{\epsilon}$ - هى متوسط طاقة الجسيم . وبجمع المعادلتين (27) ، (28) نجد أن

$$PV = \frac{2}{3} E_1 = \frac{2}{3} n \bar{E}_1 \quad (29)$$

حيث \bar{E} - الطاقة الكيناتيكية المولارية . وإن مثل هذا الغاز المثالى احادى الذرية ،

سوف يطبع معادلة الغاز المثالى . وإذا كانت افتراضاتنا صحيحة فإن :

$$PV = n R T = \frac{2}{3} \bar{E} \quad (30)$$

$$\therefore \bar{E}_1 = \frac{3}{2} R T \quad (31)$$

وتوضح المعادلة (31) الطاقة الكيناتيكية لغاز ما ، كدالة لمتغير حالة ، وهو درجة

الحرارة . ويجمع العلاقتين (28) ، (30) ، نجد أن

$$T = \frac{1}{3} (N m c^2) / R = \frac{1}{3} m c^2 / k \quad (32)$$

حيث k - ثابت بولتزمان ، أى ثابت الغاز لكل جزيء ، وقيمته 1.38044×10^{-16} erg deg⁻¹ . وبذلك فإن درجة الحرارة الماكروسكوبية ، ترتبط مباشرة بحركة الجسيمات المجهرية . وسوف يكون لهذا المبدأ أيضا ، فائدة كبيرة عند التعامل مع أنظمة أكثر تعقيدا .

ويمكننا الآن أن نربط هذه الطاقة E_i ، بالديناميكا الحرارية ، أو بالطاقة الداخلية حيث $\Delta E = q - w$. ولنعتبر تغيرا من حالة يكون فيها حجم واحد مول من غاز مثالي أحادي الذرية هو V_1 ، ودرجة حرارته T_1 ، الى حالة أخرى يكون فيها متغيرا الحالة هما V_2 ، T_2 . وبالنسبة لهذا التغير فى الحالة عند حجم ثابت ، ومن العلاقة (31) نجد أن :

$$\Delta E = q - w = q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_2 - T_1)$$

وبالنسبة للتغير فى الطاقة E_i ، ومن العلاقة (31) نجد أن

$$\Delta E_i = \frac{3}{2} RT_2 - \frac{3}{2} RT_1 = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

وإذا كانت السعة الحرارية عند حجم ثابت تساوى $\frac{3}{2} R$ ، فإنه يتضح أن التغير فى الطاقة الكيناتيكية الكلية لغاز مثالي أحادي الذرية ، هى نفسها مثل التغير فى الطاقة الداخلية الثيرموديناميكية . وقد وجد عمليا أن C_v للهيليوم (غاز احادى الذرية) تساوى $2.983 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ ، أو $\frac{3}{2} R$. ويبدو أن السلوك المتوقع من النموذج المقترح بالنسبة لغاز أحادى الذرية ، متفقا إلى حد كبير مع التجربة .

التفسير الجهرى لمعادلة فان درفال

يمكننا ايضا استخدام الافكار التى طرحت بالنسبة للنظرية الجزيئية للغازات فى تفسير معادلة فان درفال (الباب الأول) .
عند استنباط معادلة فان درفال ، أدخل تصحيح بالنسبة لحجم مول من جزيئات

غاز b (وحداته لترمول⁻¹) ، ليصبح حجم الفراغ الذي تتحرك فيه الجزيئات هو $(V - nb)$.

كما أجرى تصحيح بالنسبة للضغط الفعال للغاز ، ليصبح $(P_{ext} + P')$ ، حيث P_{ext} - الضغط الخارجى ، P' - ضغط التماسك الذى تبذله جزيئات الغاز بينها وبين بعضها . وإن الحد P' يتناسب طرديا مع مربع الكثافة . وينشأ تربيع الحد من حقيقة أنه عندما تضاعف الكثافة ، فإنه كلا من عدد الجزيئات الجاذبة ، وعدد الجزيئات المجتذبة سوف يكون مضاعفا . وحيث أن الكثافة تتناسب طرديا مع n/V ، فإنه ينتج أن $P' = a (n/V)^2$ ، ويصبح الحد المصحح للضغط هو $(P + an^2 / V^2)$. ووحدة ثابت التناسب a هي $\text{atm. l}^2 \text{ mole}^{-2}$. وهكذا تطورت معادلة فان درفال إلى الصورة

$$(P + a n^2 / V^2) (V - n b) = R T$$

التالية

ويمكن كيفيا ، التحقق من صحة اقحام المقدار b ، وذلك بالتعرف المبدئى على حجوم الذرات ، والجزيئات . فالعلاقة بين حجوم جزيئات الهيدروجين ، والنيتروجين ، والكلور ، والبنزين هي $H_2 < N_2 < Cl_2 < C_6H_6$. وحيث أن b اعتبرت الحجم الذى يشغله فعلا واحد مول من الجزيئات ، فإن قيم b ، يجب أن تتبع نفس الترتيب . وقد تبين صحة ذلك عمليا .

ومن الواضح أن الثابت a يرتبط بقوى التعامل المتبادل بين الجزيئات . ومن الممكن أن نتوقع أن سهولة إسالة غاز ترتبط بقوى التعامل المتبادلة بين جزيئات ، وبالتالي بالمقدار a .

ومن المتوقع بالنسبة لمادة ذات القيمة العادية للثابت a وبالتالي قيمة كبيرة للتعامل المتبادل بين الجزيئات ، أن تتحول إلى سائل عند درجات حرارة عالية نسبيا ، وأنها سوف تكون لها درجة غليان عالية وقد تبين عمليا ، وجود ارتباط بين قيم a ، ودرجات الغليان ، بالرغم من أن الاتفاق ليس تاما .

وعندما ترتفع درجة الحرارة لدرجة كافية ، فإننا نصل إلى نقطة ، لا تكون المادة بعدها موجودة فى الحالة السائلة . بصرف النظر عن الضغط . وتعرف درجة الحرارة تلك بالدرجة الحرجة T_c . وإن أقل ضغط يؤدي إلى الاسالة عند T_c ، يعرف بالضغط الحرج P_c . ومن المتوقع لتلك المواد ذات التعامل المتبادل القوى بين الجزيئات (وقيم كبيرة للمقدار

(a أن تصل إلى حالاتها الحرجة عند قيم لدرجات الحرارة ، والضغط ، أعلى من تلك الخاصة بالمواد ذات قيم a المنخفضة ، وفي الحقيقة ، فإن نقطة غليان سائل تكون عادة 2/3 من درجة الحرارة الحرجة (على تدرج كلفن) . كما أوضحنا من معادلة فان درفال عند الحالة الحرجة أن

$$b = RT_c / 8P_c = \frac{1}{3} V_c \quad \text{وأن} \quad , \quad a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c}$$

وفي الحقيقة تستخدم هذه العلاقات في جدولة معظم قيم a , b للغازات ، وذلك من القيم التجريبية لتغيراتها الحرجة ، وقد وجد اتفاق بين قيم a , b المحسوبة نظريا ، والقيم العملية ، وذلك قرب النقطة الحرجة للغازات . ولكن قد يحدث اختلاف ملاحظ عند مناطق بعيدة عن النقطة الحرجة .

التغيرات في الطاقة ، والانتالبي لغاز مثالي

Energy , and Enthalpy changes for an ideal gas .

لقد ساعدنا التحليل بالنسبة لغاز مثالي أحادي الذرية ، باستخدام النظرية الحركية، على استنباط التعبير $\bar{E}_1 = \frac{3}{2} RT$ بالنسبة لطاقته كدالة لمتغير حالة .
وانعود إلى العلاقة (5a):

$$. d\bar{E} = (\partial \bar{E} / \partial V)_T dV + (\partial \bar{E} / \partial T)_V dT$$

وبالنسبة لغاز مثالي حيث $(\partial \bar{E} / \partial V)_T = 0$ تكون الطاقة دالة لدرجة الحرارة فقط ، وليس للحجم أي أن الطاقة الداخلية لكمية ثابتة من غاز مثالي ، عند درجة حرارة ثابتة ، لا تعتمد على حجمة (حيث أقترح أنه لا يوجد تجاذب بين جزيئات الغاز المثالي) .
وكذلك وجدنا من العلاقة (25) أن $(\partial E / \partial T)_V = C_v$ ، وبذلك فإنه بالنسبة لغاز مثالي يكون :

$$dE = n C_v dT \quad (33a)$$

$$\text{and} \quad \Delta E = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (33b)$$

أي أنه إذا أبقى على الحجم ثابتا ، فإن العلاقتين (33a) ، (33b) تكونان صحيحتين لأي مادة .

وبالنسبة لغاز مثالي ، فإن هاتين العلاقتين تكونان دائما صحيحتين ، حتى لو تغير

الحجم أثناء العملية ، وبالنسبة لعملية ايزوثيرمالية (isothermal) تشتمل على غاز مثالي ، فإن التغير في طاقتها يكن دائما مساويا للصفر ، حيث أن تكامل المقدار $C_v dT$ سوف يكون دائما مساويا للصفر .

فإذا قام أى غاز سواء كان حقيقيا ، أو مثاليا بشغل فى تمدد ايزوثيرمالي ، فإنه لابد أن يمتص كمية من الحرارة لكي يعوض الشغل المبذول . ونتيجة لعدم تغير درجة الحرارة ، فإن الطاقة الداخلية للغاز تبقى ثابتة دون تغيير أى أن $\Delta E = 0.0$. وحينئذ ، فإن الشغل الذى يعمله الغاز يساوى بالضبط كمية الحرارة الممتصة . ويقال إن الغاز تمدد ايزوثيرماليا ، حيث $q = w$.

أما إذا اكتسب الغاز كمية من الحرارة عند حجم ثابت ، ولم يعمل شغلا ، (حيث $w=0$) فإن الزيادة فى الطاقة الداخلية (ΔE) للغاز ، عند ارتفاع درجة حرارته سوف تساوى بالضبط كمية الحرارة الممتصة ، أى أن $\Delta E = q_v$.

أما فى العملية الأدياباتية ، فإن الغاز لا يعطى ولا يكتسب حرارة ، من الوسط المحيط ، أى أن $q = 0$ ، فإذا ضغط الغاز ، وهو معزول ، فإن الزيادة فى الطاقة الداخلية تساوى بالضبط الشغل اللازم لضغطه $\Delta E = -w$

وبالمثل ، فإنه بدءا بالعلاقة

$$d\bar{F} = (\partial \bar{F} / \partial T)_p dT + (\partial \bar{F} / \partial P)_T dP \quad (5 b)$$

$$dH = n C_p dT \quad (34 a)$$

$$\text{and} \quad \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (34 b)$$

تكون المعادلتان (34a) ، (34b) دائما صحيحتين بالنسبة لغاز مثالي ، حتى فى

العمليات التى لا يكون فيها الضغط ثابتا ، وكذلك يكون $\Delta H = 0$ ، عندما يقوم غاز

مثالي بتغير ايزوثيرمالي فى الحالة . ولنعود ثانية إلى العلاقة (18) :

$$d\bar{H} = d\bar{E} + d(\bar{P}V) \quad (35)$$

وبالنسبة لغاز مثالي أحادى الذرية ، تنطبق المعادلتان (33) ، (34) ونجد أن

$$C_p dT = C_v dT + d(RT)$$

$$(C_p - C_v) dT = R dT$$

وبالتكامل ، مع اعتبار أن C_p ، C_v لا يعتمدان على درجة الحرارة عند مدى ضيق من درجات الحرارة ، وأن

$$\begin{aligned} (C_p - C_v) \int_{T_1}^{T_2} dT &= R \int_{T_1}^{T_2} dT \\ (C_p - C_v) \Delta T &= R \Delta T \\ \therefore C_p - C_v &= R \end{aligned} \quad (36)$$

وحيث أن معظم المواد تتمدد عند تسخينها ، فإن C_p تكون أكبر بصفة منتظمة من C_v .

وبالنسبة لغاز مثالي تكون C_p اكبر من C_v بكمية قدرها R .

مثال (١٠)

عين C_p ، C_v بالنسبة لغاز مثالي أحادي الذرية

$$\begin{aligned} C_v &= (\partial \bar{E} / \partial T)_v = d \left(\frac{3}{2} RT \right) / dT && \text{الاجابة} \\ &= \left(\frac{3}{2} \right) R = \left(\frac{3}{2} \right) 2 = 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1} \\ C_p &= C_v + R = \frac{5}{2} R = 5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1} \end{aligned}$$

٦ - العمليات الأديباتية Adiabatic Processes

هي تلك العملية التي لا يحدث فيها تبادل حرارى بين النظام ، ووسطه المحيط . ويعبراً أخرى فى العملية الأديباتية ، لا تدخل حرارة إلى النظام ، ولا تخرج منه ، بحيث أن $q = 0$. وإن شغلا سوف يحدث على حساب الطاقة الداخلية للغاز . وبذلك ، فإنه إذا عمل شغل على النظام ، فإن طاقته الداخلية سوف تزداد . وبالعكس ، فإنه إذا عمل شغل بواسطة النظام ، فإن طاقته الداخلية سوف تنقص ، وبالتالي تنخفض درجة حرارة ذلك النظام .

ولنعتبر لدينا واحد مول من غاز مثالي ، وبالنسبة لعملية أديباتية ($q = 0$) ، ومن

القانون الأول نجد أن

$$dE = -w = -P dV$$

ولكننا نعلم بالنسبة لغاز مثالي، أن طاقة كمية معينة منه تتغير بتغير درجة الحرارة فقط، أي أن $dE = C_v dT$ ، وبالتعويض بهذه العلاقة في المعادلة السابقة، نجد أن:

$$C_v dT = -P dV \quad (37)$$

وبالنسبة لغاز مثالي $P = \frac{RT}{V}$ ، وبالتعويض بقيمة P ، وإعادة الترتيب

$$\therefore C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad (38)$$

وهنا نعتبر أن C_v لا تعتمد على مدى درجات الحرارة الضيق. وبالنسبة لعملية

يتحول فيها حجم الغاز من V_1 عند درجة حرارة T_1 ، إلى حجم جديد V_2 ، ودرجة

حرارة T_2 ، نجد أن

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{or}$$

$$\frac{C_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1} \quad (39)$$

وبإعادة ترتيب العلاقة (39)، نجد أن

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_v} \quad (40)$$

وبالإضافة إلى ذلك، فإنه بالنسبة لغاز مثالي، وجدنا أن العلاقة بين C_p ، C_v هي

$$C_p - C_v = R$$

وبالتعويض في العلاقة (40) نجد أن

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} \quad (41)$$

$$\text{or} \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (41 - a)$$

حيث النسبة بين السعتين الحراريتين عند ضغط ثابت ، وعند حجم ثابت هي $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

ويأخذ مقابل اللوغاريتم على كلا جانبي العلاقة (41 - a)، نجد أن

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$\text{or} \quad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad (42)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

وبالتعويض عن قيمة T في العلاقة (42) نجد أن

$$\frac{P_2 V_2}{R} (V_2)^{\gamma-1} = \frac{P_1 V_1}{R} (V_1)^{\gamma-1} \quad \text{or}$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad (43)$$

$$PV^\gamma = \text{const}$$

وبالمثل ، فإنه بالتعويض عن V بالمقدار $\frac{RT}{P}$ في العلاقة (43) ، نجد أن

$$P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^\gamma \quad \text{or}$$

$$T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} \quad (44)$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$$

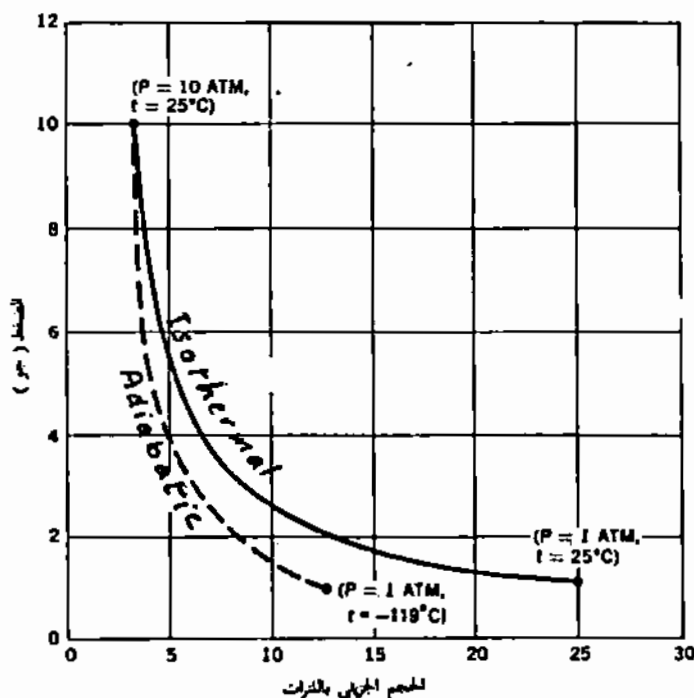
ويمكن تلخيص النتائج في المعادلات (42) ، (43) ، و (44) بالشكل الملائم التالي

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant} \quad , \quad PV^\gamma = \text{constant} \quad \text{and}$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$$

وتنطبق هذه العلاقات بالنسبة لتغير أدياباتي ميكانيكي لغاز مثالي . وفي التغير الايزوثيرمالي حيث $PV = \text{constant}$ ، فان الغاز عندما يتمدد ايزوثيرماليا ، فإنه يمتص كمية من الحرارة تعادل الشغل الذي يبذله الغاز.

أما بالنسبة للتمدد الأدياباتي حيث $P V^\gamma = \text{constant}$ ، وأن $\gamma > 1$ ، فإن الغاز يستهلك جزءاً من طاقته الداخلية عند أدائه للشغل المبذول في التمدد ، ونتيجة لذلك تنخفض درجة حرارة الغاز . وإذا أُجريت مقارنة للعلاقة بين P ، مقابل V لهاتين العمليتين الانعكاسيتين ، يمكننا أن نرى أنه عند نفس قيمتي الضغط ، والحجم الابتدائيتين ، فإن التمدد الأيزوثيرمالي ينتهي إلى قيمة ضغط نهائي أعلى منه بالنسبة للضغط النهائي في حالة التمدد الأدياباتي ، حيث يكون مقدار التغير في الضغط بالنسبة لعملية تمدد معطاه أكبر منه بالنسبة للتمدد الأيزوثيرمالي الذي يعطى علاقة ذات إنحدار أكبر . ويتضح ذلك بالشكل (٤) ، ويعزى السبب في ذلك إلى حقيقة أن التمدد الأدياباتي يكون مصحوباً بنقص في درجة الحرارة الذي تميل إلى تقليل الحجم .



شكل (٤) التمدد الأيزوثيرمالي ، والأدياباتي

الانعكاسيين ، لواحد مول من N_2 ($\gamma = 1.4$) .

مثال ، (١١) .

احسب q ، w ، ΔE بالنسبة لتحويل 1 mole من ماء إلى بخار عند

$P = 1 \text{ atm}$ ، 100°C علماً بأن الحرارة الكامنة للتبخير هي 9720 cal .

$$q = 9720 \text{ cal} \quad \cdot \text{ الحل}$$

وحيث أن الشغل المبذول في العملية ينتج من تمدد النظام ، فإن

$$w = P dV$$

وعلاوة على ذلك ، فإن الضغط يبقى ثابتا ، وبالتكامل نجد أن

$$\begin{aligned} w &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV \\ &= P (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$V_1 = 18 \text{ c.c.} \quad \text{حجم واحد مول من الماء السائل}$$

$$V_2 = \left(\frac{373}{273} \right) (22400) \quad \text{حجم واحد مول من البخار}$$

$$= 30600 \text{ c.c.}$$

وبذلك فإن شغل التمدد هو

$$w = 1 (30600 - 18) = 30582 \text{ c.c. atm}$$

$$= 740 \text{ cal} .$$

ويمكن من القانون الأول حساب التغير في الطاقة الداخلية

$$\Delta E = q - w = 9720 - 740 = 8980 \text{ cal} .$$

وبالنسبة لهذه العملية ، فإن معظم كمية الحرارة المكتسبة سوف تؤدي إلى زيادة

الطاقة الداخلية للماء ، وإن كسرا بسيطا سوف يستهلك في دفع البخار إلى أعلى .

مثال (١٢)

أحسب q ، w ، ΔE لتمدد انعكاسي قام به 10 moles من غاز مثالي من ضغط ابتدائي قدره 1 atm إلى ضغط نهائي قدره 0.1 atm وذلك عند درجة حرارة ثابتة 0.0°C .

الحل : الطاقة الداخلية لغاز مثالي تعتمد على درجة الحرارة ، وحيث أن درجة

الحرارة ثابتة في هذا المثال فإن $\Delta E = 0.0$. كما أن حد الشغل في هذا المثال هو

شغل التمدد $\int P dV$.

وإن كلا من V ، P يتغيران عند حدوث التمدد ، ولكن العلاقة $P V = n R T$ مع إبقاء T ثابتة تسمح بإجراء التكامل .

$$w = \int P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

or

$$w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ويأتى التعبير النهائي بأستخدام الضغط ، من حقيقة أن درجة الحرارة ثابتة

$$\therefore P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad ; \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

وبالتعويض

$$\begin{aligned} \therefore w &= (10) (1.987) (273) (2.303) \lg \frac{1.0}{0.1} \\ &= 1250 \text{ cal.} \end{aligned}$$

ومن العلاقة $q = \Delta E + w$ ، يمكن تعيين قيمة q

$$\begin{aligned} q &= 0 + 1250 \\ &= 1250 \text{ cal} \end{aligned}$$

وفى هذا المثال ، أستهلكت جميع الحرارة الممتصة فى شغل التمدد ، وبقيت الطاقة الداخلية للغاز دون تغيير .

٧ - شغل التمدد فى عملية اديباتية انعكاسية

تعطى العلاقة $w = P dV$ شغل التمدد فى خطوة متناهية فى الصغر بالنسبة لعملية اديباتية انعكاسية أى أن $P dV = - C_v dT$. وبالنسبة لعملية يمكن ادراكها ، فإن شغل التمدد الكلى w يساوى

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (45)$$

وباعتبار أن $C_v = \text{const.}$ ، فإنه يمكن تكامل العلاقة (45) لنجد أن

$$w = -C_v (T_2 - T_1) = C_v (T_1 - T_2) \quad (46)$$

$$\text{or } w = C_v T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

ولكن حيث أن

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma-1/\gamma}$$

$$\therefore w = C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma-1/\gamma}\right] \quad (47)$$

ويمكن الحصول على تعبير آخر بالنسبة لأقصى كمية شغل تعدد ادياباتي انعكاسي

لغاز مثالي ، كما يلي :

$$P V^\gamma = \text{const.}$$

ويتفاضل هذا التعبير ، نجد أن

$$\gamma P V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0$$

$$\gamma P dV + V dP = 0$$

$$\text{or } V dP = -\gamma P dV \quad (48)$$

وبالإضافة إلى ذلك ، فإنه بالتفاضل التام للعلاقة $P V = R T$ ، نجد أن

$$P dV + V dP = R dT$$

$$\text{or } V dP = R dT - P dV \quad (49)$$

وبالتعويض بقيمة $V dP$ في العلاقة (49) نجد أن

$$R dT - P dV = -\gamma P dV$$

$$\text{or } P dV = \frac{R dT}{(1 - \gamma)} \quad (50)$$

وبالنسبة لعدد n moles ، تصبح هذه العلاقة كما يلي

$$P dV = \frac{n R dT}{(1 - \gamma)} \quad (51)$$

وبالإضافة إلى ذلك فإنه

$$\therefore w_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

وبالتعويض عن قيمة $P dV$ في هذه العلاقة ، وتغيير الحدود إلى درجات الحرارة

المترادفة للحجوم ، نجد أن

$$w_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{R dT}{(1 - \gamma)}$$

$$\text{or } w_{\max} = \frac{R (T_2 - T_1)}{(1 - \gamma)} \quad (52)$$

وعندما تكون $T_2 > T_1$ ، وقيمة w_{\max} بالسالب ، فإن ذلك يعنى أن شغلا قد عمل

على الغاز . ولكن إذا كانت $T_2 < T_1$ ، وقيمة w_{\max} بالموجب ، كان ذلك دلالة على أن

الغاز قد عمل شغلا .

مثال (١٣)

احسب شغل التمدد الذى يقوم به 1 mole من غاز مثالى ، عند درجة حرارة

ابتدائية 25°C ، حيث تغير الضغط من 1 إلى 5 atm عند (أ) ظروف أيزوثيرمالية ، (ب)

ظروف أدياباتية . علما بأن $C_p = 7.0 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ،

و $C_v = 5.0 \text{ cal. deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

الحل ، (أ) عند ظروف أيزوثيرمالية

$$\begin{aligned} w_{\text{isothermal}} &= 2.303 R T \lg \frac{P_1}{P_2} \\ &= 2.303 \times 8.313 \times 10^7 \times 298.2 \lg \frac{1}{5} \\ &= -3.99 \times 10^{10} \text{ ergs mole}^{-1} \end{aligned}$$

(ب) عند ظروف أدياباتية

$$\begin{aligned} w_{\text{adiabatic}} &= C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\gamma-1/\gamma} \right] \\ C_v &= 5.0 \times 4.187 \times 10^7 \text{ ergs deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \\ \gamma &= \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} , \text{ or } \frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{2}{7} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 w_{\text{adiabatic}} &= 5.0 \times 4.187 \times 10^7 \times 298.2 \left[1 - \left(\frac{5}{1} \right)^{2/7} \right] \\
 &= 3.64 \times 10^{10} \text{ ergs mole}^{-1}
 \end{aligned}$$

مثال ١٤

ضغط 2 moles من N_2 عند stp ، انعكاسيا الى حجم قدره 10 liters .
 احسب الشغل المبذول عندما تجرى العملية (أ) ايزوثيرماليا ، (ب) أدياباتيا ، علما بأن $\gamma = 1.4$

$$V_2 = 10 \text{ l} \quad , \quad V_1 = 2 \times 22.4 = 44.8 \text{ l} \quad \text{الحل : (i)}$$

$$\begin{aligned}
 w_{\text{isothermal}} &= 2.303 R T \log \frac{V_2}{V_1} \\
 &= 2.303 \times 8.313 \times 10^7 \times 273.2 \lg \frac{10}{44.8} \\
 &= -3.405 \times 10^{10} \text{ ergs mole}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$w_{\text{adiabatic}} = \frac{R (T_2 - T_1)}{1 - \gamma} \quad \text{(ب)}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad ; \quad \text{or} \quad T_2 \times (10)^{0.4} = 273.2 \times (44.8)^{0.4}$$

$$T_2 = 497.4 \text{ K}$$

$$w_{\text{adiabatic}} = \frac{8.313 \times 10^7 (497.4 - 273.2)}{1 - 1.4}$$

$$= -4.663 \times 10^{11} \text{ ergs mole}^{-1}$$

ولقد ناقشنا حتى الآن بصفة أساسية العمليات التي يشترك فيها غاز ، ولكن يجب أن نؤكد ، بأن الديناميكا الحرارية شاملة ، وتنطبق على جميع الأنظمة الفيزيائية ، والكيميائية : غازات ، تفاعلات كيميائية وبطاريات ، خلايا جافة ، مساقط المياه ، وكذلك جسم الإنسان ، والأشرطة المطاطية ... الخ.

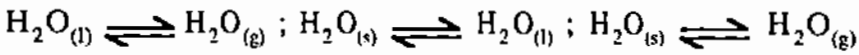
ولكن يجب الحرص بصفة خاصة على التفرقة بين المعادلات العامة (مثل

($C_p - C_v = R$ مثل) عند ظروف معينة (مثل $\Delta E = q - w$... الخ) وتلك التي تنطبق فقط عند ظروف معينة (مثل $C_p - C_v = R$)
والتي تنطبق فقط على غاز مثالي)

٨ - التحولات الصنفة (أو التحولات فى الأطوار)

Phase Transformations

تتعامل الديناميكا الحرارية مع جميع التغيرات فى الحالة ، ومن الواضح أن التحولات الصنفة لمادة من سائل إلى غاز (التبخير) ، ومن صلب إلى سائل (الانصهار) ، ومن صلب إلى غاز (التسامي) ، كلها عبارة عن تغيرات فى الحالة



ويعرف الصنف (أو الطور) بالنسبة لمادة ، كما هو موضح بين قوسين (s) لصلب ، (l) لسائل ، (g) لغاز . وإذا كان لمادة تشابه بلورى فإنه يجب إضافة تعريفات أخرى . فمثلا يوجد الكربون فى الحالة الصلبة على هيئة كل من جرافيت ، وماس ، ويلزم حينئذ كتابة $C_{(graphite)}$ ، أو $C_{(diamond)}$ ، بدلا من $C_{(s)}$.

ويصاحب هذه التغيرات فى الحالة الفيزيائية ، تغيرات فى الطاقة ، والانتالبي بالنسبة للنظام . ويمكن تقييم تلك الكميات التيرموديناميكية بالقياس المباشر للحرارة ، والشغل المتورطين فى العملية . وانتالبي التبخير ΔH_{vap} هو عبارة عن التغير فى الانتالبي المصاحب للتغير من سائل إلى غاز ، ويكون انتالبي الانصهار ΔH_{fus} بالنسبة لانتقال حالة من صلب إلى - سائل ، وانتالبي التسامي ΔH_{sub} لحالة الانتقال من صلب - إلى - غاز .

مثال ١٥ : أعتبرنا فى المثال رقم (٧) أن الحرارة المنطلقة أثناء العمليات الحيوية فى جسم شخص بالغ 3000 kcal / day وفى الثدييات ، فإن إحدى طرق التخلص من الحرارة الزائدة فى الجسم ، هى بتبخير العرق من على الجلد . وإذا اعتبرنا أن جميع تلك الحرارة ، كان يجب التخلص منها بواسطة عملية التبخير هذه . احسب كمية الماء التى يجب أن يشربها هذا الشخص لكى يتم فقدها بواسطة التبخير على مدى 24 hr .

الاجابة .

يتطلب تبخير 1.0 mole من الماء ، كمية من الحرارة قدرها 10.4 kcal عند

هذه الظروف (أى أن $\Delta H_{\text{vap}} = 10.4 \text{ k. cal mole}^{-1}$).

$$\text{عدد المولات من الماء التي يلزم تبخيرها} = \frac{3000 \text{ k. cal}}{10.4 \text{ k. cal mole}^{-1}} = 288 \text{ مول}$$

أو حوالي 5.18 liters (أو 1.37 gallon) من الماء ويعتبر تبخير سائل عند نقطة

غليانه العادية مثالا لتغير في الحجم عند درجة حرارة ، وضغط ثابتين . وفى هذه الحالة ،

تصبح المعادلة كما يلي

$$w = -P_{\text{ext}} (V_{\text{vap}} - V_1) \quad (53)$$

وإذا أهمل حجم السائل، واعتبرنا أن البخار غاز مثالي، فإن الحسابات تكون أقل دقة

$$w = -P_{\text{ext}} (V_{\text{vap}} - V_1) \cong -P_{\text{ext}} V_{\text{vap}} = -nRT$$

أسئلة ، وتمارين .

١ - أ - عينة من ألكالويد نقية قدرها 0.5 mole (Mw . 394) أكسدت إلى ماء،

ثانى اكسيد كربون ، غاز نيتروجين وإذا كان حجم النيتروجين 0.5 l ، عند درجة

حرارة 27°C ، وضغط 1860 mm Hg . احسب عدد ذرات النيتروجين الموجودة فى

جزىء من الالكالويد [2 atoms]

ب - وضح أنه عند عدم تبادل حرارة مع الوسط المحيط ($q=0.0$) ، أن

الشغل المتضمن فى تعدد ادياباتي لغاز مثالي هو $w = C_v (T_2 - T_1)$

$$\left[\Delta E = q - w = n C_v \Delta T = n C_v (T_2 - T_1) \right]$$

٢ - أ - قطعة من الحديد ($\text{sp. heat} = 0.108 \text{ cal g}^{-1} \text{ deg}^{-1}$) ، كتلتها

50g ، ودرجة حرارتها الابتدائية 95°C غمست فى 100ml من الماء

($\text{sp. heat} = 1.0 \text{ cal g}^{-1} \text{ deg}^{-1}$) درجة حرارته الابتدائية 25°C ، موجود فى

ترموس ، بحيث تجرى العملية ادياباتيا .

ب - احسب درجة الحرارة النهائية للنظام . احسب الشغل ، وكمية الحرارة

المتبادلة مع الوسط المحيط ، والتغير فى الطاقة ، عندما يسخن 5.0 مول من غاز مثالي

أحادى الذرية ، وذلك من 25°C إلى 75°C (أ) عند بقاء الحجم ثابتا ، (ب) عند بقاء

الضغط الخارجى ثابتا .

$$[(i) w = 0 , q = \Delta E = 750 \text{ cal} ; (ii) w = 500 \text{ cal} , q = 1250 \text{ cal} ; \Delta E = 750 \text{ cal}]$$

٢ - أ - تنتج بعض النباتات كميات كافية من الحرارة عن طريق تفاعلات كيميائية طاردة للحرارة لاذابة الثلوج التي تتراكم عليها لكي تجد لها منفذاً للاندفاع نحو الهواء الطلق ، وضوء الشمس . وإذا أنتج واحد مول من تفاعل في النبات ، كمية من الحرارة قدرها 100 k. cal ، احسب عدد الجزيئات التي يجب أن تتفاعل لكي ينتج عنها حرارة تصهر 1 g من الثلج في 24 hr. علماً بأن انثالبي انصهار الثلج 79.7 cal g^{-1} .
 $[4.79 \times 10^{20} \text{ molecules}]$

ب - عينة من الايثانول النقي (100 g) ، غليت حتى الجفاف في يوم كانت قراءة البارومتر فيه 740 mm Hg ، واحسب قيمة كل من الحدود الثلاث في القانون الأول للديناميكا الحرارية ، علماً بأن حرارة تبخير الايثانول $9.41 \text{ k cal mole}^{-1}$ ، ونقطة غليانه عند ذلك الضغط 77.6°C .

٤ - أ - أشرح بوضوح الحدود التالية : النظام ، الوسط المحيط ، حالة النظام ، التغير في الحالة .

ب - يقوم غاز مثالي بتمدد انعكاسي ايزوثيرمالي من حجم ابتدائي V_1 إلى حجم نهائي $10 V_1$ ، وبذلك فإنه يعمل شغلاً قدره 10000 cal ، وإذا كان الضغط الابتدائي 100 atm :

(i) احسب V_1 (ii) إذا وجد 2 moles من الغاز - احسب درجة حرارته
 $(T = 1000 \text{ K} ; V = 1.781)$.

٥ - أ - وضح أن الشغل المبثوث في عملية ادياباتية انعكاسية ، يقوم به واحد مول من غاز مثالي تحده العلاقة

$$w = C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_p} \right]$$

إذا كانت C_p ، C_v لا تعتمدان على درجة الحرارة .

ب - إذا سمح لواحد مول من غاز مثالي بالتمدد انعكاسي ، ضد ضغط يقل طول الوقت عن ضغط الغاز بمقدار ضئيل جداً ، وذلك من ضغط ابتدائي قدره 10 atm ، إلى ضغط نهائي قدره 0.4 atm عند درجة حرارة ثابتة قدرها 0.0°C :

احسب (i) الشغل المبثوث بواسطة الغاز (ii) التغير في H ، E (iii) كمية الحرارة الممتصة
 $[w = 1910 ; \Delta E = \Delta H = 0.0 ; q = 1910 \text{ cal}]$

٦-١ - لتران من N_2 عند $0^\circ C$ ، ضغط 5 atm ، تمددا ايزوثيرماليا ضد ضغط ثابت قدر 1 atm ، حتى أصبح ضغط الغاز أيضا 1 atm . وإذا اعتبر الغاز مثاليا ، أحسب قيم w ، ΔE ، H ، q بالنسبة للعملية

$$[w = q = 194 \text{ cal} ; \Delta E = \Delta H = 0.0]$$

ب- إذا كانت $C_p = 8.58 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$. أحسب كلامن الحجم ، ودرجة الحرارة النهائية ، عندما يسمح لكمية قدرها 2 moles من غاز عند $20^\circ C$ ، وضغط 15 atm بالتمدد ادياباتيا ، وانعكاسيا حتى ضغط 5 atm .

$$[V = 7.45 \text{ liters} ; t = -46^\circ C]$$

ثانياً ، الكيمياء الحرارية Thermochemistry

تعتبر التفاعلات الكيميائية أعظم التغيرات في الحالة أهمية بالنسبة للكيميائيين . فالحالة الابتدائية بالنسبة لتفاعل ما عبارة عن خليط من المواد المتفاعلة ، وتشتمل الحالة النهائية على نواتج التفاعل . وإن جميع تلك التغيرات الكيميائية في الحالة ، تكون مصحوبة بتغيرات في الحالة الديناميكية الحرارية ، مثل الطاقة ، والإنثالبي . ومن الممكن أن تجري التفاعلات الكيميائية بطريقة معينة ، بحيث يمكن قياس الحرارة ، والشغل المتضمنين . ويمكن حينئذ تحديد الكميات الديناميكية الحرارية المطلوبة . وإن هذه القياسات تشكل مجال الكيمياء الحرارية . وغالباً جداً ما يحدث في التفاعلات الكيميائية أن تتحول طاقة إلى حرارة (وهي إحدى صور الطاقة) . كما أنه بعد إنتهاء تفاعل طارد للحرارة ، فإنه لابد من إمداد نواتج التفاعل منه ، بالطاقة التي كانت قد انطلقت في التفاعل الأول إذا كنا نرغب في الحصول على المواد المتفاعلة مرة ثانية . أما بالنسبة للتفاعلات الماصة للحرارة، فمن الواضح أن نواتج التفاعل تكون أقل ثباتاً من المواد الابتدائية التي تكونت منها . وقبل أن نفسر تحولات الطاقة ، أو التغيرات في الطاقة ، عن طريق التعاملات المتبادلة التي تحدث أثناء تفاعل كيميائي (وبصفة خاصة ، بلغة تكسير الروابط ، وتكوين روابط جديدة) ، لابد أن ننظر بعمق إلى ماهر الذي نقوم بقياسه ، وماهى الظروف المصاحبة لتلك القياسات .

١ - التغيرات في الطاقة الداخلية Internal Energy Changes

من المفيد أن نعتقد بأن أى نظام كيميائي يتميز بطاقة داخلية E ، وأنه لا يمكن قياس قيمتها المطلقة بالنسبة للنظام . ولكن من الممكن قياس التغيرات التي تحدث في الطاقة الداخلية ΔE . وإن الطاقة الداخلية لنظام عبارة عن مجموع الطاقات الداخلية لجزيئاته المكونة له . وهذه تتضمن اسهامات متعددة ، بعضها حركية (أو كيناتيكية kinetic) ، وبعضها وضعية (potential) ، كما هو موضح فيما يلي :

(أ) طاقة إنتقالية (Translational energy) مصحوبة بحركة إنتقالية للجزيء .
وهي تظهر بوضوح بالنسبة للذرات ، والجزيئات في الغازات ، والسوائل .

(ب) طاقة دورانية (rotational energy) مصحوبة بدوران الجزيء حول مركز

ثقله . وكما رأينا من قبل ، لا يوجد مساهمة دورانية ، بالنسبة لغاز أحادي الذرية .

(ج) طاقة إهتزازية (vibrational energy) مصحوبة بحركات إهتزازية للذرات داخل الجزيئ . وتتميز بها جميع الجزيئات عديدة الذرية فى الأجسام الصلبة ، السوائل ، والغازات .

(د) طاقة الكترونية (electronic energy) مصحوبة بتعاملات متبادلة كهروستاتيكية بين الجسيمات العديدة المشحونة التى تكون الجزيء .

ويعتبر الأسهمان (1) ، (ب) كيناتيكيين كلية ، والثالث (ج) كيناتيكية جزئيا ، ووضعيا جزئيا ، فى حين أن الأسهم الرابع - وضعى كلية . وحيث أن ما يهمننا أساسا هو التعامل المتبادل بين الجسيمات المشحونة داخل الجزيء ، والطريقة التى بها تتغير تلك التعاملات المتبادلة ، عند ما يتفاعل جزيء وتنكسر روابط ، ثم تتكون روابط أخرى ، فإننا نحتاج إلى تركيز انتباهنا إلى التغيرات فى طاقة الوضع الالكترونية . ويمكن إجراء ذلك ، إذا تجاهلنا ، بقدر الأمكان التغيرات فى الطاقة الكيناتيكية ، ويتأكد ذلك بصفة خاصة بأن نواتج التفاعل تعود إلى درجة الحرارة الإبتدائية للمواد المتفاعلة . وبهذه الطريقة يكون التحول إلى طاقة كيناتيكية ، قد وصل إلى نهاية صفرى ، وسوف تعزى قيمة ΔE المقيسة أساسا إلى تغيرات فى الطاقة الالكترونية :

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$

وإصطلاحيا ، تقدر قيم ΔE عند 298 K ، بالرغم من أن كثيرا منها لا يمكن قياسه عمليا عند تلك الدرجة . وإن قيم ΔE تشير إلى ظروف حجم ثابت . والإصطلاح الهام المرتبط بالإشارة التى تعطى للمقدار ΔE ، هو أن ΔE تكون سالبة الإشارة إذا انتقلت حرارة من النظام إلى الوسط المحيط (أى عندما يكون التفاعل طاردا للحرارة exothermic) . وبالعكس ، بالنسبة للتفاعلات الماصة للحرارة (endothermic) ، حيث يكتسب النظام حرارة من الوسط المحيط ، وتكون إشارة ΔE بالموجب .

٢ - التغيرات فى الإنثالبي Changes in Enthalpy

نعود ثانية إلى العلاقة $H = E + PV$ ، $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$ فى الجزء أولا

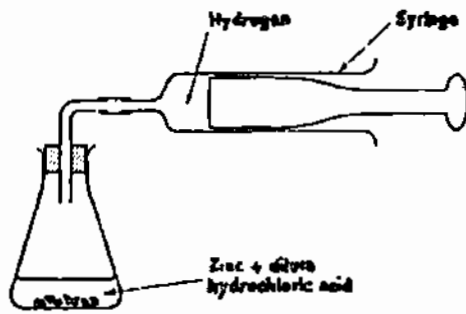
من هذا الباب . وفى تفاعل كيميائى يكون الحجم المولارى (molar volume) لكل من .

السوائل والأجسام الصلبة صغيراً لدرجة يمكن أهمله ، بالمقارنة بالحجم المولارى للغازات . فعندما يتكثف بخار إلى سائل أو إلى ثلج مثلا ، فإن التغير فى الحجم بالنسبة للعملية يساوى تقريبا القيمة السالبة لحجم البخار .

$$\Delta V = V_{\text{solid}} - V_{\text{vap}} \cong -V_{\text{vap}} ; \text{ and } \Delta V = V_{\text{liq}} - V_{\text{vap}} \cong -V_{\text{vap}}$$

وعند تقييم الحد $\Delta(PV)$ ، نأخذ بعين الاعتبار فقط الغازات المتضمنة فى التفاعل .

وباعتبار أن الغازات مثالية ، فإنه يمكن التعبير عن عملية أيزوثيرمالية عند $\Delta T = 0$ كما يلي :



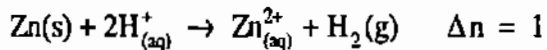
$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = (\Delta n) RT$$

وبذلك فإن

$$\Delta H \cong \Delta E + (\Delta n) RT$$

حيث تعنى Δn - عدد المولات الغازية الناتجة مطروحا منها عدد المولات الغازية المتفاعلة . وبالنسبة للتغير فى الطاقة المصاحب لتفاعل بين فلز الخارصين وحمض الهيدروكلوريك المخفف.

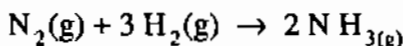
شكل (هـ) تفاعل بين Zn ، وحمض HCl مخفف يجرى عند ضغط ثابت .



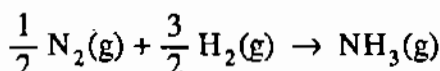
فإنه إذا جرى التفاعل عند ضغط ثابت كما هو موضح بالشكل (هـ) ، فإن هناك شغلا سوف يقوم به غاز الهيدروجين ، عند تعده ضد الضغط الجوى . ونظراً لأن الشغل الذى حدث إنما يتضمن تحول صورة من صور الطاقة إلى أخرى ، فإن قيمة ΔE التى نقيسها ، سوف لا تكون حينئذ تعبيراً حقيقياً عن التغير فى الطاقة الداخلية . ومع ذلك فإنه يمكن القيام بتصحيح بسيط . فإذا نتج عن الهيدروجين المتصاعد فى التفاعل تغيراً فى الحجم (ΔV) عند ضغط ثابت (P) ، فإن الشغل المبذول بواسطة النظام فى تمدد الغاز ، سوف يكون $P\Delta V$ ، والذى بدوره يساوى تلك الطاقة التى تحولت إلى شغل . وحينئذ يمكن تعريف الحد الجديد (ΔH) ، أى التغير فى الإنثالپى (أو حرارة التفاعل heat of reaction كما يطلق عليه دائماً) ، والذى يأخذ فى اعتباره الشغل المبذول عندما يعتمد النظام أو ينكمش ، أثناء التفاعل ، عند ضغط ثابت .

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

وإذا أجرى شغل بواسطة النظام ، كانت إشارة $P\Delta V$ بالموجب ، أما إذا أجرى شغل على النظام ، كانت إشارة $P\Delta V$ بالسالب . ومثال ذلك التفاعل التالى :



مثال (٩٦) أحسب ΔE عند 298 K بالنسبة للتفاعل :



إذا علم أن $\Delta H = -46.0 \text{ kJ mole}^{-1}$ ، لتكوين الأمونيا الناتجة .

الحل ، بتطبيق قانون الغاز المثالى $PV = nRT$ ينتج أن $P\Delta V = \Delta nRT$ وفى هذا التفاعل تكون واحد مول من الأمونيا ، واستهلك 0.5 mole من النيتروجين ، 1.5 moles من الهيدروجين ، أى أنه حدث نقص قدره 1 mole من الصنف الغازى .
وحيث أن

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = \Delta E + \Delta nRT \quad (i)$$

وأن $\Delta n = -1$ ، فإن $-2478 \text{ J} \cong -2.5 \text{ kJ}$ ، or $-1 \times 8.314 \times 298$ ، وبالتعويض فى العلاقة (i) ، فإنه يمكن تقدير التغير فى الطاقة الداخلية لتكوين

الأمونيا

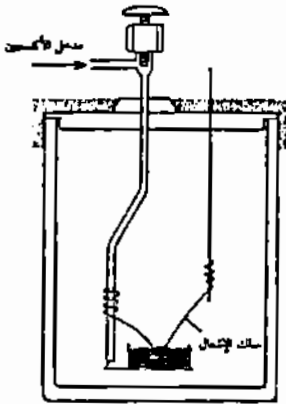
$$-46.0 = \Delta E - 2.5$$

$$\text{or} \quad \Delta E = -43.5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

٢ - قياس التغيرات فى الطاقة الحرارية

Measuring heat energy changes

تتطلب الطريقة المباشرة ، والدقيقة لقياس التغيرات الحرارية المصاحبة لتفاعل كيميائى ، عن طريق نقلها إلى كمية معلومة من مادة أخرى معلوم سعتها الحرارية ، استعمال جهاز مناسب (شكل ٦) يعرف بالكالوريميتير (calorimeter) ، يتكون من وعاء يجرى فيه التفاعل الذى يحرر ، (أو يمتص) حرارة التفاعل الذى يحدث . وتسرى الحرارة الناتجة إلى



شكل (٦) مخيط لكالوريميتير .

كمية معلومة من الماء (أو أى مادة أخرى) تحيط بوعاء التفاعل . وبمعرفة السعة الحرارية للوعاء $(m_A c_A)$ ، والسائل $(m_B c_B)$ ، وقياس الارتفاع فى درجة الحرارة (ΔT) ، فإنه يمكن استخدام العلاقة $q = mc \Delta T$ لكل منها وجمعها ، لحساب الحرارة الكلية المنطلقة . واعتمادا على التفاعل المدروس فإنه يمكن استعمال الكالوريميتير المناسب سواء عند حجم ثابت لقياس التغير فى الطاقة ، ويعرف الجهاز حينئذ بالكالوريميتير الأدياباتى ، أو استعمال كالوريميتير عند ضغط ثابت لقياس التغير فى

الانتالبي وإن الحرارة التى تنتقل إلى الوسط المحيط داخل الكالوريميتير ، فى الحالة الأولى هى q_p ، وهى عبارة عن ΔE ، ولكنها فى الحالة الثانية ، عبارة عن q_p ، والتى هى ΔH .

وحيث أنه يمكن تحويل ΔE إلى ΔH ، أو العكس ، فإنه يمكن الإستعانة بالكلوريميتير الملائم لتحديد المتغير المطلوب $(\Delta E , \text{ أو } \Delta H)$.

وماعدا فى حالة التفاعلات التى تتضمن تغيرات فى حجوم الغازات الناتجة ، بالنسبة للمتفاعلة ، فإن الفرق بين ΔE ، ΔH يكون مهملًا . وكما هو الحال بالنسبة للمتغير ΔE ، فإن اصطلاح الإشارة بالنسبة للمقدار ΔH يكون سالب الإشارة بالنسبة لتفاعل طارد للحرارة ، ويكون موجب الإشارة بالنسبة لتفاعل ماص للحرارة .

٤ - الاصطلاحات ، الرموز ، والحالات القياسية

Conventions , symbols, and standard states

رأينا أن قيمة الطاقة الحرارية التى تنتج من تفاعل كيميائى ، تعتمد على التغيرات التى تحدث فى تلك العوامل المختلفة المسهمة فى الطاقة الداخلية للنظام . وإذا كان من الممكن أن نستبعد جميع هذه التغيرات ، ماعدا ذلك الذى يتضمن إسهام طاقة الوضع الالكترونية ، فإنه سوف يمكن فقط الاستفادة من المقارنة بين قيم ΔH ، بالنسبة لتفاعلات مختلفة . ويعنى ذلك أنه لا بد من وجود ظروف قياسية متفق عليها ، واصطلاحات يلزم التقيد بها بالنسبة لتحديد قيمة حرارة تفاعل ما . كما أن هناك كثيرا من التفاعلات ، التى لا تلائم

القياسات الكالوريمترية ، مثل العمليات التي تحدث في جسم الكائن الحي مثل الانسان ، أو النبات ، وخصوصا تلك التي تتطلب وجود انزيمات . وقد يحدث أن بعض هذه التفاعلات لا يسرى إلى نهايته ، أو قد تكون بطيئة جدا ، بحيث يصعب معه اجراء قياسات دقيقة عليها . وقد تكون المواد المتفاعلة غالية جدا ، أو من الخطر استعمالها عمليا . ولابد حينئذ من وجود طريقة بديلة لتحديد حرارة ذلك التفاعل أو غيره ، وذلك لكي يمكن الحصول على قيم ΔH (أو ΔE) لتفاعل ما ، دون اجراء قياسات كالوريمترية فعلية ، بحيث يمكننا أن نلجأ إلى طريقة غير مباشرة لتحديد حرارة تفاعل . وسوف نرى فيما بعد أنه بالنسبة لأي تفاعل (وعطبقا لقانون هيس للحاصل الحرارى الثابت) ، أن

$$\text{وأن} \quad H_{\text{لتفاعل}} = H_{\text{لتناهيته}} - H_{\text{لأبعائها}}$$

$H_{\text{لتفاعل}} = \text{مجموع قيم } H \text{ لنواتج التفاعل} - \text{مجموع قيم } H \text{ للمواد المتفاعلة}$

$$H_{\text{reaction}} = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} = \sum_{\text{pr.}} nH - \sum_{\text{re.}} nH$$

حيث n - قيم المعاملات المتناسبة جزيئيا في التفاعل ، \sum_{pr} - مجموع قيم H

لنواتج ، \sum_{re} - مجموع قيم H للمواد المتفاعلة . وحيث أنه لا يمكننا تحديد القيم

المطلقة لانتالبي أى مادة ، ولكن يمكننا فقط معرفة قيم الفرق في الانتالبي (أى ΔH) ، فإنه

$$\Delta H_{\text{reaction}} = \Delta H_{\text{final}} - \Delta H_{\text{initial}} = \sum_{\text{pr.}} n \Delta H - \sum_{\text{re.}} n \Delta H$$

، ولذلك ، فإن هذه الطريقة الهامة لحساب قيم ΔH لتفاعلات دون اجرائها عمليا ،

تتطلب ضرورة وجود قيم التغير في الانتالبي (ΔH) لتكوين مواد مختلفة (ΔH_f) ، وفى حالات مختلفة (غازية ، سائلة ، وصلبة) فى جداول خاصة . ويتكوّن معادلة التفاعل المطلوب دراسته فى صورته المضبوطة ، ومن معرفة قيم ΔH_f لتكوين النواتج (من الجداول) ، وكذلك قيم ΔH_f لتكوين المواد المتفاعلة ، فإنه يكن حساب قيمة ΔH لتفاعل معين دون اجرائه عمليا . وإن احدى أنواع (ΔH_f) التغيرات فى الانتالبي التكوّن المجبولة ، هى تلك الخاصة بتغيرات فى الإنتالبي عند ظروف محده ، ومتفق عليها وتعرف بالانتالبي القياسى للتكوّن (ΔH_f°) (standard enthalpy of formation) ، وهو عبارة عن التغير فى الإنتالبي الذى يصاحب ذلك التفاعل الذى يتكوّن فيه واحد مول من منتج

تفاعل ، فى اقصى حالات الثبات ، وبحالته الفيزيائية الموضحة فى معادلة التفاعل من عناصره الأولية ، وذلك عند ظروف قياسية (standard conditions) .
وبالنسبة للمواد النقية ، فإن الظروف القياسية هى ضغط واحد جو (one atmospheric pressure) ، ودرجة حرارة معينة ، عادة ما تكون 25°C (298 K) .
. وبالتوضيح أهمية اللجوء إلى ظروف قياسية ، سوف نوضح فيما يلى العوامل التى تتوقف عليها حرارة تفاعل .

أ - كمية المادة المتفاعلة Amount of substance

من الواضح أن كمية الطاقة التى تتحول إلى حرارة ، أثناء تفاعل كيميائى ، تعتمد على كمية المادة المتفاعلة . وسوف يزول أى غموض عند اعطاء معلومات دقيقة عن المعادلة التامة ، بجانب القيمة المناسبة للمقدار ΔH . فمثلا تعبر المعادلة التالية

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H = -184.6 \text{ KJ mole}^{-1}$$

عن أن واحد مول من غاز الهيدروجين ، يتفاعل مع واحد مول من غاز الكلور ، تفاعلا تاما ، لكى ينتج ، مول من غاز كلوريد الهيدروجين . ويصحب ذلك التغير انطلاق كمية طاقة حرارية قدرها 189.6 kJ إلى الوسط المحيط .

ب - درجة حرارة التفاعل Reaction Temperature

عادة ما تعطى قيمة ΔH ، عند درجة حرارة قياسية قدرها 298 K (بالرغم من أن هذه الدرجة قد تم اختيارها اعتباطا) حتى تكون المقارنه فعالة . وعمليا لا يمكن قياس كثير من قيم التغيرات فى الانثالبي عند 298 K . ولذلك لابد من معرفة الطريقة التى بها تتغير قيمة ΔH بتغير درجات الحرارة ، وذلك حتى يمكن تحويل قيم ΔH من درجة حرارة إلى أخرى . واحسن الخط ، فقد كان كيرشوف أول من استنبط تلك العلاقة

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \quad \text{حيث } \Delta C_p \text{ - الفرق بين السعات الحرارية لنواتج التفاعل ، والمواد}$$

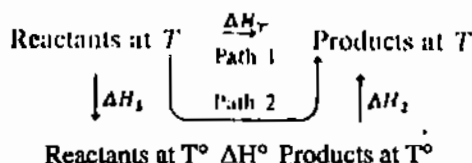
المتفاعلة ، عند ضغط ثابت . ويشير $\frac{d}{dT}$ إلى الحساب العادى للتفاضل بالنسبة لعدد

التغير ، ومن الجدير بالذكر أن كلا من العلاقتين التاليتين

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = \sum_{\text{pr.}} n \Delta H_f^{\circ} - \sum_{\text{re}} n \Delta H_f^{\circ} \quad (53)$$

$$\text{or } \Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = \sum_{\text{re.}} n \Delta H_{\text{c}}^{\circ} - \sum_{\text{pr.}} n \Delta H_{\text{c}}^{\circ} \quad (54)$$

حيث $\Delta H_{\text{c}}^{\circ}$ - التغير في الإنثالبي القياسي للاحتراق (standard enthalpy of combustion) عند ضغط 1 atm سوف يعطينا التغير في الإنثالبي التفاعل عند الظروف القياسية (ΔH°) (ضغط اجو، ودرجة حرارة 298K). ونفترض إننا نرغب في تحديد التغير المتوقع في الإنثالبي، إذا أجرى التفاعل عند درجة حرارة أخرى (ΔH_T)، ونفترض لدينا تفاعل عام Reactants \rightarrow Products، وأنه يمكننا تحديد ΔH° لهذا التفاعل باستخدام قيم ΔH_f° للعلاقة (53) أو $\Delta H_{\text{c}}^{\circ}$ للعلاقة (54) من الجداول الخاصة بذلك. ولكي يمكن تحديد قيمة التغير في الإنثالبي عند درجة حرارة أخرى T (ΔH_T) غير القياسية، فإنه يمكن تخيل طريقتين (شكل ٧)



شكل (٧)

ونرى من الشكل (٧) أن ΔH_1 هي الحرارة اللازمة لتسخين (أو لتبريد) المواد المتفاعلة من درجة الحرارة T إلى درجة الحرارة القياسية T° عند ضغط ثابت. ومن علاقة كيرشوف نجد أن:

$$\Delta H_1 = \int_T^{T^{\circ}} \sum_{\text{re}} (nC_p) dT$$

وبالمثل، فإن ΔH_2 - تشير إلى أن النواتج تتعرض لتغير في درجة الحرارة في

الاتجاه المضاد. ومن علاقة كيرشوف نجد أن

$$\Delta H_2 = \int_{T^{\circ}}^T \sum_{\text{pr}} (nC_p) dT$$

وحيث أن الإنثالبي هو دالة حالة، فإن التغير الكلي في الإنثالبي بالنسبة للطريقتين،

يجب أن يكون هو نفسه، وبذلك، فإن:

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H^\circ + \Delta H_2 = \int_T^{T^*} \sum_{re} nC_p) dT + \Delta H^\circ + \int_{T^*}^T \sum_{pr} nC_p) dT$$

$$\therefore \Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{T^*}^T \left(\sum_{pr} nC_p - \sum_{re} nC_p \right) dT \quad (55)$$

وتعرف هذه العلاقة بمعادلة كيرشوف. وإن Δ تعنى (النهائى - الابتدائى). وغالبا

ما تختصر هذه المعادلة الى الصورة التالية :

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{T^*}^T (\Delta C_p) dT \quad (56)$$

or

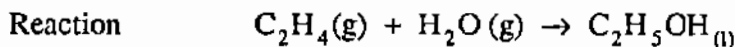
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (57)$$

حيث ΔC_p - الفرق بين متوسط السعات الحرارية للنواتج ، والمواد المتفاعلة عند

درجتى الحرارة T_1 ، T_2 .

مثال (١٧) أ - احسب التغير فى إنتالپى تكوين 1 mole من الايثانول عند

25°C من التفاعل الموضح ، حيث توضح معطيات الكيمياء الحرارية اسفله



$$\Delta H_f^\circ(298, \text{K}) \text{ k.cal mole}^{-1} \quad 12.5 \quad - 57.80 \quad - 66.36$$

$$C_p \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1} \quad 10.4 \quad 8.02 \quad 26.64$$

ب - احسب ΔH عندما تكون المواد المتفاعلة فى بادئ الامر عند 15.0°C ،

والمنتج النهائى لتفاعل عند 100°C .

الاجابة : نعتبر أن ΔH_1 التغير فى الإنتالپى عند تسخين المواد المتفاعلة من

288 إلى 298K ، وأن ΔH_2 - التغير الإنتالپى عند تسخين المواد الناتجة من 288

إلى 373K .

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^\circ &= \Delta H_{\text{ethanol}}^\circ - \left[\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \right] \\ &= - 66.36 - (12.5 - 57.80) = - 21.06 \text{ k cal.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \int_{288}^{298} \sum_{re} n C_p dT = \sum_{re} n C_p \Delta T \\ &= (10.4 + 8.02 \text{ cal deg}^{-1}) (10.0 \text{ deg}) \\ &= 1843 \text{ cal} = 0.18 \text{ k. cal}\end{aligned}$$

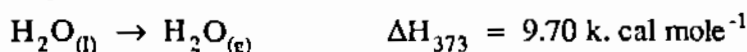
$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \int_{298}^{373} \sum_{pr} n C_p dT = \sum_{pr} n C_p \Delta T \\ &= (26.64 \text{ cal deg}^{-1}) (75 \text{ deg}) = 1998 \text{ cal.} = 2 \text{ k. cal}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta H_2 \\ &= 0.18 - 21.06 + 2.00 = -18.9 \text{ k. cal.}\end{aligned}$$

وفي المثال السابق اعتبرت السعات الحرارية ثابتة ، ولكن إذا كان مدى درجات الحرارة واسعاً ، أو إذا طلبت دقة عالية ، فإن هذا الاعتبار لا يكون مقبولاً ، ويمكن التعبير عن الطريقة التي بها تتغير C_p بتغير درجات الحرارة بالصورة التالية :
 $C_p = a + bT + cT^2 + \dots$ حيث a, b, c ثوابت بالنسبة للمادة المعينة (ويلزم استعمال الحدود الثلاثة الأولى فقط بالنسبة لمدى درجات حرارة حوالي 1000 K) .

مثال (١٨) احسب حرارة تبخير الماء على جسم الانسان ، ودرجة حرارته 37°C ، علماً بأن C_p للماء يمكن اعتبارها ثابتة عند $18.0 \text{ cal. mole}^{-1}\text{deg}^{-1}$ وان السعة الحرارية لبخار الماء تتغير بتغير درجات الحرارة ، علماً بأن

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 7.256 + 2.298 \times 10^{-3} T + 2.83 \times 10^{-7} T^2$$



$$\begin{aligned}\Delta H_{310} &= \Delta H_{373} + \int_{373}^{310} [C_p(\text{pr}) - C_p(\text{re})] dT && \text{الحل} \\ &= 9700 + \int_{373}^{310} (7.256 + 2.298 \times 10^{-3} T + 2.83 \times 10^{-7} T^2 - 18) dT \\ &= 9700 - 10.744 (310 - 373) + 2.298 \times 10^{-3} (310^4 - 373^4) / 2 \\ &\quad + 2.83 \times 10^{-7} \times (310^3 - 373^3) / 2 \\ &= 9700 + 677 - 49 - 2 \\ &= 10.3 \text{ k. cal mole}^{-1} \quad , \text{ or } 570 \text{ cal g}^{-1}\end{aligned}$$

وقد اتفقت هذه النتائج مع القيمة المقدرة معمليا .

(ج) **الضغط** Pressure

تقيم ΔH بالنسبة لضغط قدره 1 atm ، ويعرف بالضغط الجوى القياسى (standard atmospheric pressure)

(د) **التغيرات فى الإنثالبي القياسى** standard enthalpy changes

إن التغيرات فى الإنثالبي التى تم قياسها عند ظروف من درجة الحرارة ، والضغط التى ذكرت أعلاه تعرف بالتغيرات فى الإنثالبي القياسى ويرمز لها بالرمز ΔH° . ويجب تحديد درجة الحرارة بين قوسين $\Delta H^\circ(298 \text{ K})$ وهى تعرف هكذا حتى اذا لم ينص عليها .

وكما ذكر من قبل فإن مئات من قيم ΔH_f° قد تم تحديدها وجدولتها فى جداول . وان قيمة ΔH_f° بالنسبة لعنصر فى اقصى حالات الثبات ، وعند الظروف القياسية تساوى zero (وذلك من التعريف) . ويلاحظ أن ΔH_f° لعنصر فى حالة غير تلك الحالة التى يكون فيها اكثر ثباتا لا تساوى الصفر .

$$\Delta H_f^\circ, \text{ k cal mole}^{-1}; C_{\text{diamond}} = 0.4532; C_{\text{graphite}} = 0.0; H_{(g)} = 52.1;$$

$$S_{\text{rhombic}} = 0.0; S_{\text{monoclinic}} = 0.071$$

(هـ) **الرموز الدالة على الحالة** State Symbols .

نظرا لأن التغير فى الطاقة المتضمن نتيجة لتغير مادة متفاعلة أو ناتجة من حالة إلى أخرى ، يكون ملموسا لدرجة يمكن تقديره ، فإنه من المهم أن تكون حالة المادة الفيزيائية مرافقة لصيغتها فى المعادلة ، فمثلا ، عند تفاعل $H_2(g)$ مع $O_2(g)$ لتكوين $H_2O_{(v)}$ ، $H_2O_{(l)}$



نجد فرقا بين قمتين ΔH_f° فى التفاعلين . ويعزى ذلك إلى أنه فى التفاعل الاول يتكون ماء فى الحالة السائلة ، أما فى الثانى ، فيتكون بخار الماء . وان الفرق

$44.1 \text{ KJ mole}^{-1}$ ، يمثل الانتالبي المولارى لتبخير الماء .

وإذا أمكن لمادة متضمنة فى تفاعل أن توجد فى أكثر من شكل بلورى ، فإنه يلزم

كذلك وصف حالتها فى معادلة التفاعل . فمثلا :



ويرمز للمواد المذابة فى محلول مائى بالرمز (aq) .

وكما ذكرنا من قبل ، فإن قانون عدم فناء الطاقة ينص على انه لايمكن للطاقة

أن تفنى ، أو تستحدث ، وأنه يعتبر صيغة أخرى للقانون الأول للديناميكا الحرارية

($\Delta E = q + w$) . إذ يمكن للطاقة أن تتحول من صورة إلى أخرى (كهربية ← حرارية ،

أو حركية ← كهربية ، أو وضع ← حركية وهكذا) ، كما أنه يمكن لتغير فى الطاقة

الداخلية ، أن يظهر على هيئة حرارة ، أو على هيئة أداء شغل من النظام (أو عليه) . كما

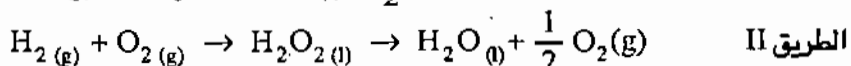
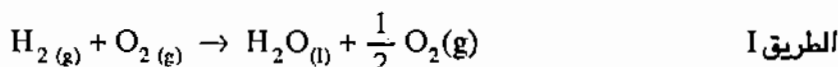
أن ΔE لا تعتمد على المسار الذى حدث فيه التغير . ولذلك يقال إن ΔE دالة لحالة ، وأن

ΔE تعتمد فقط على الحالتين الابتدائية ، والنهائية للنظام . ولايهم الطريق الذى سلكه ذلك

التغيير (ويقال نفس الشيء بالنسبة للتغير فى الانتالبي ΔH) .

وعند دراسة تتابع تفاعل بسيط حيث يمكن لوأحد مول من $\text{O}_2(\text{g})$ ، واحد مول من

$\text{H}_2(\text{g})$ ، أن يتفاعلا بطريقتين مختلفتين لتكوين 1 مول من $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ، 0.5 مول من $\text{O}_2(\text{g})$:



فإننا نلاحظ بالنسبة للطريقتين ، أن المواد الابتدائية ، والمواد النهائية هى نفسها .

وإن التغير الكلى فى الانتالبي القياسى لكل من الطريقتين $\Delta H_f^{\circ}(298 \text{ K}) = -286 \text{ kJ mole}^{-1}$

وبتلك النتيجة للقانون الأول للديناميكا الحرارية ، يعبر عنها أيضا بقانون هيس الذى ينص

على ما يلى : " إن التغير فى الإنتالبي المصاحب لتفاعل كيميائى ، لا يعتمد على المسار

الذى اتبع بين الحالتين الابتدائية ، والنهائية . " وتقع أهمية قانون هيس فى امكانية تجزئة

تفاعل إلى خطوات بينية ، مع تخصيص التغير فى الإنتالبي لكل خطوة . وإن مجموع تلك

التغيرات الفردية فى الإنتالبي يجب (وهو فى الواقع كذلك) أن يساوى التغير الكلى فى

الإنتالبي ، بشرط أن تكون الحالتين الابتدائية والنهائية هما نفسهما فى كل تفاعل كلى .

وهكذا يساعد قانون هيس على إمكانية حساب حرارة تفاعلات عديدة بطرق غير مباشرة ، خصوصا إذا تعذر قياسها كالوريمتريا .

٥ - إنثالبي التكوين (ΔH_f°) Enthalpy of formation

طبقا لتعريف الإنثالبي القياسي للتكوين ، تكون $\Delta H_f^\circ = 0.0$ بالنسبة للعناصر ، عند 298 K ، وضغط 1 atm ، وبذلك فإن قيمة ΔH_f° لمركب تمثل الطاقة المنطلقة إلى (أو من) الوسط المحيط ، عندما تتحطم الروابط الكيميائية في العناصر ، وتتكون روابط جديدة في المركبات . وبذلك ، فإنه يمكن اعتبار ΔH_f° مقياسا لثبات المركب المتكون بالنسبة لعناصره المكونة له . فمثلا ، إذا كان المركب أقل ثباتا من عناصره المكونة له ، فإنه لا بد أن يمتص طاقة من الوسط المحيط عند تكوينه . وبالعكس فإنه إذا انطلقت طاقة إلى الوسط المحيط ، فإن المركب الناتج يكون أكثر ثباتا من العناصر المكونة له . وقبل أن نواصل إلى ما هو أبعد ، من المهم التأكيد على أهمية عوامل عديدة عند هذه الخطوة .

أ - ليس من المفيد المقارنة بين قيم ΔH_f° لمركبات ، لا يوجد بينها عناصر

مشتركة

(مثل CO ، SiCl_4) . ولكن تعتبر المقارنه التالية مفيدة

compound	HF	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{HBr}_{(g)}$	$\text{HI}_{(g)}$
$\Delta H_f^\circ(298)$, kJ mole ⁻¹	- 271.1	- 92.3	- 36.2	+ 26.5

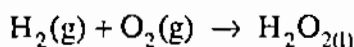
حيث أنها تدل على تأثير زيادة حجم ذرة الهالوجين ، وكذلك على الثبات الملتف للانتباه بالنسبة للفلوريد .

ب - ان كلمة ثبات تعنى هنا الثبات من حيث الطاقة (energetic stability) ،

وليس الثبات الكينماتيكي (أو الحركي kinetic) . فمثلا لا تعنى

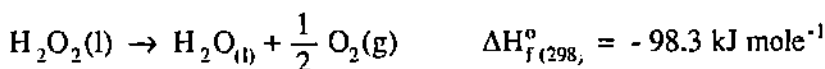
$\Delta H_f^\circ = - 187.6$ kJ mole⁻¹ بالنسبة ل فوق أكسيد الهيدروجين ، أنه لا بد أن

يحدث التفاعل التالي



بمعدل جدير بالملاحظة . وعلاوة على ذلك ، فإن فوق أكسيد الهيدروجين نفسه

غير ثابت ، من حيث الطاقة ، بالنسبة للماء والاكسجين :



والذى بدوره يؤكد الحقيقة بأن قيم ΔH_f° ، انما تشير فقط الى العناصر ، كقياس ينسب اليه الثبات .

(ج) يمكن اعتبار التغير فى الأنتالبي دليلا تقريبا بالنسبة للثبات من حيث الطاقة ، ولكنه كحكم مبنى على التجربة . يمكن اعتباره ملائما لما نرمى إليه ، ماعدا عند درجات حرارة عالية جدا .

وفيما يلى مقارنه لقيم الأنتالبي القياسى ΔH_f° ، kJ ، لتكوين كل مول من اكاسيد النورة القصيرة من الصوديوم إلى الكلور . ولكى تكون المقارنات فعالة ، فقد أوردنا أيضا قيم الأنتالبي القياسى ΔH_f° ، kJ ، لكل مول من الاكسجين المستهلك فى تكوين كل مركب:

Compound	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
ΔH_f° /mole compound	-416	-601	-1676	-911	-2984	-395	+265
ΔH_f° /mole oxygen	-832	-1262	-1117	-911	-597	-264	+76

وفيها يظهر التغير فى الثبات بوضوح ، مما يعكس الخواص الإختزالية القوية للماغنيسيوم ، والالومنيوم . كما يوضح عدم الثبات المصحوب بانفجار بالنسبة لمركب ثنائى الكلوريد سباعى الاكسيد Cl₂O₇ .

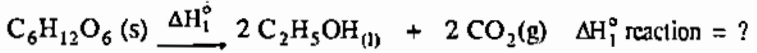
وهناك مقارنة أخرى جديرة بالاهتمام بين قيم ΔH_f° kJ mole⁻¹ ، بالنسبة لأكاسيد المجموعة IA ، وكذلك أكاسيد المجموعة 4B .

Group IA oxides	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
ΔH_f°	-596	-416	-362	-330	-318

وان أكاسيد المجموعة IA جميعها ذات تركيب أيونى ، وينشأ النقص فى الثبات أساسا ، بسبب زيادة حجم أيون الفلز ، المصحوب بنقص فى قوى التجاذب الكهروستاتيكي بين الأيونات متضادة الشحنة . أما أكاسيد المجموعة 4B ، فإن تركيباتها مختلفة ، فثنائى اكسيد الكربون - غاز . وثنائى اكسيد السيليكون ، واكسيد الجيرمانيوم (iv) تركيب تناسقى عملاق .

Group 4B oxides	Co ₂	SiO ₂	GeO ₂	SnO ₂	PbO ₂
ΔH_f°	-393	-911	-551	-581	-277

أما تركيب أكسيدى القصدير (iv) ، والرصاص (iv) ، فإنهما أيونى الخاصية بصفة غالبية . وأن هذه الاختلافات فى التركيب تفسر التغير العشوائى فى قيم ΔH_f° . ولننظر كيف يمكن استخدام قيم ΔH_f° لتعيين حرارة تفاعل صناعى هام ، يجرى فى وجود انزيمات من الخميرة ويكون بطيئا جدا فى دراسة كالموتيرية يمكن الاعتماد عليها . وهو تحضير الايثانول من الجلوكوز ، مع تصاعد غاز ثانى اكسيد الكربون :



$$\Delta H_f^\circ \text{ k cal mole}^{-1} \quad \Delta H_{2f}^\circ = -304.64 \quad \Delta H_{3f}^\circ = -66.356 \quad \Delta H_{4f}^\circ = -94.052$$

حيث تدل ΔH_1° على انثالبي التفاعل الموضح أعلاه ، ΔH_{2f}° على انثالبي تكوين الجلوكوز من عناصره ، ΔH_{3f}° على انثالبي تكوين الكحول الايثيلى من عناصره ، ΔH_{4f}° على انثالبي تكوين ثانى اكسيد الكربون من عناصره الأولية . وباستخدام طريقة هيس ، فإنه يمكننا بجمع تفاعلات تكوين (أو انثالبي تكوين) المركبات (3) ، (4) وطرح التفاعل (2) منها ، سوف نحصل على معادلة (أو انثالبي) التفاعل (١) ، وبذلك فإنه طبقا لقانون هيس ، يكون :

$$\Delta H_{\text{reaction}} = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_2$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reaction}} &= 2 H_f^\circ (\text{ethanol}) + 2 \Delta H_f^\circ (CO_2) - \Delta H_f^\circ (\text{glucose}) \\ &= 2 (-66.356) + 2 (-94.052) - (-304.64) \\ &= -16.18 \text{ k cal mole}^{-1} \end{aligned}$$

وبصفة عامة ، فإن

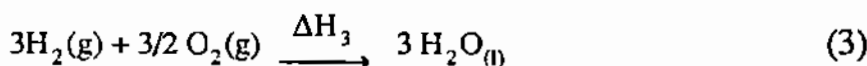
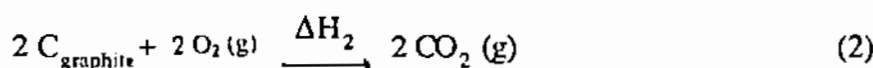
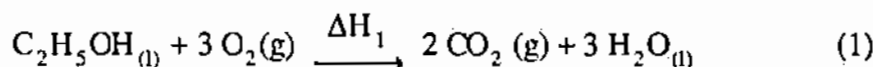
$$\Delta H_{\text{reaction}}^\circ = \sum_{\text{pr.}} n \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{re.}} n \Delta H_f^\circ$$

وهكذا يمكننا حساب التغير فى انثالبي أى تفاعل ، إذا كانت جداول قيم ΔH_f° تحتوى على تلك الخاصة بكل مادة متضمنة فى التفاعل . ومن الجدير بالذكر أن قيم ΔH_f° لكل من الجلوكوز ، والكحول الإيثيلى من C ، O_2 ، H_2 والموجودة فى جداول ، قد أمكن حسابها أيضا بتطبيق قانون هيس .

٦ - الإنثالبي القياسي للاحتراق standard enthalpy of combustion

يمكن أيضا حساب قيم التغير في الإنثالبي القياسي لتكوين مركبات عضوية ، باستخدام قيم الإنثالبي القياسي (H_c°) لاحتراق المواد المتضمنة في التفاعل . وتعرف هذه الكمية بالتغير في الإنثالبي القياسي بالنسبة لتفاعل ، يؤكسد فيه مول من المادة (بصورتها الموضحة) عند ظروف قياسية تاكسدا تماما ، إلى نواتج في أقصى حالات الثبات عند الظروف القياسية "

ولندرس التفاعل التالي لحساب ΔH_f° للايثانول ، باستخدام قيم ΔH_c° (التغيرات في الإنثالبي القياسي لإحتراق) كل مادة متضمنة في التفاعل :



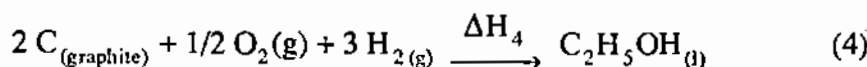
حيث،

$$\Delta H_2 = 2 \Delta H_c^\circ(\text{graphite}) = 2 \Delta H_f^\circ(CO_2) ; \Delta H_1 = \Delta H_c^\circ(\text{ethanol})$$

$$\Delta H_3 = 3 \Delta H_c^\circ(H_2(g)) = 3 \Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)})$$

ويمكن تحديد قيم التغير في الإنثالبي القياسي لاحتراق هذه المواد ، من قياسات كالوريمترية ، كما أنها موجودة في جداول . ويمكن بسهولة أن نرى إنه بجمع التفاعل

(2) + (3) ، و طرح التفاعل (١) من الناتج ، سوف نحصل على التفاعل التالي (4)



حيث ΔH_4 هو عبارة عن إنثالبي تكوين الايثانول (C_2H_5OH) من عناصره وحينئذ يمكننا أن نجمع التغير في الإنثالبي القياسي لتفاعلي الأحتراق (2) + (3) ، ونطرح من الناتج التغير في الإنثالبي القياسي لتفاعل الأحتراق (١) ، لكي نحصل على قيمة

التغير في الإنثالبي القياسي لتفاعل تكوين الايثانول (ΔH_f°) .

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(\text{ethanol}) &= 2 \Delta H_c^\circ(\text{graphite}) + 3 \Delta H_c^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_c^\circ(\text{ethanol}) \\ &= 2(-94.052) + 3(-68.317) - (-326.71) = -66.35 \text{ k.cal}\end{aligned}$$

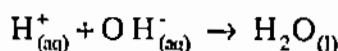
وبصفة عامة ، فإنه بالنسبة لتفاعل معين يكون

$$\Delta H_{\text{reaction}}^\circ = \sum_{\text{re}} n \Delta H_c^\circ - \sum_{\text{pr}} n \Delta H_c^\circ$$

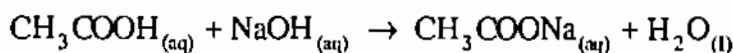
٧ - إنثالبي التعادل Enthalpy of neutralization

إنثالبي التعادل بين حمض ، وقلوى ، هو عبارة عن التغير في الإنثالبي الذى يحدث عندما تتعادل كمية من حمض ، أو قلوى لتكوين واحد مول من الماء . وتجرى التفاعلات فى محاليل مائية مخففة .

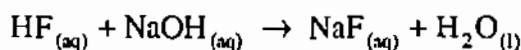
ومن تعريف الحمض القوى ، أو القاعدة القوية ، فإنهما عادة يكونان تامى التأيّن . وبذلك فإن التفاعل بين أى حمض قوى ، وأى قاعدة قوية ، هو فى الواقع تفاعل بين محلول مائى لايونات الهيدروجين ، ومحلول مائى لايونات OH^- .



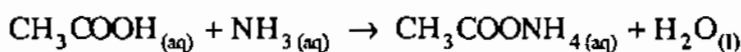
ويتأكد ذلك من حقيقة أن إنثالبي التعادل لأى حمض قوى ، بواسطة قاعدة قوية ، يكون تقريبا ثابتا عند $\Delta H_{(298\text{K})}^\circ = -57.3 \text{ kJ mole}^{-1}$. أما إذا استعمل حمض ضعيف ، أو قاعدة ضعيفة ، أو إذا كان الاثنان ضعيفين ، فإن إنثالبي التعادل ، يختلف بمقدار يمكن ادراكه عن القيمة الموضحة اعلاه . ويعزى ذلك إلى أن الاحماض ، والقلويات الضعيفة ، تكون متأينة إلى مدى بسيط فى المحاليل المائية بؤانه سوف يلزم إنثالبي لاحداث تأين ، بجانب إنثالبي الهيدرة (hydration) . وبالرغم من أن القيمة العددية لإنثالبي التعادل ، عادة ماتكون أقل من 57.3 kJ ، إلا أنها فى بعض الحالات ، قد تكون أكبر .



$$\Delta H_{(298\text{K})}^\circ = -55.2 \text{ kJ mole}^{-1}$$



$$\Delta H_{(298K)}^{\circ} = - 68.6 \text{ kJ mole}^{-1}$$



$$\Delta H_{(298K)}^{\circ} = - 50.4 \text{ kJ mole}^{-1}$$

Enthalpy of solution إنتالبي الذوبان - ٨

يعتبر نوبان مذاب فى مذيب حالة جديرة بالاهتمام بالنسبة للتغير فى الإنتالبي المصاحب لعملية النوبان . فمن ناحيه يحدث تحطيم لتركيب المذاب (مثل تحطيم شبكة بلوريه من NaCl إلى أيونات معزولة) . ومن ناحية أخرى سوف تتكون روابط جديدة بين جسيمات المذاب والمذيب .

وبالنسبة للجزء الأول من هذه العملية ، فإنه يتطلب امداد النظام بطاقة لكى يمكن التغلب على القوى التى تمسك تركيب المذاب ببعضه . وإن طاقة تعرف بطاقة الشبكة البلورية (lattice energy) سوف تمتص من الوسط المحيط . ويتضمن الجزء الثانى من العملية انطلاق طاقة إلى الوسط المحيط . وبذلك فإن إنتالبي النوبان يقيس الفرق بين هاتين العمليتين ويعرف إنتالبي النوبان بأنه التغير فى الإنتالبي الذى يحدث عندما ينوب واحد مول من المذاب تماما فى كمية كافية من المذيب بحيث لا يحدث تغير حرارى بعد ذلك عند إضافة زيادة من المذيب . وعند هذه الظروف ، يقال إن المحلول عند تخفيف لانهاى (infinite dilution) . وعندما يستعمل الرمز (aq) فى معادلة كيميائية حرارية ، فإن ذلك دلالة على أن المحلول عند تخفيف لانهاى وقد اتضح من قيم الإنتالبي القياسى لنوبان كلوريدات الفلزات القلوية ، أنه باستثناء كلوريد الليثيوم ، فإن عملية نوبان جميع الكلوريدات الأخرى تحدث تلقائيا . وبالرغم من ذلك فإن حقيقة أنها تذوب تلقائيا ، سوف تناقش فى الجزء القادم من هذا الفصل .

Enthalpy of atomization إنتالبي التحويل إلى ذرات - ٩

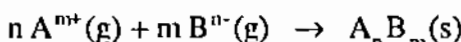
إن التغير فى الإنتالبي الذى يحدث عندما تتفكك مادة لتكون واحد مول من ذرات ، فى الصنف الغازى ، عند ظروف قياسية ، يعرف بإنتالبي التحويل إلى ذرات . وبالنسبة للسوائل ، فإن إنتالبي التحويل إلى ذرات يتضمن إنتالبي التبخير ، وبالنسبة للأجسام الصلبة ، فإنه يتضمن إنتالبي الإنصهار والتبخير معا ، وفيما يلى بعض قيم

للفلور، والعالية بالنسبة للنتروجين . ΔH° , 298 K , kJ mole^{-1} للتحويل إلى ذرات، ويلاحظ منها القيم المنخفضة بالنسبة

Process	$1/2 \text{F}_{2(g)} \rightarrow \text{F}_{(g)}$	$1/2 \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}$	$1/2 \text{Br}_{2(l)} \rightarrow \text{Br}_{(g)}$	$1/2 \text{I}_{2(s)} \rightarrow \text{I}_{(g)}$
ΔH°	+ 79.1	+ 121.1	+ 112.0	+ 106.0
Process	$1/2 \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_{(g)}$	$1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{(g)}$	$1/2 \text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_{(g)}$	
ΔH°	+ 218.0	+ 249.2	+ 472.8	

Lattice energy طاقة الشبكة البلورية

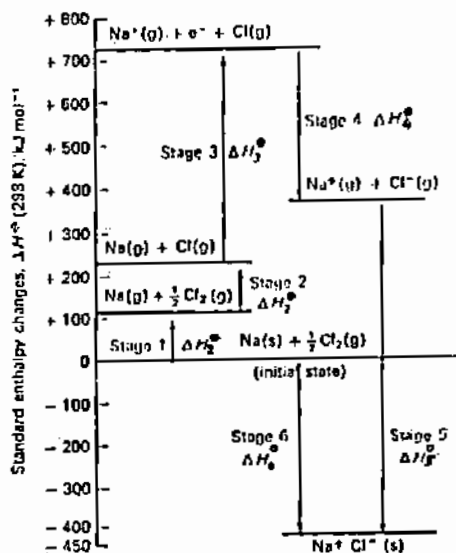
إن طاقة الشبكة البلورية ، لبلورة أيونية هي التغير في الانتالبي بالنسبة لعملية عامة يعبر عنها بالمعادلة التالية



والتي تمثل الطاقة المتحررة إلى الوسط المحيط ، عندما يتكون واحد مول من مركب أيوني ، من أيوناته المتحررة، في الصنف الغازي ، عند ظروف قياسية . ولا يمكن الحصول على طاقة الشبكة البلورية بطرق عملية ، ولكن من الممكن حساب طاقة الشبكة البلورية من نموذج كهروستاتيكي لمادة صلبة أيونية . ولكننا الآن بصدد تحديد طاقة الشبكة البلورية ، بالاستعانة بقانون هيس .

ويمكن للعملية ككل ، الموضحة بالمعادلة السابقة ، ان تتجزأ إلى خطوات افتراضية . ولا يعتبر ذلك دلالة على أن هذه الخطوات تمثل في الواقع ميكانيكية العملية . ولكن الأمر يتلخص ببساطة في أنه يمكننا مساواة التغير الكلي في الانتالبي ، بمجموع التغيرات الحادثة في كل خطوة ، مادامت الحالتان الابتدائية ، النهائية ، هما نفسهما . ويمكن توضيح العملية بمخطط للطاقة (شكل ٨) بالنسبة لكوريد الصوديوم $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. وكما هو العادة ، تبدأ بالعناصر في حالاتها القياسية على مستوى طاقة الصفر (zero energy level) . ويتطبيق قانون هيس على مخطط مستوى الطاقة ، الذي يوضح أرقام التغيرات في الانتالبي، نجد أن :

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ = \Delta H_6^\circ \quad (\text{i})$$



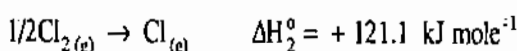
شكل (A) دورة بورن هابر لكلوريد الصوديوم .

حيث ΔH_5^0 هي طاقة الشبكة البلورية . ويمكن توضيح التغيرات في إنتالبي كما يلي :

خطوة ١ - إنتالبي تحويل الصوديوم إلى ذرات .



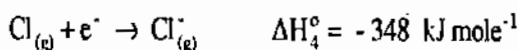
خطوة ٢ - إنتالبي تحويل الكلور إلى ذرات .



خطوة ٣ - طاقة تأين الصوديوم .

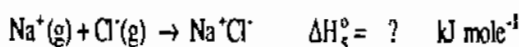


خطوة ٤ - طاقة جذب ذرة الكلور للإلكترون .



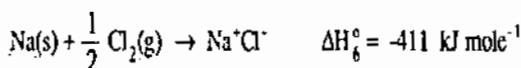
خطوة ٥ - طاقة الشبكة البلورية التي نحن بصدد

تحديد ها .



خطوة ٦ - الإنتالبي القياسي لتكوين كلوريد

الصوديوم



وإذا عوضنا عن تلك القيم للإنتالبي في المعادلة (i) الموضحة اعلاه ، فإننا نجد أن

$$+108.4 + 121.1 + 496 - 348 + \Delta H_5^0 = -411$$

$$+377.5 + \Delta H_5^0 = -411$$

$$\Delta H_5^0 = -411 - 377.5 .$$

$$= -788.5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

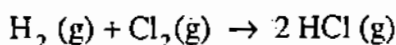
ومن الجدير بالذكر أن طاقة الشبكة البلورية ، ليست هي نفسها ، مثل إنتالبي الشبكة

البلورية ، ولكن الفرق بسيط ، وغالبا ما يهمل . وحيث أن طاقة الشبكة البلورية هي عبارة عن

التغير في الطاقة الداخلية ، فإن القيمة الناتجة يجب تصحيحها بإضافة $2RT$ ، أي 5 kJ mol^{-1} .

طاقة الرابطة Bond energy

هناك دليل قوى بالنسبة للاقتراح بأن أي رابطة كيميائية معينة ، تكون مصحوبة بإنثالبي رابطة (bond enthalpy) ، أو كما يطلق عليه غالباً طاقة الرابطة (bond energy) . فعندما تتحطم رابطة معينة (أو تتكون) ، فإن كمية معينة من طاقة سوف تمتص من (أو تنطلق إلى) الوسط المحيط . فمثلاً يمكننا من قيم طاقات الروابط التالية: $\text{H} - \text{Cl}$ (431) ، $\text{H} - \text{H}$ (436) ، $\text{Cl} - \text{Cl}$ (242) : kJ mol^{-1} at 298 K . أن نحسب الإنثالبي القياسي لتكوين كلوريد الهيدروجين ، كما يلي :



والطاقة اللازمة لتحطيم الرابطين : $\text{H} - \text{H}$ ، $\text{Cl} - \text{Cl}$ تساوي

$$= + 436 + 242 = + 676 \text{ kJ mol}^{-1}$$

والطاقة المنطلقة عند تكوين الرابطين ($2 \times \text{H} - \text{Cl}$) تساوي

$$= 2 \times (- 431) = - 862 \text{ kJ mol}^{-1}$$

والتغير الكلي في الإنثالبي يساوي

$$\Delta H_{(298 \text{ K})}^{\circ} = + 678 + (- 862) = - 184 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ويتفق ذلك بصفة جيدة ، مع القيمة المقبولة ، وقدرها $- 184.61 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(بالنسبة لمولين من كلوريد الهيدروجين) . وهناك عدد من الاعتبارات التي تؤيد مثل تلك القيم المعينة .

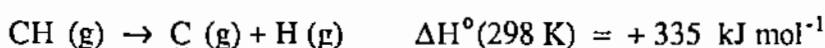
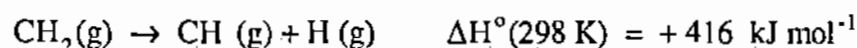
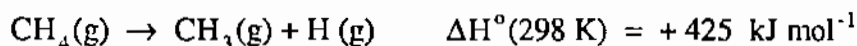
وأن أحد أهم تلك الأدلة المؤيدة بشكل ملفت للانتباه ، لمبدأ تخصيص قيمة إنثالبي إلى رابطة معينة ، تأتي من إنثالبي احتراق أعضاء متسلسلة هومولوجية لمركبات عضوية . فقد تبين من العلاقة البيانية بين قيم إنثالبي الاحتراق لكحولات طويلة السلسلة (بدءاً من CH_3OH إلى $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) ، وكذلك ألكانات طويلة السلسلة (بدءاً من CH_4 إلى C_8H_{14}) مقابل عدد ذرات الكربون في الجزيء (والتي يمثلها خط مستقيم) أنه

تحدث

تحدث زيادة ثابتته تقريبا في الإنثالبي المصاحب لأضافة كل مجموعة متتالية في المتسلسلة ، مما يدعم الاقتراح ، بأن قيمة معينة للإنثالبي ، يمكن أن ترتبط بالروابط في المجموعة $-CH_2-$ ، والتي تنكسر في عملية الاحتراق .

أ - طاقة تفكك الرابطة Bond dissociation energy

من الممكن في جزئ مثل الميثان أن ينكسر كل من الروابط الأربع فيه ، وإن الطاقة المتضمنة ، والتي سوف تختلف بالنسبة لكل رابطة . تعرف بطاقة تفكك الرابطة



وعند إعطاء معلومات عن طاقات تفكك روابط ، فإنه يلزم تمييز تلك الرابطة التي نحن بصدها ، ومن أمثلة طاقات تفكك الروابط ، kJ mol^{-1} ، $\Delta H^\circ(298 K)$ ، مايلي

Molecule	H_2O		CO_2	
Bond	HO - H	H - O	OC = O	C = O
ΔH°	+ 494	+ 430	531	+ 1075

ب - متوسط طاقات الروابط Average bond energies

إن التغيير في الإنثالبي بالنسبة للعملية الكلية التي تمثلها المعادلة التالية



هو عبارة عن مجموع طاقات تفكك الروابط الفردية (1646 kJ mol^{-1}) ، وعند

قسمة هذا العدد الكلي على (4) ، ينتج متوسط طاقة الرابطة (C-H) وقيمها

412 kJ mol^{-1} وقيم يلي بعض متوسط طاقات الروابط المختلفة

Bond	H - H	C - C	O - O	F - F	Cl - C	Br - Br	I - I
$\Delta H^\circ(298 K)$	+ 436	+ 346	+ 146	+ 158	+ 242	+ 193	+ 151

Bond	C - H	N - H	O - H	F - H	Cl - H	Br - H	I - H
$\Delta H^\circ(298 \text{ K})$	+ 413	+ 388	+ 463	+ 562	+ 431	+ 366	+ 299

ف عند فحص الرابطة C-H في بيئة لجزيئات أخرى مثل الايثان C_2H_6 ، فإننا نجد قيمة مختلفة اختلافا بسيطا ، ولكن وجد بصفة عامة أن لها قيمة ذات درجة ملفته للنظر من الثبات من جزيء إلى آخر ، فمثلا ، بالنسبة لعدد من الأنواع المختلفة ، نجد أن متوسط طاقة الرابطة C-H هو 413 kJ mol^{-1} . وفيما بعد سوف نشير إلى متوسط طاقة الرابطة ، بدلا من طاقة تفكك الرابطة ، بالرغم من أنه في حالة جزيء ثنائي الذرة ذي ذرتين متماثلتين (مثل Cl - Cl) فإن القيمتين تكونان متساويتين

ج - تحديد طاقة الرابطة Determination of bond energy

هناك ثلاث طرق لتحديد طاقة رابطة وهي :

- i - طرق سبكتروسكوبية . ii - طرق الاصطدام بالالكترونات .
- iii - الطريقة الكيميائية الحرارية .

ويوضح المثال التالي استعمال الطريقة الثالثة لتحديد متوسط طاقة الرابطة $C = O$ في ثاني أكسيد الكربون . ويلزم أولا معرفة التغير في الإنتالبي القياسي بالنسبة للتفاعل التالي :

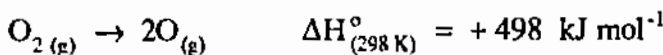


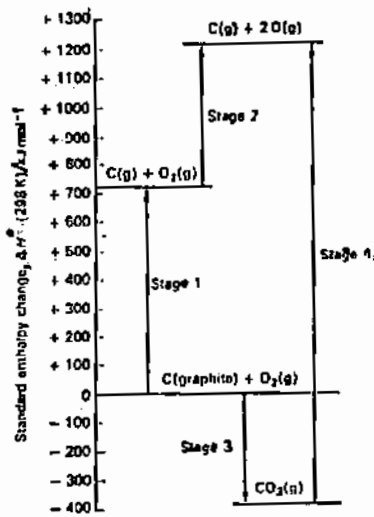
ويجب التأكيد على أنه عند تحديد طاقة الرابطة ، يجب أن تكون جميع الأنواع المتكونة هي في الصنف الغازي . ومن الممكن أن ننشئ مخططا لمستوى طاقة كما هو موضح بالشكل (٩) ، وكما هو العادة ، بدءا بالعناصر في حالتها القياسية . ويمكن تعريف التغير في الإنتالبي عند كل خطوة ، كما يلي :

الخطوة ١ - إنتالبي تحويل الجرافيت إلى ذرات . وتلك هي القيمة المفتاح بالنسبة لتحديد طاقة أي رابطة تحتوي كربون



الخطوة ٢ - إنتالبي تحويل الأكسجين إلى ذرات . ويمكن تحديده سبكتروسكوبيا ، وضرب القيمة $2x$.





الخطوة ٢ - إنتالبي تحويل ثاني اكسيد الكربون إلى ذرات ، وهي القيمة التي نرغب في قياسها

$$\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{C}_{(g)} + 2\text{O}_{(g)} \quad \Delta H^{\circ}_{(298 \text{ K})} = x \text{ kJ mol}^{-1}$$

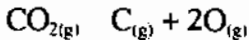
وبالرجوع إلى الشكل (٨) وتطبيق قانون هيس يكون لدينا

$$+ 715 + 498 = - 393 + x$$

$$x = + 1606 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وحيث أن تلك هي كمية الطاقة التي نحتاجها لكسر الرابطتين في $\text{C}=\text{O}$ ، فإن متوسط طاقة الرابطة في $\text{C}=\text{O}$ ، في ثاني اكسيد الكربون هي $+ 803 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، أو $+ 1606 / 2$

شكل (٩) التغير في الإنتالبي القياسي للتفاعل



د - العوامل التي تؤثر على طاقة الرابطة

Factors affecting bond energy

تعتبر طاقة الرابطة مقياساً للقوة المؤثرة بين ذرتين مرتبطتين ، والتي بدورها تعتمد على الترتيب الإلكتروني داخل الرابطة . فمثلاً من الواضح أن الرابطة I-I (طاقة الرابطة = $+ 151 \text{ kJ mol}^{-1}$) ، أضعف من الرابطة H-H (طاقة الرابطة = $- 436 \text{ kJ mol}^{-1}$) . وفيما يلي بعض العوامل التي تؤثر على طاقة الرابطة .

(i) تأثير طول الرابطة Effect of bond length

كلما كبرت الذرة المتصلة برابطة معينة ، كلما ازداد طول الرابطة ، إذ أن الجزيئات الكبيرة تميل إلى أن يكون لديها إلكترونات أكثر مما لدى الذرات الأصغر . وينتج عن ذلك زيادة في حجب النواة ، وزيادة في تنافر السحابات الإلكترونية وإن كلا من هذه التأثيرات يسهم في إضعاف الرابطة ، كما توضحه القيم التالية

الرابطة	F - F	Cl - Cl	Br - Br	I - I
طول الرابطة / nm	0.142	0.199	0.228	0.266
$\Delta H^{\circ}_{(298 \text{ K})} \cdot \text{kJ mol}^{-1}$	+ 158	+ 242	+ 193	+ 151

ونرى من قيم طول الرابطة الموضحة أعلاه ، أنه يمكن التنبؤ بقيمة لطاقة الرابطة F-F ، في المنطقة 300 kJ mol^{-1} . وفي الحقيقة فإن القيمة المقيسة صغيرة لدرجة مدهشة ، كما هو مبين . وقد أمكن تفسير ذلك ، بأنه يعزى إلى الدرجة العالية من تناافر الزوج الإلكتروني الوحيد (lone pair repulsion) في رابطة لها هذا الطول القصير . ويمكن إعطاء نفس التفسير لطاقة رابطة O-O المنخفضة (146 kJ mol^{-1}) .

(ii) تأثير عدد الإلكترونات الرابطة

Effect of number of bonding electrons

تزداد قوة الرابطة ، كلما ازداد عدد الإلكترونات التي تكون تلك الرابطة . فيمكن التوقع بأن الرابطة الثلاثية أقوى من الثنائية ، والتي بالتالي يجب أن تكون أقوى من الرابطة الوحيدة . وبالرغم من أن هذا الاتجاه يتضح من القيم التالية ، إلا أن المقارنه يجب أن تكون بين $C \equiv C$ ، $C = C$ ، وليس مع $C = O$. وفيما يلي متوسط لقيم طاقات بعض الروابط :

الرابطة	C - C	C = C	C \equiv C	C - O
$\Delta H_{(298 \text{ K})}^{\circ}$, kJ mol^{-1}	+ 346	+ 610	+ 837	+ 358
الرابطة	C = O	N - N	N = N	N \equiv N
$\Delta H_{(298 \text{ K})}^{\circ}$, kJ mol^{-1}	+ 745	+ 163	+ 410	+ 945

وإن الحقيقة بأن 1264 kJ mol^{-1} ، تلزم لكسر الرابطة الثانية في $C = C$ ، تحى بأنها ليست من نفس نوع الرابطة الأولى ، والتي يلزمها 346 kJ mol^{-1} . والمعروف أن الرابطة $C = C$ تتكون من رابطة σ ، ورابطة π .

(iii) تأثير قطبية الرابطة Effect of bond polarity

يقال إن الرابطة تصبح أكثر قطبية كلما ازداد الفرق في السالبية الكهربائية بين ذرتين مرتبطتين . وينتج عن ذلك زيادة في الخاصية الأيونية للرابطة ، والتي بالتالي تؤدي إلى زيادة قوة الرابطة . وإن إحدى تدرج قيم السالبية الكهربائية الذي يستعمل علي نطاق واسع هو تدرج باولنج (Pauling scale) المستنبط من التغيرات في طاقات الروابط ، بتغير قطبية الرابطة . وسوف يناقش ذلك فيما بعد . وفيما يلي طاقات روابط في مواقع ثلاث ،

حيث توجد زيادة ثابتة في السالبية الكهربية ، مع تقارب أطوال الروابط .

الرابطة	N - H	O - H	F - H
الفرق في السالبية الكهربية بين الذرات	0.9	1.4	1.9
$\Delta H_{(298\text{ K})}^{\circ}$, kJ mol ⁻¹	+ 388	+ 463	+ 562

ومن المهم الإشارة إلى أن قيم طاقة الرابطة ، تقل ، إذا حدث أقتسام للقطبية (أو المساهمة فيها) بين عدد أكبر من الروابط . فمثلا تكون طاقة الرابطة P - Cl + 319 kJ mol⁻¹ في PCl₃ ، ولكنها تكون فقط + 258 kJ mol⁻¹ في PCl₅ . وبالمثل ، فإن طاقة الرابطة Ti - Cl في TiCl₂ ، TiCl₃ ، TiCl₄ هي على الترتيب 502 ، 456 ، 427 kJ mol⁻¹ .

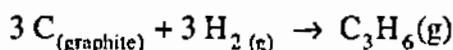
طاقات الروابط ، والتركيب Bond energies and structure

لقد رأينا كيف يمكن حساب التغير في الإنثالبي بالنسبة لتفاعل كيميائي بمعرفة طاقات الروابط المختلفة ، والتي سوف تنكسر ، أو تتكون أثناء التفاعل ، وأحيانا تكون القيم المحسوبة للتغير في الإنثالبي ، في عدم اتفاق خطير مع القيمة المحددة عمليا . وغالبا ما يهيبء ذلك التضارب بين القيمتين بعض المعلومات المفيدة ، بالنسبة لتركيبات الجزيئات المعنية . وفيما يلي مثالان لهذه الحالة :

أ - البنزين C₆H₆ : إن التضارب بين القيمة المحسوبة ، والمقيسة لتكوين البنزين ، يهينى مثلا تقليديا بالنسبة لازاحة الطاقة عن وضعها الصحيح (أو طاقة الرنين resonance) ، أو طاقة الثبات . فبينما نجد أن القيمة المحسوبة لإنثالبي تكوين البنزين + 221 kJ mol⁻¹ ، إلا أن القيمة المقيسة (بتطبيق قانون هيس) في + 49 kJ mol⁻¹ ، والتي توحي بوجود ثبات زائد (extra stability) قدره 172 kJ mol⁻¹ ، نتيجة لازاحة الإلكترونات عن موضعها الاصلى (electron dislocation) ، خلال الجزيء ككل . ويلاحظ أن هناك حاجة لاستعمال إنثالبي تبخير البنزين (30.8 kJ mol⁻¹) في العملية الحسابية .

ب - السيكلوبروبان C₃H₆ . وبالرغم من أن إنثالبي تكوين السيكلوبروبان

يساوى 55.2 kJ mol^{-1} ، إلا أنه عند تطبيق طريقة طاقة الرابطة على المعادلة :



أعطت قيمة قدرها 63 kJ mol^{-1} . ويعنى ذلك أن الجزيء يكون ظاهريا أقل ثباتا مما توضحه قيمة طاقات الروابط بمقدار $118.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. ويعزى ذلك إلى حدوث توتر عند إنشاء الجزيء في شكله المثلى ، حيث أن الزوايا بين الروابط المكونة للحلقة تساوى 60° ، في حين تكون أوربيتالات s^3p^3 عند زوايا قدرها $109^\circ 28'$. ونتيجة لذلك ، فإن التراكب بين الأزواج من الروابط لا يكون تاماً مثلما هو الحال في الالكانات طريقة السلسلة .

أسئلة وتمارين ،

١ - أ - عرف إنتالبي التكوين ΔH_f لمركب .

ب - ما هي الظروف التي يلزم تحديدها عند تعريف الإنتالبي القياسى ΔH_f° لمركب ؟

ج - عندما احترق الايثانول في جو من الاكسجين ، تكون ثانى اكسيد الكربون الماء السائل .

(i) اكتب معادلة التفاعل .

(ii) إذا كانت قيم ΔH_f للايثانول السائل = $-277.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ وغاز ثانى

اكسيد الكربون $-393.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، وللماء السائل $-285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

أحسب ΔH° لاحتراق الايثانول .

($-1368.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)

٢ - أ - أشرح قانون هيس - عرف إنتالبي الاحتراق ، والمركب الماص للحرارة .

ب - غاز طبيعى يعتقد أنه خليط من الميثان ، والايثان فقط . وعند احتراق ١٠ لتر

منه احتراقاً تاماً (عند stp) ، تصاعدت كمية من الحرارة قدرها

474.7 kJ - وإذا كانت ΔH_c لغاز الميثان -894 kJ mol^{-1} ، لغاز الايثان

$-1560 \text{ kJ mol}^{-1}$. احسب النسبة بالحجم لكل غاز في الخليط .

[$25.4 \% \text{ C}_2\text{H}_6$ ، $74.6 \% \text{ CH}_4$]

٣ - أ - أحسب إنتالبي هدرجة (i) السيكلوهكسان (ii) البنزين (C_6H_6) باستخدام

قيم H_f° ، kJ mol^{-1} ، للمواد التالية البنزين 3268 - ، سيكلوهكسان (C_6H_{12}) 3920 - ، سيكوهكسين (C_6H_{10}) 3754 - ، الهيدروجين 286 - ، ماهى الاستنتاجات التى تستخلصها من هذه النتائج لعملية الهدرجة ، بالنسبة لتركيب البنزين ، بالمقارنة بتركيب السيكلوهكسان .

$$[- 206 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (ii)} - 120 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (i)}]$$

ب - اشرح ماذا تعنى القابلية للالكترون ، وطاقة الشكل البلورى ، وعرف كلا منها .

٤ - أ - استعن بالمعطيات التالية لحساب قابلية الكلور للالكترون ΔH_f° لتكوين NaCl kJ mol^{-1} 411 - ، طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم kJ mol^{-1} 781 - ، طاقة التاين الأول للصوديوم kJ mol^{-1} 500 + ، إنتالبي تحويل الصوديوم إلى ذرات kJ mol^{-1} 108 + ، إنتالبي تفكك الرابطة فى الكلور الجزيئى kJ mol^{-1} 242 - .

$$[- 359 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

ب - فسر مايلى : (أ) التغير فى الطاقة عند إضافة الكترون واحد إلى ذرة كلور ، له قيمة كبيرة وسالبة ، بينما قيمة التغير فى الطاقة عند إضافة الالكترون الثانى تكون كبيرة ، وموجبة .

٥ - أ - من قيم الإنتالبي القياسى للاحتراق (kJ mol^{-1}) التالية (C) 394 = - ، H_2 286 = - ، الاسيتيلين 1300 ، الايثان 1560 -) ، ومن قيمة ΔH_f° للاسيتيلين ، أوجد التغير فى الإنتالبي القياسى عند هدرجة الاسيتيلين إلى ايثان $[\text{kJ mol}^{-1}]$ 1430 -

ب - صف القيم التجريبية المختلفة للتغير فى الطاقة التى تحتاجها لحساب طاقة الشبكة البلورية لملح أيونى .

٦ - أ - إذا كانت ΔH_f° للماء والسائل 68.3 k. cal - عند 25°C . احسب هذه القيمة عند 100°C ، علما بأن قيم السعة الحرارية المولارية عند ضغط ثابت ، وذلك المدى من درجات الحرارة كالتالى

$$18.0 = \text{H}_2\text{O}_{(l)} \text{ كالورى درجة } ^\circ\text{مول}^{-1}, 6.97 = \text{O}_{2(g)}, 6.89 = \text{H}_{2(g)}$$

$$[\Delta H_2 = -67.7 \text{ k.cal}]$$

ب - إذا كانت حرارة تعادل حمض الهيدروسيانيك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم هي $-2.90 \text{ k.cal / g. eq}$ عند 25°C . احسب حرارة تأين ذلك الحمض

الحل ، بالنسبة للتفاعل



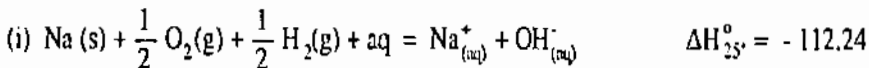
(i) نفرض أن حرارة تأين حمض HCN ($\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$) هي ΔH_i

(ii) ΔH° للتفاعل التالى ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) تساوى -13.7 K.cal

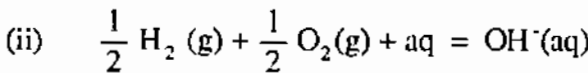
ونجمع المعادلتين

$$\therefore \Delta H_i + (-13.7) = -2.90 \quad ; \quad \Delta H_i = +18.80 \text{ k.cal}$$

ب - أحسب ΔH_f° لتكوين ايونات الصوديوم فى محلول مائى من المعلومات التالية :



وأن حرارة تكوين أيون الهيدروكسيل فى محلول مائى عند 25°C هي -54.6 k.cal



الحل ، بجمع المعادلتين (i) ، (ii) نجد أن

$$\begin{aligned} -112.24 &= \Delta H_{\text{Na}^+}^\circ + \Delta H_{\text{OH}^-}^\circ \\ &= \Delta H_{\text{Na}^+}^\circ - 54.60 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{Na}^+}^\circ = -112.24 + 54.60 = -57.64 \text{ k. cal.}$$

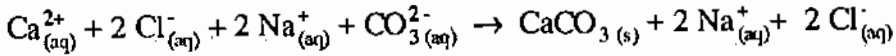
٧ - أ - أحسب ΔH° ، عندما يخلط محلولان مخففان تخفيفا لانهائيا من

Na_2CO_3 ، CaCl_2 عند ظروف قياسية إذا كانت ΔH_f° لأيونات $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ ،

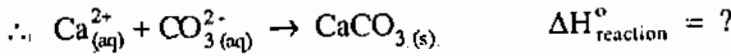
$\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ ، $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ ($\text{k. cal} \cdot \text{mol}^{-1}$) على الترتيب هي -129.8 ، -161.63 ،

-288.45

الحل ، التفاعل هو



ويحذف قيم ΔH_f° لأيون الكلوريد ، والصوديوم التي تظهر على جانبي المعادلة

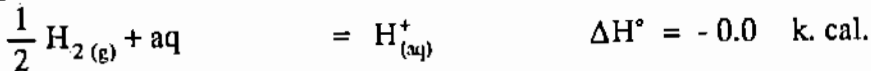
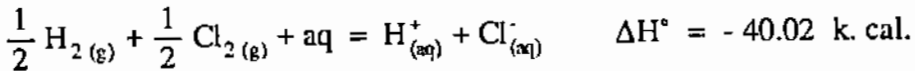


$$\therefore \Delta H_{\text{reaction}}^\circ = \Delta H_{\text{CaCO}_3(s)}^\circ - \left[\Delta H_{\text{Ca}_{(aq)}^{2+}}^\circ + \Delta H_{\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}}^\circ \right]$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H_{\text{reaction}}^\circ &= (-288.45) - [(-129.77) + (-161.63)] \\ &= +2.95 \text{ k. cal.} \end{aligned}$$

ب- احسب ΔH_f° لأيونات الكلوريد باستخدام قيمة ΔH_f° ، HCl في الماء عند 25°C ($-40.02 \text{ k. cal mol}^{-1}$)

الحل

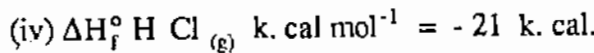
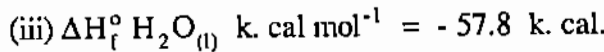
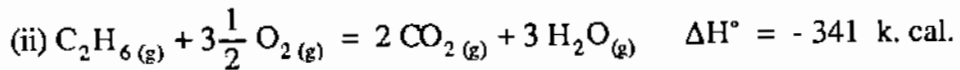
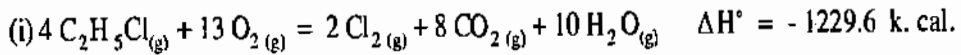


ويجمع المعادلتين ، نجد أن

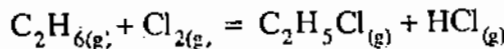


وهي حرارة تكوين أيونات الكلوريد .

٨ - أ - من المعلومات التالية :



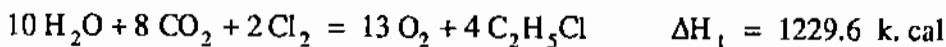
أولاً : احسب ΔH° للتفاعل التالي :



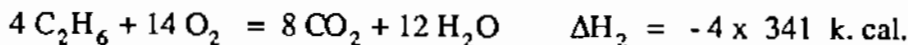
ثانيا : باعتبار أن $\Delta C_p(\text{reaction i}) = -10 \text{ cal/deg}$ ، احسب $\Delta H_{398 \text{ K}}^\circ$

ثالثا : أحسب ΔE° للتفاعل (i)

الحل : نكتب التفاعل (i) في الاتجاه المضاد



نضرب المعادلة (ii) 4 x



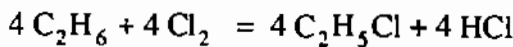
والحصول على 4 moles من HCl ، فإن



نكتب معادلة تكوين الماء في الاتجاه المضاد



ويجمع تلك المعادلات ، نجد أن



$$\Delta H = 1229.6 - 1364 - 84 + 115.6 = -103 \text{ k. cal.}$$

ثانيا

$$\Delta H_{398 \text{ K}} = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$= -1229.6 - (10 \times 100) / 1000 = -1230.6 \text{ k. cal.}$$

ثالثا

$$\Delta E_{298 \text{ K}} = \Delta H_{298 \text{ K}} - \Delta nRT$$

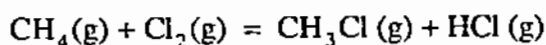
$$= -1229.6 - (20 - 17) \times 1.98 \times 10^{-3} + 298$$

$$= -1231.4 \text{ k. cal.}$$

ب - عرف مايلي - حرارة النويان ، حرارة الهيدرة .

٩ - اذا علمت أن قيم انتالبي الروابط H - Cl ، C - Cl ، Cl - Cl ، C - H هي على

الترتيب (k. cal. mol^{-1}) 103 , 78 , 58 , 99 احسب ΔH للتفاعل التالي



الحل : في هذا التفاعل سوف لا تتأثر ثلاث روابط C - H في المركب CH_4 ، وأن رابطة

C - H واحدة في CH_4 هي التي تنكسر ، وكذلك رابطة Cl - Cl . وبالمقابل سوف

تتكون رابطة واحدة C - Cl في CH_3Cl ، ورابطة واحدة H - Cl في HCl وبذلك فإن

$$\Delta H_{\text{reaction}} = - (e_{\text{C-Cl}} + e_{\text{H-Cl}}) + (e_{\text{C-H}} + e_{\text{Cl-Cl}})$$

$$\therefore \Delta H_{\text{reaction}} = - (78 + 103) + (99 + 58) = - 24 \text{ k. cal.}$$

ثالثا - القانون الثانى للديناميكا الحرارية - الطاقة الحرة،

والانتروپى .

Second law of Thermodynamics, Free Energy , and Entropy

لقد أصبح الآن لدينا المقدرة ، سواء بواسطة القياسات المباشرة ، أو الحسابات المعتمدة على جداول القيم القياسية ، على تحديد التغير فى الطاقة ، والتغير فى الإنتالپى الذين يصاحبان تغيرات كيميائية فى الحالة. ولكى يمكن للكيميائيين التوصل إلى الفائدة الكاملة للديناميكا الحرارية ، فإنه يجب التقدم إلى ما هو أبعد من ذلك فى دراسة مبادئ الديناميكا الحرارية ، مثل القانون الثانى .

وهناك عدد من التعبيرات الخاصة بالقانون الثانى تعتمد جميعها على ملاحظة ما هو مسموح ، أو غير مسموح بحدوثه فى العالم الفيزيائى الحقيقى . وغالبا ما تشير هذه التعبيرات إلى جهاز يعمل فى دورة ، وهو عبارة عن ماكينة ، لا تؤدى أى محصلة تغير داخل نفسها عندما تعمل (مثل ماكينة الجازولين ، أو البخارية) إذا أنها مجرد أداة ، أو وسيلة ، ولكنها لا تستهلك نفسها . وينص أحد هذه التعبيرات على أنه "من المستحيل بالنسبة لجهاز يعمل فى دورة (أى ينتهى من حيث بدأ) وعند درجة حرارة ثابتة ، أن يقوم بتحويل حرارة إلى شغل] فى الحقيقة فإنه لكى يمكن لجهاز أن يحول حرارة إلى شغل ، فإنه لا بد فى نفس الوقت الذى يؤدى فيه دورته ، أن يقوم بنقل حرارة من مستودع ساخن إلى آخر بارد]. ولو كان هذا التعبير صحيحا لكان من الممكن تصميم غواصة مثلا ، ليست فى حاجة إلى وقود ، بل إنها تسحب حرارة من المصدر اللانهائى فى البحر ، وتستعملها فى تسيير نفسها تحت الماء . وقد لا يبدى القانون الأول للديناميكا الحرارية ($\Delta E = q - w$) إعتراضا على مثل هذا الإعلان ، أو تلك الغواصة حيث يمكن القول بأنه لا يحدث تغير فى الطاقة الداخلىة ($\Delta E = 0$) ، وأن الماكينة تأخذ كمية من حرارة ، وتحولها تماما إلى شغل مبذول ، طبقا للعلاقة $\Delta E = -w$. ولكن القانون الثانى للديناميكا الحرارية يعترض على مثل ذلك التعبير .

وإن التعبير الأعظم فائدة عن القانون الثانى ، بالنسبة للكيميائيين ، هو ذلك الذى ينطبق على التغيرات التى نقيسها ، أو نقوم بحسابها ، بالنسبة للانظمة الكيميائية . كما أنه

يجب أن يساعدنا على تفهم السلوك الكيميائي مثل الاتزان ، وتلقائية التفاعل (أو اتجاهه الطبيعي) . فبينما يعطى القانون الأول فكرة عن كمية الطاقة ، فإن القانون الثاني يعطى فكرة عن اتجاه الطاقة . ولكى يمكن تفهم تطور مثل هذا التعبير ، بحيث يكون لدينا المقدرة على التعامل معه ، يجب أن نستطلع دوال جديدة للحالة ، هما الطاقة الحرة G ، والانتروپى S . وسوف نعرف كلا من هاتين الدالتين عن طريق عمليات انعكاسية .

١ - العملية الانعكاسية : الطاقة الحرة لهيلمهولتز .

Reversible process ; Helmholtz free Energy

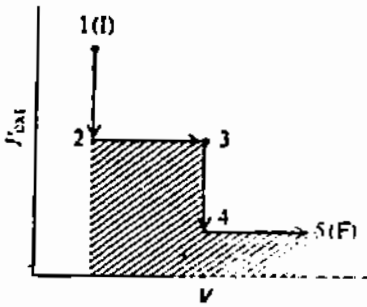
العملية الانعكاسية ، هى تلك التى تنتهى لها الظروف لكى تحدث فى اتجاهين متضادين ، عن طريق تغيرات متناهية فى الصغر ، بالنسبة لخواص النظام ، عند أى نقطة اثناء حدوثها .

ولتفهم تلك العملية نفترض لدينا اسطوانه بها مكبس عديم الاحتكاك ، يحبس غازا مثاليا ، عند درجة حرارة ثابتة . وعلاوة على الضغط الجوى ، فإن المكبس يكون معلقا فى مكانه الابتدائى (الحالة I) بواسطة ضغط ناتج عن كومة من حبوب القمح .

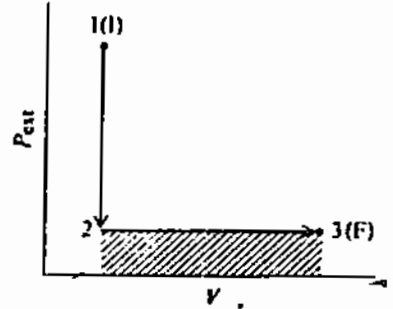
فإذا ازيح القمح فجأة ، فإن الضغط الحابس للغاز ، سوف يقل ، بحيث يتمدد الغاز فى الحال ، وتلقائيا . ويستمر هذا التمدد حتى يصل الى حجم جديد (عند حالة F) ، بحيث تكون $PV = nRT$. أى أنه سوف يتمدد حتى يستعيد الاتزان ، ويصبح الضغط الداخلى مساويا للضغط الخارجى . وحيث أن العملية ايزوثيرمالية ($\Delta T = 0$) ، فإن حرارة سوف تدخل الاسطوانة من الوسط المحيط ، وإن الشغل الذى يحدث عند تمدد الغاز

$$\text{ضد ضغط خارجى ثابت (الضغط الجوى) هو } - P \Delta V = - \int_1^F P_{ex} dv$$

وحيث أن ΔV موجبة الإشارة فى هذا التمدد ، فإن إشارة الشغل المينول بواسطة الغاز تكون بالسالب ، وإن مقدار ذلك الشغل يرادف المساحة المظللة أسفل منحنى العلاقة البيانية P_{ex} مقابل V (شكل ١٠)



شكل (١١)



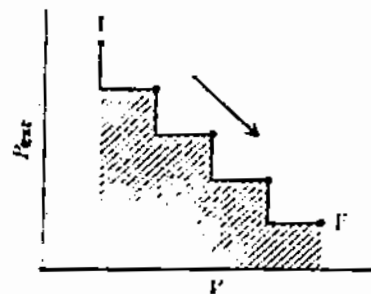
شكل (١٠)

والنقطة (1) في هذا الشكل هي عبارة عن نقطة الاتزان الابتدائي ، حينما كانت الحبوب موضوعة فوق المكبس (الحالة I) . وتمثل النقطة (2) في الشكل ، حالة عدم اتزان ، التي تحدث في الحال فور ازاحة كومة الحبوب ، ولكن قبل بدء التمدد . وتمثل النقطة (3) وضع الاتزان النهائي (الحالة F) . والنقطتان (1) ، (3) هما الوحيدتان على المنحنى اللتان ترادفان الفرصيتين الوحيديتين أثناء العملية عندما تكون $P_{int.} = P_{ext.}$ ويكون النظام في حالة اتزان مع الوسط المحيط .

والآن نفترض أن النظام موجود مرة في الحالة (I) ، وأن الحبوب في مكانها ، ولكننا سوف نزيح نصف الحبوب ، مع السماح للنظام بأن يتمدد أيزوثيرمالياً إلى حالة الاتزان . ثم بعد ذلك نزيح النصف المتبقى من الحبوب مع السماح للنظام بأن يصل إلى حالة الاتزان مرة ثانية . ويوضح الشكل (١١) هذا التتابع على هيئة علاقة ضغط - حجم ، وتكون المساحة المظلة أسفل المنحنى ، مرة ثانية ، مساوية لمقدار الشغل المبذول . وأن نفس محصلة التغير في الحالة ، قد حدث في الطريقتين الموضحتين بالشكلين (١٠) ، (١١) ، خصوصاً وأن الحالتين الابتدائيتين متماثلتين ، كما أن الحالتين النهائيتين هما نفسهما ، ولكن تكون المساحة أسفل المنحنى (الشغل المبذول) أكبر في الحالة الثانية ، عندما أزيحت الحبوب على نصفين . كما أن المخطط يشتمل على ثلاث حالات اتزان (5,3,1) ، بدلا من اثنتين ، وأن العملية الثانية سوف تستغرق وقتاً أطول .



شكل (١٣)

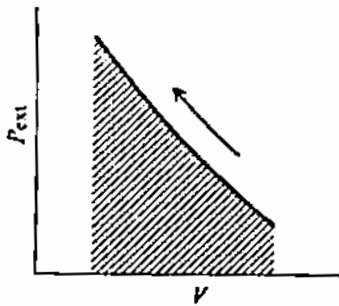


شكل (١٢)

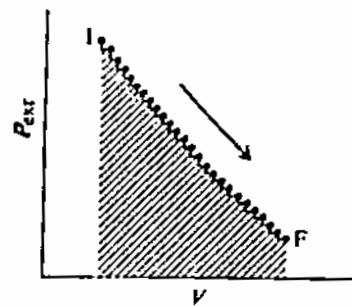
ويوضح الشكل (١٢) ماذا يحدث عندما تزاح الحبوب على أربع دفعات متتالية ، بحيث يتهدأ أتران من جديد بعد ازاحة متتابة (خمس حالات أتران) .

كما يوضح الشكل (١٣) التتابع عندما حدثت ازاحة على ثمانية دفعات متتالية . ويوضح الشكل (١٤) ما يحدث عندما تزاح حبة واحدة في كل مرة . وفي كل من هذه العمليات، يستعيد النظام حالة الأتران بعد كل ازاحة . وإن كل حالة أتران توضحها نقطة في هذه الأشكال .

وفي الشكل (١٤) يمكن أن ينعكس اتجاه العملية عند أى نقطة ، بإضافة حبة من القمع ، بدلا من إزاحتها . ولكن لازالت هذه العملية غير انعكاسية ثيرموديناميكيا ، حيث أن اضافة حبة (أو إزالتها) لازالت تسبب تغيرا في الضغط الخارجى أكثر من المتناهى فى الصفر ، ولا بد حينئذ من إجراء تطوير بواسطة خطوة أبعد من ذلك .



شكل (١٥)



شكل (١٤)

ولنفرض أننا طحنا القمح الى دقيق ، ولنبدأ بالدقيق فى وضعة على المكبس (الحالة I) ثم نزيح منه جزءا (أو مقدارا) متناهيا فى الصغر ، فى كل مرة . ويوضح الشكل (١٥) تلك العملية الايزوثيرمالية . وإن كل نقطة على المنحنى ، تعتبر أساسيا ، حالة اتزان . ويمكن عند كل نقطة أن نعكس العملية ، بإضافة نفس المقدار البسيط جدا من الدقيق ، متسببا بذلك فى زيادة متناهية فى الصغر بالنسبة للضغط . وبالنسبة للادراك الديناميكي الحرارى ، فإن ذلك يرادف عملية الانعكاسية . وإن الشغل المبذول على غاز فى مثل هذه العملية الايزوثيرمالية الانعكاسية ، يعرف بالشغل الإنعكاسى (reversible work) .

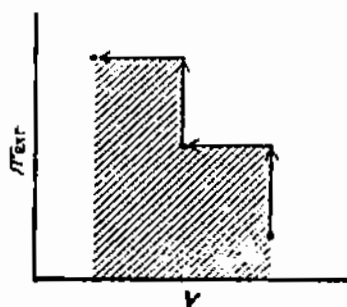
وإن جميع العمليات الموضحة أعلاه (من شكل (١٠) إلى شكل (١٥)) تبدأ عند نفس الحالة الابتدائية (I) ، وتنتهى عند نفس الحالة النهائية (F) . ويلاحظ أن مقدار الشغل المبذول بواسطة الغاز المتمدد ، على الوسط المحيط (أى المساحة اسفل منحنى ضغط - حجم) يكون هو الاكبر عندما تكون العملية انعكاسية . ولكن بالنسبة لعملية التمدد هذه ، تكون إشارة الشغل بالسالب ؛ فالشغل المبذول على الغاز يكون موجب الإشارة ، والشغل المبذول بواسطة غاز فى عملية انعكاسية w_{rev} ، يكون أقل من (أى أكثر سالبية من) الشغل المبذول فى أى من العمليات الاخرى .

ومن الجدير بالذكر أن العملية الانعكاسية تستغرق زمنا طويلا لانهايا ، ولذلك فإنها لا تطرق فى التطبيق العملى . وبالعكس ، فإن العمليات الممثلة بالمنحنيات (١٠) إلى (١٤) ، تكون دقيقة ، ومن الممكن تحقيقها . ومع ذلك ، فإنه يمكننا أن نطبق مبدأ العملية الانعكاسية فى تفسيراتنا الديناميكية الحرارية ، وبالتالي ، يمكننا حساب التغيرات التى تصاحب مثل تلك العملية .

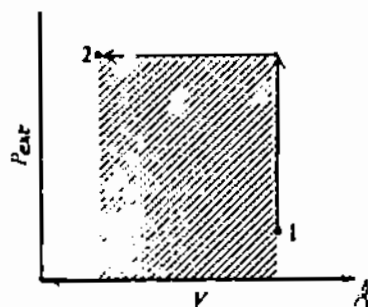
ومن الممكن إعادة تقرير نتائجنا بالنسبة لتمدد غاز على هيئة اللامتساوية التالية :

$$w_{rev} < w_{irrev} \quad (58)$$

أى أن الشغل المتضمن فى أى تمدد لا إنعكاسى (irreversible) بين حالتين معطيتين ، لنظام عند ظروف ايزوثيرمالية ، يجب أن يكون دائما أكبر من (أقل سالبية من) الشغل المتضمن فى تمدد نظرى ، انعكاسى بين نفس الحالتين .

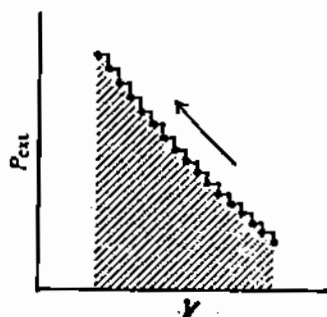


شكل (١٧)



شكل (١٦)

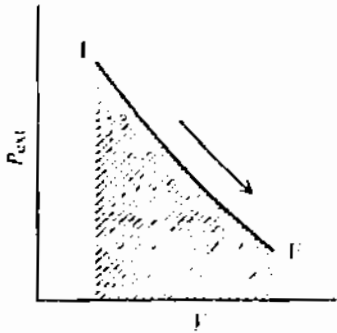
ومن المهم أن نأخذ بعين الاعتبار ، تلك الحالة ، عندما لا يوجد أي ثقل على المكبس ، ونلاحظ ماذا يحدث كلما أضفنا حبات من القمع . إذ أن الغاز سوف ينضغط نتيجة الضغط المضاف ، وأن شغلا يبذل على النظام . ومرة ثانية ، فإن المساحة أسفل المنحنى سوف تترادف مقدار ذلك الشغل ، سواء عند إضافة الحبات كلها مرة واحدة (الشكل ١٦) ، أو عند إضافتها على دفعتين (الشكل ١٧) ، أو على ثمانية دفعات (الشكل ١٨) ، أو بمعدل حبة واحدة كل مرة (الشكل ١٩) . وأخيراً عند إضافة مقادير صغيرة جداً من الدقيق كل مرة (الشكل ٢٠) .



شكل (١٩)



شكل (١٨)



شكل (٢)

ونرى من هذه الاشكال ، أن أقل كمية من شغل ، يبذل على النظام ، للحصول على التغير الايزوثيرمالي المطلوب في الحالة ، سوف يكون هو ذلك الشغل المبذول في عملية انعكاسية ، ويمثلها الشكل (٢٠) . والذي يعتبر الشغل الانعكاسي w_{rev} المبذول في ضغط الغاز . وهو يساوي في المقدار ، ولكن يصاد في الاشارة الضغط المبذول من الغاز عند التمدد w_{rev} (الشكل ١٥) . وهذا صحيح ، لأن العملية الموضحة بالشكل (٢٠) هي

ضد اتجاه تلك العملية الموضحة بالشكل (١٥) ، مع الاحتفاظ بالحالتين الابتدائية والنهائية كما هو في العمليتين . ومن الواضح أن الشغل المبذول على النظام في عملية انضغاط انعكاسية ، يكون أقل من ذلك الشغل المبذول في أي عملية انضغاطية أخرى .

$$w_{rev} < w_{irrev} \quad (59)$$

وبذلك ، نرى أنه بالنسبة لكل من عمليتي التمدد ، والانضغاط الايزوثيرماليين ، يكون الشغل المبذول في أي عملية تلقائية تحدث طبيعياً (من نفسها) ، اكبر من الشغل المتضمن في العملية عندما تكون انعكاسية ، من نفس الحالتين الابتدائية ، والنهائية . وبالرغم من أننا ، ناقشنا شغل ضغط - حجم المتضمن في تمدد ، أو انضغاط ايزوثيرمالي ، إلا أنه يمكن تعميم نتائجنا لكي تشمل جميع أنواع الشغل (جاذبية ، كهربية الخ) المتضمن في عملية ايزوثيرمالية . وبذلك ، فإنه يمكننا أن نعلن بصفة عامة ، أن الشغل المتضمن في أي عملية ايزوثيرمالية لا إنعكاسية يكون دائماً أكبر من الشغل الذي يمكن أن يحدث في العملية انعكاسية بين نفس الحالتين .

ويجب الحرص دائماً ، عند اختيار الإشارة الخاصة بالشغل . فإذا حدث شغل على النظام في العملية ، كانت اشارته بالموجب ، أما إذا بذل النظام شغلاً على الوسط المحيط ، كانت اشارة حد الشغل في اللامتناهية (٥٩) بالسالب .

وهناك قيمة محددة واحدة فقط للمقدار w_{rev} بين حالتين ايزوثيرماليين . فعندما نحدد المسار (ايزوثيرمالي ، وانعكاسي) ، فإن w_{rev} ترادف تغيراً في دالة حالة . وتعرف هذه الدالة لحالة " بالطاقة الحرة لهيلمهولتز A (Helmholtz free energy) "

$$\Delta A = w_{rev.} \quad (60)$$

ويمكن عند درجة حرارة ثابتة كتابة اللامتساوية (٥٩) بالصورة التالية :

$$\Delta A < w_{irrev.} \quad (59, 60)$$

وإن $w > \Delta A$ ترادف عملية تحدث طبيعياً (من نفسها) ، تلقائياً ، أيزوثيرمالية.

وإن $w = \Delta A$ ترادف عملية متزنة ، انعكاسية ، أيزوثيرمالية .

وإذا كانت $w < \Delta A$ بالنسبة لعملية أيزوثيرمالية ، فإنها سوف لا تحدث تلقائياً .

وأن العلاقتين (٥٩) ، (٦٠) تشكلان تعبيراً للقانون الثاني عند درجة حرارة ثابتة .

٢ - الطاقة الحرة لجيبس The Gibbs free energy

سبق أن عرفنا الإنتالبي ، لتسهيل عملنا مع أنظمة كيميائية ، تحدث عند ظروف

ضغط ثابت . وبطريقة مماثلة ، فإننا سوف نعرف دالة جديدة لحالة ، وهي الطاقة الحرة

لجيبس "G"

$$G = A + P_{int} V \quad (61)$$

$$dG = dA + d(P_{int} V) \quad (62)$$

ويلاحظ أن G تحمل نفس العلاقة مع A ، مثل علاقة H مع E .

وبالنسبة لعملية أيزوثيرمالية ، عند ضغط ثابت ، يكون .

$$\int_1^2 dG = \int_1^2 dA + P \int_1^2 dV$$

$$\Delta G = \Delta A + P \Delta V \quad (63)$$

ونعود ثانية إلى تغير تلقائي أيزوثيرمالي في الحالة ، حيث $\Delta A < w$ ، فيكون

$$\Delta A = \Delta G - P \Delta V < w \quad (64)$$

وإذا أخذنا في الاعتبار جميع أنواع الشغل ، (ما عدا شغل ضغط - حجم w_{pv})

ونطلق عليه الشغل المحصلة w_{net} (net work) ، وأن هذا الشغل المحصلة ، يتضمن شغلا

كهربيا ، شغل ضد الجاذبية الخ ، فإن الشغل الكلى المبثول على النظام (W) حينئذ

يكون :

$$W = w_{PV} + w_{net} = - \int_1^2 P dV + w_{net} \quad (65)$$

وبالنسبة لعملية عند ضغط ثابت ، يكون

$$W = - P \Delta V + w_{net}$$

وتصبح المعادلة (64) كما يلي

$$\Delta G - P \Delta V < - P \Delta V + w_{net}$$

$$\Delta G < w_{net} \quad (66)$$

وبعبارة أخرى ، فإن الشغل المحصلة (w_{net}) المتضمن في أى تغير لا إنعكاسى فعلى فى حالة ، يكون دائما أكبر من التغير فى الطاقة الحرة لجيبس ، عندما تحدث العملية عند ظروف درجة حرارة ، ضغط ثابتين .

وإذا لم يكن هناك شغل غير شغل ضغط - حجم ، متضمنا فى العملية الفعلية ، فإن $w_{net} = 0$ ، وإن ΔG يجب أن تكون أقل من الصفر ($\Delta G < 0$) ، بالنسبة لجميع العمليات التى تحدث طبيعيا (تلقائيا) .

وتلخيصا ، فإن أى تغير فى الحالة عند ظروف درجة حرارة ثابتة ، يكون مسموحا به ، وسوف يحدث تلقائيا ، إذا كانت $W > \Delta A$ بالنسبة للنظام . وإن أى عملية تتضمن نظاما ذا درجة حرارة ، وضغط ثابتين ، سوف تكون تلقائية (إذا كانت $\Delta G < 0$ ، ولم يكن هناك شغل ماعدا شغل ضغط حجم) .

وإن العلاقة $W = \Delta A$ ترادف عملية متزنة عند ظروف ايزوثيرمالية .

وإن $w_{net} = \Delta G$ ، تدل على عملية متزنة عند ظروف درجة حرارة ثابتة ، وضغط ثابت .

أما العمليات التى يكون بالنسبة لها $W < \Delta A$ أو $w_{net} < \Delta G$ ، عند ظروف ايزوثيرمالية ، وضغط ، وحجم ثابتين ، فإنها لا تحدث تلقائيا .

ومن الآن فصاعدا ، سوف نشير ألى الطاقة الحرة لجيبس ، بتعبير الطاقة الحرة ببساطة .

مثال (١٩) غاز مثالي (3 moles) كان في الحالة الابتدائية عند

$T = 1000 \text{ K}$, $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} = 10 \text{ atm}$ ، وإذا خفف الضغط الخارجي فجأة إلى 1 atm ،

وقام الغاز بتمدد إلى حالة نهائية يكون فيها $T = 1000 \text{ K}$, $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm}$

اثبت أن هذا التمدد تلقائي .

الحل ، يتمدد الشغل المتضمن في هذه العملية الفعلية من العلاقة التالية :

$$-\int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - (1 \text{ atm}) \Delta V$$

$$= (- 1 \text{ atm}) \times (nRT/P_2 - nRT/P_1) = - 221 \text{ litre} - \text{atm}$$

وبالنسبة لتمدد انعكاسي ايزوثيرمالي . فإن

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = nRT/V$$

وان

$$w_{\text{rev}} = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - \int_1^2 (nRT/V) dV = nRT \int_1^2 dV/V$$

$$w_{\text{rev}} = - nRT \ln (V_2/V_1)$$

وحيث أن الظروف مثالية ، وأن الغاز مثالي ، فإن

$$P_1/P_2 = V_2/V_1 \text{ (Boyle)}$$

$$w_{\text{rev}} = - nRT \ln (P_1/P_2) \quad \text{وبذلك ، فإن}$$

$$w_{\text{rev}} = - 3 (0.0820) (1000) 2.30 \log (10/1)$$

$$= - 566 \text{ liter} - \text{atm} = \Delta A$$

وبذلك فإن $\Delta A < W$ ، حيث أن $- 221 < - 566$ ، وان التمدد عبارة عن تغير

تلقائي في حالة .

ولا يمكننا استخدام معيار ΔG ($\Delta G < w_{\text{net}}$) في هذا المثال ، نظرا لأن الضغط

الداخلي ليس ثابتا .

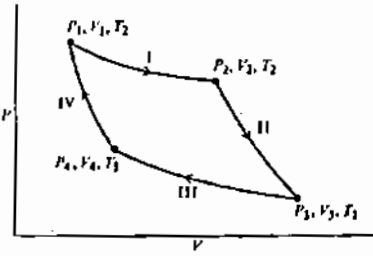
٣ - الانتروبي Entropy

بالرغم من أن معايير الطاقة الحرة ، بالنسبة للتلقائية ، كما ناقشناها في الجزء

السابق ، تعتبر مفيدة تماما ، إلا أنه يصحبها بعض التحديدات . فبالنسبة لكثير من

الأنظمة، خصوصا التفاعلات الكيمايية، لا يكون تحديد شغل انعكاسي، والشغل المحصلة، مباشرة على الإطلاق. كما أن معيار الطاقة الحرة لا ينطبق بالنسبة للتلقائية، في عملية لا تحدث عند ظروف أيزوثيرمالية. ولهذا الأسباب، ولأسباب أخرى، فإنه لازال هناك حاجة إلى استكشاف دالة أخرى، وذلك لتحقيق الإثبات الكامل للقانون الثاني، وتسهيل تطبيقه على تفاعلات كيمايية. وهذه الدالة هي الانتروبي (S).

وقد تطور مبدأ الانتروبي بواسطة كارنوت (١٩٢٤) عن طريق نموذج لماكيئة حرارية دورية (cyclic). ولنعبر أن هذه الماكيئة تمتص شحنة من حرارة من خزان (أو مصدر حراري) ساخن. وبإكتساب تلك الحرارة، فإنها سوف تقوم بأقصى شغل ممكن، ثم يستهلك الجزء المتبقى من الحرارة غير المستعمل عند درجة حرارة منخفضة. ثم تعود الماكيئة إلى الخزان الساخن لتستقبل شحنة جديدة من الحرارة، وتعتبر الدورة ثابتة.. وهكذا.



شكل (٢١)

علاقات ضغط - حجم بالنسبة لواحد مول من غاز مثالي - في دورة كارنوت.

ويمكن توضيح سلوك ضغط - حجم لغاز

مثالي في مثل تلك العملية الحلقية بالشكل (٢١). ففي بداية العملية، يوجد واحد مول من غاز مثالي محبوس في اسطوانة عليها مكبس، بتأثير قوة مؤثرة على المكبس، ويكون المكبس مغموسا في خزان حراري عند درجة حرارة ثابتة T_2 . وتحدث العملية على خطوات كما يلي:

ففي الخطوة I. يأخذ الغاز حرارة من الخزان، ويحدث تمدد أيزوثيرمالي

انعكاسي. ويسمح للمكبس بالارتداد إلى الخلف نتيجة لانقاص الضغط المؤثر، وذلك عن طريق متتالية من تطورات متناهية في الصغر، ويتمدد الغاز من ظروف (P_1, V_1) إلى (P_2, V_2) ، مؤديا بذلك كمية معينة من شغل، يصبحها امتصاص حرارة من الخزان، بحيث تبقى درجة الحرارة ثابتة عند T_2 . ومن الواضح أن تلك العملية أيزوثيرمالية، وانعكاسية. وحيث أن $\Delta E = 0$ ، فإن الحرارة، والشغل المتضمنين في هذه الخطوة هما:

$$q_1 = -w_1 = \int P dV = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وفي الخطوة II - (تمدد أدياباتي ، انعكاسي) تزيح الماكينة من الخزان ، وتحفظ في غلاف عازل . وعن طريق عملية مماثلة ذات خطوات متناهية في الصغر ، يسمح للغاز بالتمدد ادياباتيا إلى (P_3, V_3) . وتكون ظروف الخطوة II انعكاسية وأدياباتية . وحيث أنه لا يمكن لحرارة أن تدخل الى النظام . فإن شغلا يحدث بواسطة الغاز ، على حساب طاقة الداخلية ، وتنخفض درجة الحرارة من T_2 إلى درجة حرارة ما ، وتكون T_1 . والآن ، حيث أن النظام يصبح عند درجة حرارة T_1 ، فإنه يمكن نقله بحرص إلى خزان درجة حرارته T_1 . وحيث أن $q_{II} = 0.0$ ، أي أن $\Delta E = \int C_V dT$ دائما بالنسبة لغاز مثالي ، أي أن $(T_2 \rightarrow T_1)$:

$$w_{II} = \Delta E = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT = C_V (T_1 - T_2)$$

وفي الخطوة III (استهلاك حرارة ، وانضغاط ايزوثيرمالي انعكاسي) . يضغط الغاز باستخدام تقنية احداث تغييرات متناهية في الصغر ، حتى الوصول إلى ظروف (P_4, V_4) ، وحيث أن الغاز محفوظ في خزان عند T_1 ، فإن الحرارة الناتجة عند انضغاط الغاز سوف تنتقل إلى الخزان ، بحيث تحفظ درجة حرارة الغاز من الارتفاع ، وبذلك يكون هذا الانضغاط ايزوثيرماليا وانعكاسياً .

$$q_{III} = -W_{III} = RT_1 \ln (V_4/V_3)$$

وفي الخطوة IV (انضغاط أدياباتي انعكاسي $T_1 \rightarrow T_2$) تزيح الاسطوانة التي تكون عند T_1 ، وتحاط بغلاف عازل ، ثم يضغط الغاز . وتوقف هذه العملية الأدياباتية الانعكاسية عندما تصل درجة الحرارة إلى T_2 ، ويستعيد النظام ظروفه الابتدائية (P_1, V_1) ، ثم يزيح الغلاف العازل من حول الاسطوانة ، وتعاد الى الخزان الحراري عند T_2 . وفي هذه الخطوة يكون :

$$q_{IV} = 0.0 \quad . \text{ and}$$

$$w_{IV} = C_V (T_2 - T_1)$$

والنتيجة المحصلة لهذه العملية الحلقية هو أن الماكينة قد امتصت كمية معينة من حرارة عند درجة حرارة T_2 ، وحولت بعضا منها إلى شغل ، كما بعثت حرارة عند درجة حرارة أدنى T_1 . وحيث أن العملية انعكاسية في جميع مراحلها ، فإن الكمية الكلية من

الشغل w_{cycle} الناتجة في دورة واحدة تشكل أقصى كمية من شغل بالنسبة لماكينة حرارية حلقية تعمل ، بين هاتين الدرجتين من الحرارة .

$$\begin{aligned} w_{\text{cycle}} &= w_I + w_{II} + w_{III} + w_{IV} \\ &= -RT_2 \ln (V_2 / V_1) + C_V(T_1 - T_2) - RT_1 \ln (V_4 / V_3) + C_V(T_2 - T_1) \\ &= -RT_2 \ln (V_2 / V_1) + RT_1 \ln (V_3 / V_4) \quad (A) \end{aligned}$$

وبالنسبة لعملية انعكاسية ادياباتية تتضمن غازا مثاليا ، فإن

$$dE = dw_{\text{rev}}$$

$$C_V dT = -P dV = -(RT/V) dV$$

وبالنسبة للخطوة الإدياباتية II

$$\begin{aligned} C_V \int_{T_2}^{T_1} (1/T) dT &= -R \int_{V_2}^{V_3} (1/V) dV \\ C_V \ln (T_1 / T_2) &= -R \ln (V_3 / V_2) = R \ln (V_2 / V_3) \quad (B) \end{aligned}$$

وبالمثل ، بالنسبة للخطوة الأدياباتية IV

$$\begin{aligned} C_V \ln (T_2 / T_1) &= -R \ln (V_1 / V_4) \\ C_V \ln (T_1 / T_2) &= R \ln (V_1 / V_4) \quad (C) \end{aligned}$$

ويجمع المعادلتين (B) ، (C) ،

$$\ln (V_2 / V_3) = \ln (V_1 / V_4)$$

وبذلك ، فإن

$$V_2 / V_3 = V_1 / V_4 \quad , \quad \text{and} \quad V_2 / V_1 = V_3 / V_4 \quad (D)$$

وبالعودة ثانية الى المعادلة (A) ، فإننا نرى أن الشغل الكلي

$$\begin{aligned} W_{\text{cycle}} &= -RT_2 \ln (V_2 / V_1) + RT_1 \ln (V_2 / V_1) \\ &= (T_1 - T_2) R \ln (V_2 / V_1) \end{aligned}$$

وحيث أن $V_2 > V_1$ ، وأن $T_2 > T_1$ فإن W_{cycle} تكون سالبة . وبذلك فإن

الغاز ينتج هذا الشغل الكثير الى الوسط المحيط ، أثناء كل دورة انعكاسية .

وتعرف كفاءة الماكينة الحرارية ، بأنها عبارة عن الشغل المبثول ، مقسوما على كمية الشغل الذى كان يجب أن يحدث إذا تحولت الحرارة المتصدة كلية إلى شغل

$$\begin{aligned} \text{الكفاءة (efficiency)} &= \frac{W_{\text{cycle}}}{q_1} = \text{الكفاءة} \\ &= \frac{(T_1 - T_2) R \ln (V_2 / V_1)}{RT_2 \ln (V_2 / V_1)} \\ &= (T_2 - T_1) / T_2 \quad (E) \end{aligned}$$

ويلاحظ أن الاقتراب من كفاءة قدرها 100% يحدث فقط كلما اقتربت درجة الحرارة الأدنى T_1 من الصفر المطلق . كما يلاحظ أيضا أن الكفاءة تصبح مساوية للصفر ، إذا كانت $T_1 = T_2$ ، حيث علمنا من قبل أن ماكينة حرارية تعمل فى دورة ، لا يمكنها أن تحول حرارة إلى شغل إذا كانت تعمل عند درجة حرارة ثابتة .

وإن الكفاءة المعطاه بالمعادلة (E) هى أقصى قيمة بالنسبة لجميع الماكينات الحرارية المستوفية لجميع الشروط (perfect) ، والتي تعمل بين درجتى حرارة معطيتين . ولكن ، كفاءة جميع الماكينات الحرارية الحقيقية (مثل الماكينات البخارية) تكون أقل من ذلك ، نتيجة لبعض العوامل مثل الاحتكاك ، وفقد الحرارة .

وأن الدورة كما وصفت أعلاه تستغل تحولا فى الحرارة فى إنجاز شغل . وفى عملية مضادة لذلك ، يمكن استخدام شغل لانجاز تحويله إلى حرارة ، وهذا هو مبدأ التلاجة ، ومكيف الهواء ، والمضخة الحرارية ، (heat pump) . وهذه العملية مترادف الخطوة III فى الدورة المثلة بالشكل (٢٠) ، والتي تعمل فى الاتجاه المضاد . وفى هذا الوضع ، فإن الشغل هو أدنى كمية من شغل يلزم لتحويل كمية من حرارة ، امتصت عند درجة حرارة أدنى T_1 (مثل الجزء الداخلى من التلاجة) ، إلى منطقة ذات درجة حرارة أعلى (مثل المطبخ) حيث تترد إليه تلك الحرارة . ونعود الآن إلى دراسة الحرارة المتورطة فى دورة كارنوت . فإذا جمعنا قيم T بالنسبة للدورة سوف نحصل على نتيجة هامة :

$$\begin{aligned}\sum_{\text{cycle}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} &= \frac{q_1}{T_2} + 0 + \frac{q_{\text{III}}}{T_1} + 0 \\ &= R \ln \frac{V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_4}{V_3}\end{aligned}\quad (\text{F})$$

ونؤكد اللاحقة في تعبير q_{rev} على أننا نتعامل مع دورة انعكاسية . ويمكن تبسيط

المعادلة (F) بالرجوع إلى المعادلة (D) ، ونجد أن

$$\sum_{\text{cycle}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0$$

ويعرف الرمز \oint بالتكامل الحلقى (cyclic integral) . ويمكن توضيح أن هذه

العلاقة تكون صحيحة بالنسبة لجميع العمليات الحلقية .

وإن الشرط الضروري ، والكافي بالنسبة لدالة لكي تكون دالة حالة ، هو أن يكون

التكامل الحلقى لها مساويا للصفر . وإدراكا لذلك ، فإننا نعرف دالة جديدة لحالة وهي الانتروبي "S" .

وبالنسبة لتغير متناهى في الصغر (infinitesimal change) في حالة ، فإن

$$dS = dq_{\text{rev}} / T \quad (69 \text{ a})$$

وبالنسبة لعملية محددة (متناهية finite) بين حالتين (١) ، (٢) يكون

$$\Delta S = \int_1^2 dq_{\text{rev}} / T \quad (69 \text{ b})$$

وبذلك فإن التغير في انتروبي عملية هو عبارة عن مجموع قيم الحرارة المتصدة

بواسطة النظام في كل خطوة انعكاسية متناهية في الصغر في العملية ، مقسوما ، على

درجة حرارة تلك الخطوة . وبذلك فإن قيم الانتروبي هي كالورى لكل درجة ، وأحيانا ، يعرف

ببساطة وحدات انتروبي (eu) ($\text{cal} / 1^\circ\text{C} \cdot \text{mole}$ ، أو $\text{JK}^{-1} \text{mole}^{-1}$) .

والآن ، نأخذ بعين الاعتبار الدورة الممثلة بالشكل (٢١) عندما تكون خطواتها لا

انعكاسية ، ونقارنها بدورة انعكاسية ، فبالنسبة للخطوتين الايزوثيرماليين (III, I) ، ومع

عدم التعويض عن اشارة الشغل سواء حدث شغل من الغاز ، أو عليه :

$$\Delta E_{irrev} = \Delta E_{rev}$$

$$q_{irrev} + w_{irrev} = q_{rev} + w_{rev}$$

ومن المعادلة (58)

$$q_{irrev} < q_{rev} \quad \text{فإن} \quad w_{irrev} > w_{rev}$$

ونتيجة لذلك ، فإن

$$\left(\frac{q_1}{T_2} \right)_{irrev} < \left(\frac{q_1}{T_2} \right)_{rev}$$

وأن

$$\left(\frac{q_{III}}{T_1} \right)_{irrev} < \left(\frac{q_{III}}{T_1} \right)_{rev}$$

وبالنسبة للخطوتين II ، IV ، تكون $\frac{q}{T} = 0$ (يشار غالباً للعمليات الأدياباتية

الإنعكاسية ، بإنها متماثلة الأنتروبي (isentropic) .

$$\oint \frac{dq_{irrev}}{T} < \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (G)$$

والآن سوف ندرس تغير في الحالة تلقائي

لاحقاً ، يوضح الشكل (٢٢) ، فيالنسبة لعملية

لأنعكاسية على طول الخط المتصل ، يمكننا أن نحدد

المقدار $\int_1^2 \frac{dq_{irrev}}{T}$. ويمكن أيضاً أن يتغير النظام

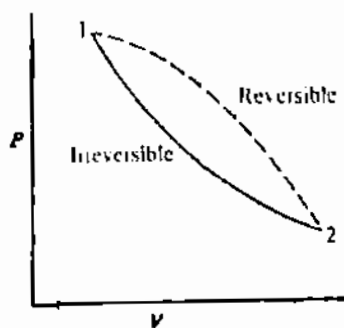
من حالة (١) إلى حالة (2) عن طريق عملية انعكاسية ،

يوضحها الخط المنقطع بالشكل (٢٢) .

وأذا تقدمنا على طول المسار التلقائي ، من الحالة (1) ،

إلى الحالة (2) ، ثم عودة إلى الحالة (1) على طوال

المسار الانعكاسي ، لأصبح لدينا تغير حلقى ، وبذلك يكون :



شكل (٢٢)

$$\oint \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

وحيث أن dq_{rev}/T عبارة عن تفاضل تام (exact differential) ، فإن

$$\oint \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} - \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

[نظرا لأن $\frac{dq_{\text{irrev}}}{T}$ ليس تفاضلا تاما ، فإن التكامل $\int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T}$ ، لا يساوى

بالضرورة $-\int_2^1 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T}$]

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} ; \oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} < \oint \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} = 0$$

ونرى من العلاقتين (G) ، (69) أن

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} > \int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} \quad (70)$$

وبذلك ، فإن دراسة دورة كارنوت ، قد أدت إلى تعريف دالة جديدة لحالة ، وهى

الانتروبى S . وبالنسبة لتغير متناهى فى الصفر فى حالة يكون

$$dS = dq_{\text{rev}}/T \quad ; \quad (71 \text{ a})$$

وبالنسبة لعملية متناهية محدودة ، يكون

$$\Delta S = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T \quad (71 \text{ b})$$

وبذلك فإن التغير فى الانتروبى بين حالتين (2,1) هو مجموع قيم الحرارة المتبادلة

بواسطة النظام ، مع الوسط المحيط ، مقسوما على درجة الحرارة التى يمكن أن

يحدث عندها التبادل فى عملية انعكاسية بين الحالتين .

كما رأينا أيضا أن قيمة النهاية العظمى للمقدار $\int_1^2 dq/T$ بالنسبة لتغير معطى

فى الحالة ، هو ذلك الذى يكون بالنسبة لعملية انعكاسية بين حالتين ابتدائية ، ونهائية

معطيتين . وتعتبر المعادلة (70) تعبيراً رياضياً لهذه العلاقة . وبعبارة أخرى ، فإنه لكى

تصبح العملية ممكنة ، وأن تحدث تلقائياً ، فإن الحرارة المتبادلة مع الوسط المحيط المقسومة

على $\Delta S < \frac{dq_{\text{irrev}}}{T}$ على درجة الحرارة التى حدث عندها التبادل ، يجب أن تكون أقل من التغير

في الانتروبي عند نفس التغير في الحالة ، وهذا هو التعبير عن القانون الثاني .
وبالنسبة لعملية ادياباتية فعلية ، لا يكون هناك تبادل حرارى مع الوسط المحيط ،
نظرا لأن $q = 0$ ، $dq/T = 0$ ، وتصبح العلاقة (70) كما يلي :

$$\Delta S > 0$$

وبالنسبة لجميع العمليات الأدياباتية التلقائية ، أى التى تحدث فى انظمة معزولة
حراريا . ونظرا لأنه العالم الذى نعيش فيه يعتبر معزولا ، ولا يمكن لحرارة أن تتبادل بينه
وبين أى وسط محيط به ، فإن التغير فى الانتروبي سوف يكون موجبا ، بالنسبة لجميع
العمليات اللانعكاسية الفعلية ، والتى يعتبر العالم بالنسبة لها هو النظام . وبذلك فإن
انتروبي العالم كله يتزايد نتيجة لكل عملية تلقائية .

وإن الانتروبي ، مثل الطاقة الحرة ، يعرف عن طريق تغير انعكاسى فى حالة .
ولحساب التغير فى الانتروبي المصاحب لعملية حقيقية ، يجب أن ندير عملية انعكاسية ،
ترتبط بين نفس الحالتين الابتدائية ، والنهائية ، ويمكن على طول الجزء الانعكاسى فيها ،
حساب ΔS بون موارد .

مثال (١٩) زجاجة ترموس ، وضع بها مكعب من ثلج ، وزنه 5 g ، درجة حرارته
 5°C ، 20 g من ماء سائل ، درجة حرارته 25°C ، وبالنسبة للثلج ، الإنتالبي المولارى
للانصهار $\Delta \bar{H}_{\text{fus}} = 1440 \text{ cal mol}^{-1}$ ، $C_{p_{\text{solid}}} = 8.7 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، وبالنسبة
للماء $C_{p_{\text{(liquid)}}} = 18.0 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
(أ) ماهى الحالة المترتبة النهائية لمحتويات الترموس ؟
(ب) احسب ΔS ، ووضح أن هذا التغير فى الحالة تلقائى .

الإجابة ، حيث أن الترموس عبارة عن وعاء عازل ، فإن العملية تكون ادياباتية .
ويجب أن تأتى جميع الحرارة المستغلة فى رفع درجة حرارة الثلج ، وفى صهره من تبريد
الماء . وبالرغم من أن الحرارة المفقودة بواسطة أحد أجزاء النظام ، سوف تمتص فى نفس
الوقت بواسطة الجزء الآخر ، فإنه يمكن اعتبار أن العملية تحدث على خطوات متعددة . فاولا ،
يبعد الماء السائل إلى 0°C ، ثم تستغل هذه الحرارة المنطلقة فى تلك العملية ، لتسخين الثلج
الى 0°C ، وصهره . وينتج عن تبريد 20g من الماء السائل من 25°C إلى 0°C انطلاق

كمية من حرارة قدرها $nC_p \Delta T$ calories .

$$(20 \text{ g} / 18.0 \text{ g mol}^{-1}) (18.0 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (25^\circ\text{C}) = 499.9997 \text{ cal}$$

وإن تسخين 5g من الثلج من -5°C إلى 0°C ، يتطلب كمية من الحرارة قدرها

$$nC_p\Delta T = (5.0 \text{ g} / 18.0 \text{ mol}^{-1}) (8.7 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (5.0^\circ) = 12 \text{ cal}$$

كما أن عملية صهر 5g من الثلج عند 0°C تتطلب كمية من الحرارة قدرها

$$n\Delta \bar{H}_{\text{fus}} = (5.0 \text{ g} / 18.0 \text{ g mol}^{-1}) (1440 \text{ cal mol}^{-1}) = 403 \text{ cal}$$

والحرارة الكلية اللازمة لتسخين الثلج وصره هي 415 cal

وبذلك ، فإن كمية الحرارة المتحررة (500 cal) عند تبريد العملية ، تكون أكبر مما يكفي ، وسوف تستغل حينئذ في تسخين 25g من السائل عند 0°C إلى درجة الحرارة النهائية .

$$500 - 415 = 85 \text{ cal} = n C_p \Delta T$$

$$85 \text{ cal} = (25 \text{ g} / 18.0 \text{ g mol}^{-1}) (18 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \Delta T$$

$$\Delta T = 3.4^\circ\text{C}$$

وبذلك ، فإن الحالة النهائية عبارة عن 25g من الماء ، عند 3.4°C . وفي تلك العملية التي حدثت فعلا ، برد 20g من الماء السائل من 25°C إلى 3.4°C ، محررا كمية كافية من حرارة ، لكي ترفع درجة حرارة 5g من الثلج إلى 0°C ، ثم ترفع درجة حرارة 5g من السائل الناتج منه إلى 3.4°C .

(ب) ولحساب ΔS ، يجب أن ندبر مسارا انعكاسيا من الحالة الابتدائية (5g من الثلج عند -5°C ، 20g من السائل عند 25°C) ، والحالة النهائية (25g من السائل عند 34°C) . ويتلخص العملية التي سوف تتبعها ، في الخطوات التالية :

١ - تسخين الثلج انعكاسيا إلى 0°C .

٢ - صهر الثلج انعكاسيا ، حتى 0°C .

٣ - تسخين 5g من السائل انعكاسيا ، حتى 3.4°C .

٤ - تبريد 20g من السائل انعكاسيا من 25°C إلى 3.4°C .

وحيث أن dq بالنسبة لتسخين ، أو تبريد n moles من مادة ، عند ضغط ثابت

هي $nC_p dT$ ، فإن انتروبي التغير في عملية انعكاسية هو

$$\Delta S_1 = \int (dq_{rev}/T) = \int_{268}^{273} (nC_p dT/T)$$

$$= (5.0/18)(8.7) \ln(273/268) = 0.05 \text{ cal deg}^{-1}$$

وبالنسبة للخطوة (٢)

$$\Delta S_2 = \int (dq_{rev}/T) = n(\Delta H_{fus}/T) = 1.48 \text{ cal deg}^{-1}$$

وبالنسبة للخطوة (٣)

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{276.4} (nC_p dT/T) = 0.05 \text{ cal deg}^{-1}$$

وبالنسبة للخطوة (٤)

$$\Delta S_4 = \int_{298}^{276.3} (nC_p dT/T) = (20/18)(18) \ln(276.4/298)$$

$$= -1.54 \text{ cal deg}^{-1}$$

وإن المجموع

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 0.04 \text{ cal deg}^{-1}$$

حيث أن q بالنسبة للعملية الاياباتية الفعلية تساوى 0.0 ، فإن التغير في الإنتروبي، يجب أن يكون أكبر من الصفر ، في حالة عملية تلقائية (المعادلة 70) . وبما أننا وجدنا أن التغير الكلي في الإنتروبي وهو $0.04 \text{ cal deg}^{-1}$ ، موجبا ، فإن العملية ، في الواقع ، تلقائية .

٤ - الطاقة الحرة كدالة للانثالبي ، والانتروبي

Free Energy as a function of enthalpy and entropy

غالبا ما يهتم الكيميائيون إلى حد كبير بمعايير التلقائية نظرا لأنه يمكن تطبيقها على تفاعلات كيميائية .

ومن المرغوب فيه في أحيان كثيرة ، التنبؤ بما إذا كان تفاعل ما ، سوف يحدث

تلقائيا ، عند مجموعة من الظروف المعطاه . وفي أغلب الحالات تجرى التفاعلات عند T وف من درجة الحرارة الثابتة ، والضغط الثابت . ولنعتبر اللامتساوية (70) عند هذه الظروف

$$\Delta S > \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{\text{irrev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

وعند ظروف ضغط ثابت ، فإن $q = \Delta H$ ، وسوف يصبح معيار التلقائية كما يلي :

$$T \Delta S > \Delta H$$

$$\Delta H - T \Delta S < 0 \quad (72)$$

ويمكن توضيح أن الطرف الأيسر من اللامتساوية هذه ، يساوي ΔG ، كما يمكن الحصول على معادلات تفاضلية ثلاث من العلاقات (19) ، (22) ، (60) ، (62) ، و (70)

$$dH = dE + P dV \quad (73) \text{ ضغط ثابت}$$

$$dE = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}} \quad \text{انعكاسي}$$

$$dE = T dS + dA \quad (74) \text{ درجة حرارة ثابتة}$$

$$dA = dG - P dV \quad (75) \text{ ضغط ثابت}$$

وبالتعويض بالمعادلتين (74) ، (75) في العلاقة (73) ، نجد أن

$$dH = T dS + dG$$

or

$$dG = dH - T dS$$

وبالنسبة لعملية أيزوثيرمالية محددة ، ومتناهية ، يكون

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

وبذلك فإنه ، بالنسبة لعملية أيزوثيرمالية ، عند ضغط ثابت ، لا تشتمل على شغل خلاف شغل ضغط حجم فإن العلاقة التالية :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (76)$$

تعبّر عن معيارنا عن التلقائية . وبذلك ، فإن التلقائية ، تعتمد على دالتين للحالة ، هما الإنتروبي والإنثالبي .

أي أنه بالنسبة لعملية تلقائية ، سوف تكون العلاقتان $\Delta S > 0$ ، $\Delta H < 0$

مناسبتين للتلقائية . ومع ذلك ، يلاحظ أنه يمكن أن تكون ΔH موجب ، في تفاعل ماص للحرارة (في تفاعل تلقائي ، إذا كان حد $T \Delta S$ كبيرا ، لدرجة كافية بحيث تصبح معه ΔG سالبة .

وبالمثل فإن ΔS قد تكون سالبة بالنسبة لعملية تلقائية ، إذا كانت ΔH سالبة ، وأن قيمتها كبيرة لدرجة كافية بحيث تلقى ظلا على الحد $T \Delta S$.
ومن الممكن أيضا الحصول على نفس النتائج ببساطة ، عند تعريف الطاقة الحرة أنها دالة مركبة من الانتالبي ، والانتروبي :

$$G = H - TS$$

وعند ظروف أيزوثيرمالية ، ثابتة الضغط ، فإن

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ويتطبيق اللامتساوية (70) مرة ثانية نجد أن

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (76)$$

وتلخيصا فإن معايير التلقائية الذي ناقشناها في هذا الباب هي

$\Delta A < w$ عند درجة حرارة ثابتة

$\Delta G < w_{net}$ عند درجة حرارة وحجم ثابتين

$\Delta S = \int_i^2 (dq / T)$ عند جميع الظروف

$\Delta S > 0$ عند ظروف ادياباتية

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$ ، ودرجة حرارة ثابتة ،

وذلك عندما يمكن فقط لشغل حجم - ضغط أن يحدث .

وعند ظروف ايزوثيرمالية ، وظروف حجم - ضغط ثابت ، فإن جميع هذه المعايير ، يجب أن تكون ملزمة في نفس الوقت . فعندما تكون درجة الحرارة ثابتة ، ولكن الضغط غير ثابت فإنه يمكن أن يطبق فقط المعياران ΔA ، ΔS . وعندما تحدث العملية عند ظروف غير ايزوثيرمالية ، فإنه يمكن تطبيق معيار ΔS فقط .

ويلاحظ في كل حالة ، أنه يجب أن تقارن دالة تتضمن شغلا ، أو حرارة ، مصاحبة

عملية فعلية ، مع حد مماثل ينضمن شغلا ، أو حرارة في عملية انعكاسية افتراضية . (وإن آخر تلك المعايير المشاره إليه اعلاه له أهمية خاصة بالنسبة للتفاعلات الكيميائية) .

٥ - القانون الثالث للديناميكا الحرارية ؛ الانتروبي القياسي ، والطاقة الحرة القياسية .

The Third Law ; Standard Entropy , and Standard Free Energy .

سبق أن رأينا كيف يمكن تحديد ΔH بالنسبة لتفاعل كيميائي . وإذا أمكننا تحديد ΔS بالنسبة لتفاعل ، ويجمع ΔH ، ΔS عن طريق المعادلة (76) ، فإن ذلك سوف يساعدنا على حساب ΔG ، بالنسبة للتفاعل ، والتنبؤ بما إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا .
ويلاحظ أنه يمكن تحديد $\Delta H = q_p$ مباشرة من قياسات كالوريميتريية . ولكن

بالنسبة لعملية حقيقية ، فإنه يمكن حساب $\Delta S = \int_1^2 (dq_{rev} / T)$ عن طريق تخيل عملية انعكاسية بين نفس الحالتين الابتدائية ، والنهائية . ويعتبر ذلك صعبا إلى حد ما ، بالنسبة لتفاعل كيميائي . والسؤال الآن ، هل يمكننا تدبير طريقة تبادلية ؟

وحتى هذه النقطة ، لا يمكن الحصول على القيم المطلقة للدوال H ، E ، ولكن القانون الثالث للديناميكا الحرارية ، يسمح بإمكانية تحديد القيم المطلقة للانتروبي S .

وهناك تعبيران للقانون الثالث (ويمكن ايضاح أنهما متكافئان) وهما :

١ - لا يمكن الوصول إلى درجة حرارة 0 K في عملية دقيقة متناهية ، ابتداء من درجة حرارة أعلى من 0 K .

٢ - أن الفرق في الانتروبي بين حالتين لنفس المادة الصلبة النقية متبلرة الترتيب عند 0 K ، يكون صفرا .

ونتيجة للقانون الثالث ، تخصص قيمة قدرها الصفر لانتروبي جميع المواد الصلبة ، ذات الترتيب البلوري ، وذلك عند الصفر المطلق . وبذلك فإن الانتروبي المطلق ، لمادة عند أي درجة حرارة معطاه T ، يتحدد من العلاقة التالية

$$\int_{0\text{K}}^T dS = \int_0^T (dq_{rev} / T)$$

$$S_T - S_0 = S_T = \int_0^T n (C_p/T) dT$$

وحيث أن C_p ليست ثابتة على مدى درجات الحرارة المعطاه ، فإن تقييم ذلك التكامل يعتبر صعبا . ومع ذلك ، فقد أمكن إجراء ذلك التقييم لكثير من المواد ، وتعيين قيم الانتروبي المطلق القياسى S_{abs}° (Standard absolute entropy) ، لبعض المواد الشائعة ، وترتيبها فى جداول خاصة . ويعرف الحد S_{abs}° ، بانتروبي واحد مول من مادة ، عند ظروف قياسية ، ودرجة حرارة T ، عادة 298 K .

$$S_{abs}^{\circ} = \int_0^T (C_p/T) dT \quad (77)$$

وبذلك ، فإن ΔS° ، بالنسبة لتفاعل هـى

$$\Delta S_{\text{reaction}}^{\circ} = \sum_{\text{Pr.}} n S^{\circ} - \sum_{\text{re}} n S^{\circ} \quad (78)$$

وإذا حدث تحول صنفى أو طورى (Phase transition) ، أو أكثر (صلب \leftarrow سائل ، سائل \leftarrow بخار ، تحولات بين اشكال بلوريه ... الخ) بين درجتى حرارة الصفر المطلق ، ودرجة الحرارة القياسية ، فإن التغير فى الانتروبي المصاحب لمثل هذه التحولات ، يجب أن يكون متضمنا فى المعادلة (77) . فمثلا ، يمكن حساب الانتروبي المطلق لواحدمول من الماء عند 25°C من العلاقة التالية :

$$S_{abs}^{\circ} = \int_0^{273} (C_{P_{\text{solid}}}/T) dT + \Delta S_{\text{fus}} + \int_{273}^{298} (C_{P_{\text{liq}}}/T) dT$$

كما أن قيم الانتروبي القياسى للتكوين ΔS_f° (standard entropy of formation)

متاحة فى جداول ، ويعرف بانها التغير فى الانتروبي المصاحب لتفاعل ، يتكون فيه 1 mole من مادة فى حالتها الموضحة ، عند ظروف قياسية ، وذلك من عناصرها المكونة لها ، وفى اقصى حالات ثباتها . ويمكن تحديد قيمتها لمادة معطاه من العلاقة (78) .

$$\Delta S_f^{\circ} = S_{abs}^{\circ} - \sum_{\text{elements}} n S_{abs}^{\circ}$$

حيث تدل \sum_{elements} على مجموع قيم الانتروبي المطلق للعناصر المكونة للمادة .

ويمكن أيضا الاستعانة بقيمة ΔS_f° الموجودة في جداول خاصة ، لحساب ΔS° بالنسبة لتفاعلات :

$$\Delta S_{\text{reaction}}^\circ = \sum_{\text{Pr}} n \Delta S_f^\circ - \sum_{\text{re}} n \Delta S_f^\circ \quad (79)$$

ويجمع قيم ΔH° ، ΔS° ، فإنه يمكن حساب قيم ΔG° بالنسبة لتفاعلات كيميائية:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (80)$$

كما أن قيم ΔG_f° مجدولة أيضا في جداول خاصة . وتعرف الطاقة الحرة القياسية لتكوين (standard free energy) (ΔG_f°) مادة كيميائية ، بطريقة مماثلة لتعريف ΔS_f° ، ΔH_f° .

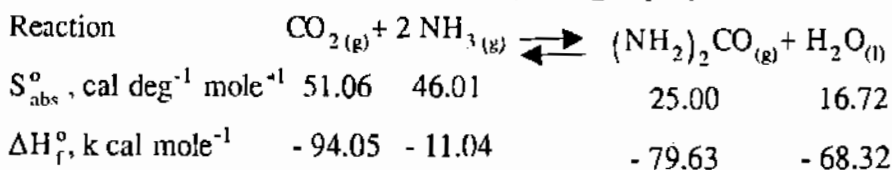
ويمكن أيضا تحديد قيم ΔG_f° باستخدام المعادلة (80) .

كما يمكن الاستعانة بقيمة ΔG_f° الموجودة في جداول ، في تحديد ΔG_f° لتفاعل معين ، باستخدام العلاقة التالية :

$$\Delta G_{\text{reaction}}^\circ = \sum_{\text{Pr}} n \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{re}} n \Delta G_f^\circ \quad (81)$$

مثال ، (٢٠)

ان النظريات العديدة التي تتعلق بنشأة الحياة العضوية ، تتضمن الانتاج التلقائي لجزيئات معقدة من جزيئات أبسط وذلك لتكوين النباتات ، والحيوانات . وكمثال لذلك هو التفاعل التالي لانتاج اليوريا ، وفيه تثبت المتغيرات الديناميكية الحرارية المولارية ، اسفل كل مادة متفاعلة ، ونتاجة من التفاعل



احسب ΔG° عند 25°C ، وعلق على تلقائية هذا التفاعل .

الاجابة . باستخدام العلاقة (78) فإن

$$\Delta S^\circ = (25.00 + 16.72) - (51.06 + 2(46.01)) = - 101.4 \text{ cal deg}^{-1}$$

وتحسب ΔH° باستخدام العلاقة (53)

$$\Delta H^\circ = (- 79.63 - 68.32) - (- 94.05 - 2 (- 11.04)) = - 31.82 \text{ k. cal.}$$

ΔG° من المعادلة (80)

$$\Delta G^\circ = - 31.82 - (298) (- 0.1014) = - 1.60 \text{ k. cal}$$

وان شغل ضغط - حجم فقط هو الذى يمكن حدوثه ، وبذلك فإن $w_{\text{net}} = 0$ بالنسبة لهذا التفاعل ، كما هو الحال بالنسبة لمعظم التفاعلات الكيميائية . وحيث أن التغير فى الطاقة الحرة القياسية الذى حسبناه ، سالب الاشارة ، فإن التفاعل عند الظروف القياسية يكون تلقائياً ($\Delta G < 0$) .

وبلاحظ أن $\Delta H^\circ < 0$ ، وأن $\Delta S^\circ < 0$ ، وإن التغير فى الإنثالپى يسهم فى القيمة السالبة للمقدار ΔG ، فى حين أن الحد $- T \Delta S$ ، يجعل ΔG أقل سالبية .

مثال (٢١) . باعتبار ΔS_f° ، ΔH_f° لا يعتمدان على درجة الحرارة (بالرغم أنه افتراض غير جيد بصفه خاصه) مامى أقصى درجة حرارة التى يكون عندها التفاعل فى المثال (٢٠) تلقائياً ؟

الاجابة ، كلما ازدادت T ، فإن الحد $T \Delta S$ يصبح أكثر أهمية ، وعند درجة حرارة ما فإن الحدين $T \Delta S$ ، ΔH سوف يلغيان بعضهما بالضببط ، وتصبح $\Delta G = 0$. وعند درجة حرارة أعلى من تلك الدرجة ، فإن ΔG سوف تصبح موجبه ولا تعد العملية حينئذ تلقائية ، وفى الحقيقة ، فإن اليوريا سوف تتفاعل تلقائياً مع الماء ، لتعطى الأمونيا ، وثانى اكسيد الكربون . وبذلك ، فإن أقصى درجة حرارة التى نبحث عنها هى تلك التى يكون عندها

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0$$

$$\Delta H^\circ = T \Delta S^\circ \quad \text{وتكون}$$

$$- 31.82 \text{ k cal} = T (0.1014) \text{ k. cal deg}^{-1}$$

$$T = 314 \text{ }^\circ\text{K}$$

أمثله محلولة ، وتطبيقات .

(أ) الانتروبي

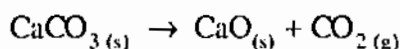
مثال (٢٢) : احسب التغير في الانتروبي عندما يتحول واحد مول من الماء عند 373K الى بخار

الحل ، من الواضح أن التحول الصنفي (الطوري) يحدث عند درجة حرارة ثابتة ، ومعادلة التغير في الانتروبي هي

$$\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T_b} = \frac{40.7 \times 10^3}{373} = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ΔH_v - الانتالبي المولاري للتبخير ، T_b - نقطة الغليان (K)

مثال (٢٣) احسب التغير في الانتروبي القياسي بالنسبة للتفاعل التالي



$$S^\circ(298\text{K}) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad + 92.9 \quad + 39.7 \quad + 213.6$$

$$\Delta S^\circ (298\text{K}) = (39.7 + 213.6) - 92.9$$

$$= + 160.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ويلاحظ أنه يمكن حساب التغيرات في الانتروبي ، بنفس الطريقة المستخدمة في

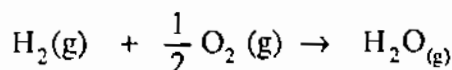
حساب التغيرات في الانتالبي .

وفي هذا المثال كان من الممكن توقع زيادة ملحوظة في الانتروبي ، نظرا لأن

واحد مول من الغاز ، قد تكون من واحد مول من صلب .

مثال (٢٤) احسب التغير في الانتروبي القياسي بالنسبة لتكوين 1mole من بخار الماء من

عناصره .

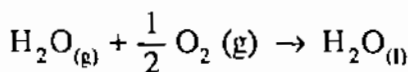


$$S^\circ (298 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad + 130.6 \quad \frac{1}{2} \times (+ 204.9) \quad + 188.7$$

$$\Delta S^\circ (298 \text{ K}) = 188.7 - 102.4 - 130.6 = - 44.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

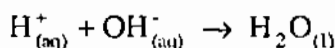
هنا تفاعل واحد ونصف مول من غازات لانتاج واحد مول من بخار الماء ، وبذلك

حدث نقص بسيط في الانتروبي كما هو متوقع . أما بالنسبة لتكوين الماء السائل من عناصره ، فإن المعادلة تعكس انتروبي أقل بكثير عند المقارنه بتكوين بخار الماء



$$\Delta S^\circ (298 \text{ K}) = - 163.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

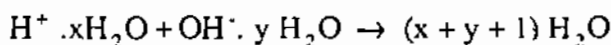
مثال (٢٥) احسب التغير في الانتروبي القياسى بالنسبه للتفاعل التالى



$$S^\circ (298 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 0 \quad - 10.7 \quad + 70$$

$$\Delta S^\circ (298 \text{ K}) = 70 - (- 10.7) = + 80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ومن الجدير بالذكر انه قد خصص اعتبارا للانتروبي القياسى لأيون $\text{H}^+_{(aq)}$ قيمة قدرها الصفر عند 298 K ، وان قيم الانتروبي للأيونات المماهه الأخرى ترتبط بتلك القيمة . وان قيمة التغير في الانتروبي بالنسبة لهذا المثال قد يبدو مدهشه عند النظر اليها لأول مرة ، نظراً لان واحد مول من ايونات الهيدروجين المماهه ، وواحد مول من أيونات الهيدروكسيل المماهه ، تنتج واحد مول من الماء . ولكن من المعلوم أن تفاعل التعادل يحرر جزيئات ماء مرتبطة بقوة بالأيونات (أيون H^+ بصفة خاصة) ، ويؤدى ذلك إلى زيادة في عدم الانتظام .



(ب) التغيرات في الطاقة الحرة

قد يمكن أن يعتبر تفاعل ما تلقائياً ، في مفهوم الديناميكا الحرارية ، اذا حدثت زيادة كلية overall في الانتروبي ففى التفاعل التالى :



$$\Delta H^\circ(298\text{K}) = - 286 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وبالرغم من أنه قد نتج عن تكوين الماء ، نقص في الانتروبي ، إلا أن التفاعل طارد للحرارة ، ويحرر كمية من الحرارة الى الوسط المحيط . ولذلك فان التغير في الانتروبي ككل (التفاعل والوسط المحيط) يكون موجبا ، واذا كان للتفاعل أن يكون تلقائياً ، فان انتروبي

الوسط المحيط ، يجب أن يزداد بمقدار أكبر من النقص في انتروبي النظام الكيميائي .
ولكن من الأسهل عادة ، أن نأخذ بعين الاعتبار التغيرات التي تحدث في النظام
الكيميائي نفسه ، ولا بد من وجود معيار آخر للتلقائية يسمح لنا ، بتجاهل التغيرات في
إنتروبي الوسط المحيط (ولكنها مأخوذة في الاعتبار في الدالة الجديدة) وهذه الدالة
الجديدة والتي تتضمن كلا من حد الانتالبي ، وحد الانتروبي للنظام الكيميائي ، عرفت من
قبل بالطاقة الحرة للنظام G ، إوتوصلنا إلى أن $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$
كما علمنا من الجزء الأول الخاص بالكيمياء الحرارية أنه يمكن أن نتوقع لتفاعل أن
يكون تلقائياً ، إذا كانت إشارة ΔH° سالبة (انطلقت حرارة للوسط المحيط ، وحدثت زيادة
في انتروبي الوسط المحيط) ، وكانت ΔS° موجبة (حدثت زيادة في انتروبي النظام
الكيميائي) . وقد يؤدي ذلك إلى الاقتراح بأن النقص في الطاقة الحرة ΔG° بالسالب هو
الشرط الأساسي لتغير تلقائي .

والكى يمكن أن نوضح امكانية تطبيق ذلك عمليا ، سوف نعطي بعض قيم الحدود
المختلفة في العلاقة $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ ، بالنسبة لبعض التفاعلات كما يلي

ΔG° ,	ΔH° ,	$T \Delta S^\circ$,	
kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	
+ 130	+ 178	+ 48	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ غير تلقائي
+ 173	+ 181	+ 8	$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$ غير تلقائي
- 237	- 286	- 49	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ تلقائي
- 48	+ 13	- 61	$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$ تلقائي

وتوضح النتائج أعلاه أن التفاعلات التلقائية ، تكون مصحوبة بنقص في الطاقة الحرة
، بينما تشمل التفاعلات التي لا تحدث تلقائياً على زيادة في الطاقة الحرة . ولكن يجب
الحرص عند تمييز تفاعل بأنه لا تلقائي ، لأنه قد يكون محكوماً كيناتيكيًا ، ويحدث ببطء

لدرجة لا يمكن ملاحظة معدل حدوثه .

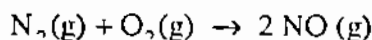
وان وجود رواسب هائلة من كربونات الكالسيوم على سطح الأرض على مدى فترة تقدر ببلأيين السنين ، فى الوقت الذى يوجد فيه جو من النيتروجين ، والاكسجين ، ليدفعا الى الاقتراح بأن هذين التفاعلين ، لا يحدثان تلقائيا ، على الأقل عند درجات حرارة حوالى 298 K . ويتضح أهمية التحكم الكيناتيكي من الثبات الحرارى لأكسيد النيتروجين NO ، فعندما يتكون ، فإن تحلله الى نيتروجين ، واكسجين ، يحدث فقط عند درجات حرارة أعلى من 1300 K .

وتتضح أهمية درجة الحرارة فى تحديد التلقائية من العلاقة $(\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ)$. ويعبر عن القيمة المعطاه للتغير فى الانثالى AH[°] بوحدة kJ mol⁻¹ ، بينما يعبر عن قيم ΔS° بوحدة JK⁻¹ mol⁻¹ ، ويجب قسمتها على (1000) عند التعويض عنها فى العلاقة $(\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ)$. وبذلك ، فإن الحد $T \Delta S^\circ$ ليس هو الغالب عادة عند درجة حرارة الغرفة (التفاعلات الثلاث الأولى الموضحة سابقاً) ، ولكن من الطبيعى أن يوجد استثناءات (وهو التفاعل الرابع السابق) . ومع ذلك ، فإنه من الواضح ، أنه عند درجات حرارة أعلى ، أن الحد $T \Delta S^\circ$ يزداد فى المقدار ، ويمكن أن يصبح الحد الأكثر أهمية فى معادلة الطاقة الحرة هذه . وأن كثيرا من التفاعلات تصبح تلقائية عند درجات حرارة عالية مثل تفكك كربونات الكالسيوم ، الذى يحدث تلقائيا عند حوالى 1100 K .

ويمكننا القول فى النهاية أن الشرط لى يحدث تفاعل تلقائيا ، هو أنه يجب أن يحدث نقص فى الطاقة الحرة للنظام الكيمايى . وهذا فى الواقع تعبير للقانون الثانى للديناميكا الحرارية . نظرا لأن ذلك يكافىء القول بأن التفاعل التلقائى يكون دائما مصحوبا بزيادة فى انتروپى النظام الكيمايى + الوسط المحيط - وقد يقل أحدهما ، ولكن يجب أن يزداد الآخر بمقدار اكبر للتعويض . وان ΔH° هو ذلك الحد الذى يحكم انتقال حرارة الى ، أو من الوسط المحيط ، وبالتالي انتروپى الوسط المحيط .

مثال (٢٦) باعتبار أن ΔH° ، ΔS° لا يعتمدان على درجة الحرارة ، أوجد

درجة الحرارة التى يصبح عندها التفاعل التالى تلقائيا .



$$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \quad + 191.4 \quad + 204.9 \quad 2 \times (+ 210.5)$$

$$\Delta S^\circ = (2 \times 210.5) - 191.4 - 204.9$$

$$= - 24.7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

وببساطة ، فإن ΔH° ضعف الانتالبي القياسى لتكوين NO ، وبذلك ، فإن

$$\Delta H^\circ = 2 \times (+ 90.4) = + 180.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta G^\circ = 180.8 - (T \times 24.7 \times 10^{-3}) \text{ kJ mol}^{-1}$$

ولحدوث التلقائية ، يجب أن تكون $\Delta G^\circ < 0$ ، ويحدث ذلك عندما تكون

$$T > \frac{180.8 \times 10^3}{24.7} = 7320 \text{ K}$$

وبذلك ، فإن التفاعل يكون تلقائيا عند درجة حراره أعلى من 7320 K .

ج - الطاقة الحرة ، والشغل Free Energy ; and Work

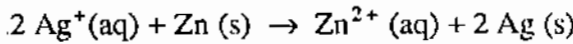
يمكن أن يهيا حدث تلقائى لكى يعمل شغلا ، وبالمثل ، فإنه يمكن إجراء تفاعل كيميائى تلقائى بطريقة بحيث ينتج عنه فيها شغل (مثل الخلية التى تنتج شغلا كهربيا) . وان الشغل الذى يمكن أن ينتج من تفاعل معين فى خلية ، يزداد كلما أنقص التيار ، حيث أن ذلك سوف ينتج عنه حرارة متولدة فى أسلاك التوصيل ، أقل ، فأقل ، بحيث يصبح نهاية عظمى عندما يكون التيار صفرا . ومن الطبيعى أنه لا يمكننا استخلاص أى شغل ، عندما يكون التيار صفرا . ومع ذلك . فإنه من الممكن أن نصبح قريبين جدا من أقصى شغل حسب رغبتنا ، وذلك بالتحقق من أن تيارا بسيطا جدا (متناهى فى الصغر) يسرى من الخلية . وينتج الشغل الكهربى من ضرب الشحنة (بالكولوم) \times الفرق فى الجهد (بالفولت) الذى تنتقل الشحنة خلاله . وبالنسبة لأقصى شغل منتج ، فإن فرق الجهد سوف يصبح هو القوة الدافعة الكهربائية (emf) ، والتى يمكن قياسها ، بواسطة مقياس الجهد (Potentiometer) .

$$\text{Maximum work} = - n F E \quad (i)$$

حيث E - emf للخلية ، n - عدد المولات من الالكترونات المنتقلة فى التفاعل .

$$F - \text{الفاراداي} (\text{١ فاراداي} = 96500 \text{ coulombs})$$

ولننظر التفاعل التالى :



ويمكن تقرير التغير في الانتالبي القياسى لهذا التفاعل كالوريمتريا . والقيمة المسلم بصحتها هي $\Delta H_{(298 \text{ K})}^{\circ} = - 363.5 \text{ k J mol}^{-1}$ وقيمة emf للخلية التى يمكن ان يحدث فيها هذا التفاعل هي 1.56 V . ونرى من العلاقة (i) أن :

$$\begin{aligned} \text{Maximum Work (أقصى شغل)} &= - 2 \times 96500 \times 1.56 \times 10^{-3} \text{ k J mol}^{-1} \\ &= - 301 \text{ k J mol}^{-1} \end{aligned}$$

وبذلك ، فإن الشغل المتاح (available work) ، يكون أقل لدرجة محسوسة ، من الطاقة الحرارية المتاحة . وتلك هي النقطة الهامة فى الموضوع ككل . وان أقصى كمية من الشغل المتاح هي أيضا التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل ، أو بعبارة أخرى الطاقة التى تكون حرة لعمل شغل .

وماذا عن الكمية $62.4 \text{ k J mol}^{-1} = 363.5 - 301.1$ ، والتى من الواضح أنها

غير حرة ؟ إن هذه الطاقة تستغل فى تحويل النظام من $\text{Zn}(\text{s})$ ، $\text{Ag}^+(\text{aq})$ إلى $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ ، $\text{Ag}(\text{s})$. وبذلك فإنها طاقة غير متاحة (unavailible energy) . وسوف يصبح النظام فى النهاية ، أكثر انتظاما (more ordered) مما كان عليه عند البداية . وان مقدارا من الحرارة قدره $62.4 \text{ k J mol}^{-1}$ سوف ينتقل الى الوسط المحيط لكى يحقق هذا الشرط .

وبذلك ، فإنه ليس من الضرورى أن يكون التفاعل التلقائى ، هو ذلك الذى يحدث فيه تصاعد حرارة الى الوسط المحيط ، مثل التفاعل رقم (4) فى الجدول السابق الأخير ، حيث $\Delta H^{\circ} = + 13 \text{ k J mol}^{-1}$ ، واكتننا نجد أن قيمة $\Delta G^{\circ} = - 48 \text{ k J mol}^{-1}$ ، وبدلا من ذلك ، فإن التفاعل التلقائى هو ذلك الذى يحدث فيه نقص فى كفاءة النظام لكى يعمل شغلا وان فائتين الظاهرتين ليستا هما نفسهما .

ومن السهل على الطالب أن يقع فى مصيدة التفكير بأن الشغل المتاح (كما هو مقيس بواسطة التغير فى الطاقة الحرة) يكون دائما اقل من الطاقة الحرارية المتاحة . فبالنسبة لتفاعل يحدث مع زيادة فى الانتروپى ، فإن العكس سوف يكون حينئذ صحيحا ، نظرا لأنه سوف يكون هناك زيادة (مكسب) ناتجة من عدم الانتظام بالنسبة للنظام الكيميائى .

Free Energy ; and Stability

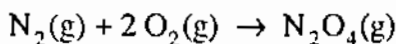
د - الطاقة الحرة ، والخصبات

سبق أن اعتبرنا اثناء دراسة الكيمياء الحرارية ، أن انتالبي التكوين لمركب ، يعتبر مقياسا لثبات ذلك المركب ، من حيث الطاقة ، بالنسبة للعناصر التي تكون منها . فنجد مثلا أن ثابتي أكسيد السيليكون حيث $\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = -911 \text{ K J mol}^{-1}$ ، يكون اكثر ثباتا من عنصرى السيليكون ، والاكسجين ، بينما هيدريد السيليكون SiH_4 ($\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = +34.3 \text{ k J mol}^{-1}$) أقل ثباتا من عنصرى السيليكون ، والهيدروجين ، عند الظروف القياسية .

وكتقريب أولى ، فإنه عادة ما يعتبر الانتالبي القياسى للتكوين ، دليلا قويا لدرجة كافية على ثبات مركب من حيث الطاقة . ومع ذلك ، فإن الدليل الحقيقى للثبات هى الطاقة الحرة للتكوين (ΔG°) ، لأنها تمثل الشغل الذى يجب بذله على المركب لى يعود ثابته الى العناصر المكونة له (أى حالته الابتدائية) . وبالنسبة لكثير من المركبات ، فإنه يوجد فرق ضئيل بين قيمتى ΔH° ، ΔG° . وفيما يلى مقارنة لقيمتى ΔH° ، ΔG° (298 K, k J mol⁻¹) لأكاسيد عناصر الدورة القصيرة الثانية

Oxide	N ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
ΔH°	- 416	- 610	- 1676	- 911	- 2984	- 395	+ 265
ΔG°	- 377	- 569	- 1582	- 857	- 2698	- 370	---

ومن الواضح أن النزعة (أو الاتجاه) بالنسبة للقيم هو نفسه فى كل حالة ، بالرغم من أن القيمة العددية للتغير فى الطاقة الحرة (ΔG°) ، أقل منها بالنسبة للتغير فى الانتالبي (ΔH°) . ويعزى ذلك إلى حقيقة حدوث نقص فى الانتروبي ، عندما تتكون معظم الاكاسيد من عناصرها . وان الفرق بين ΔH° ، ΔG° ، انما يعود الى قيمة الحد $T \Delta S^\circ$ فى العلاقة (80) . ولكن ، عند 298 K ، يكون ذلك الفرق عادة صغيرا ، مالم يكن التغير فى الانتروبي كبيرا جدا . ومثال ذلك التغير الكبير فى انتروبي التفاعل التالى :



ففى هذه الحالة يكون $\Delta S^\circ_{(298 \text{ K})} = -298 \text{ J K}^{-1}$ ، ويعنى ذلك أن 1 mole من

N_2O_4 يكون أكثر ثباتا من حيث الطاقة بمقدار ضئيل فقط عن 2 moles من NO_2 ،

وذلك بالنسبة للعناصر المكونة لهما عند 298 K ، بالرغم من أن قيمتي ΔH° لهما قد يدلان على ثبات أعلى بكثير من حيث الطاقة .

Oxide	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
$\Delta H^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	+ 33.9	+ 9.7
$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	+ 51.8	+ 98.3

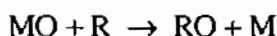
وإن الطاقات الحرة القياسية للتكوين تكون معنية فقط بالثبات من حيث الطاقة ، ولكنها لا تدل على معدل حدوث تفاعل . ومن الممكن أن يكون منتجا معيناً مفضلاً لأسباب كيناتيكية ، بالرغم من أنه قد لا يكون مفضلاً من حيث حدود الطاقة . فمثلاً يكون الكربون ، والاكسجين (لكل منهما $\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) = 0.0$) أقل ثباتاً من حيث الطاقة من ثاني أكسيد الكربون $\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) = - 393 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، ولكن فحم الكوك لا يشتعل تلقائياً في الهواء . والماس $\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) = + 2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ أقل ثباتاً من حيث الطاقة من الجرافيت ($\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) = 0$) ، ولكن عند 298 K يكون معدل تحول الماس إلى جرافيت ، ولحسن الحظ ، متناهياً في الصفر .

هـ - استخلاص الفلزات تجارياً

يعتبر الثبات النسبي من حيث الطاقة ، ذا أهمية حاسمة عندما نتطرق إلى استخلاص الفلزات من خاماتها . وسوف تقتصر المناقشة التالية على اختزال أكاسيد ، ولكن أمكن تطبيق نفس المبادئ على كثير من الخامات المختلفة ، وبصفة خاصة الكبريتيدات ، والكلوريدات .

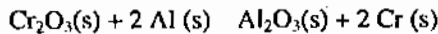
ويمكن تمثيل اختزال أكسيد فلزى MO ، بواسطة عامل مختزل R ، بالمعادلة العامة

التالية :



وحيث أن R ، M عنصران ($\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) = 0$) ، فإن التغير الكلي في الطاقة الحرة بالنسبة للتفاعل ، سوف يعتمد على قيمتي $\Delta G_f^\circ(298 \text{ K})$ لكل من الأكسجين RO ، MO .

واعتبر تفاعل اختزال أكسيد الكروم (III) بواسطة الألومنيوم (عملية الترميت)



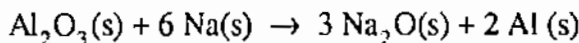
$$\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) = + 2.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad -1047 \quad 0 \quad -1582 \quad 0$$

وبذلك ، فإن $\Delta G_f^\circ(298 \text{ K})$ بالنسبة للتفاعل

$$= -1582 - (-1047) = -535 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وحيث أن يكون التفاعل متاحا من حيث الطاقة حتى عند 298 K ، ولكنه لاغراض كيناتيكية ، يجب أن يستهل (initiated) التفاعل بالتسخين . ويفيد هذا المثال البسيط في توضيح النقطة العامة بأن العنصر يمكنه أن يختزل أكسيدها ، إذا كان أكسيد ذلك العنصر الناتج أكثر ثباتا من الأكسيد الذي يجري اختزاله . وكل ما نحتاجه هو الرجوع الى قيم ΔG° في الجداول الخاصة بها .

مثال (٣٧) حدد ما إذا كان من الممكن أم لا للصوديوم أن يختزل أكسيد الألومنيوم إلى الومنيوم عند 298 K .



$$\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1} \quad -1582 \quad 0 \quad 3 \times (-377) \quad 0$$

$$\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) \text{ for the reaction} = -1131 + 1582 = +451 \text{ kJ mol}^{-1}$$

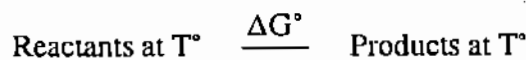
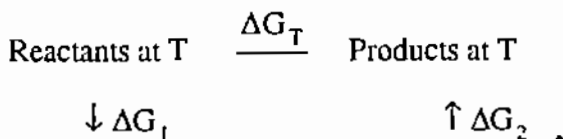
ومن الواضح أنه لا يمكن أن يحدث التفاعل نظرا لأن $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$ موجبة الإشارة. ومع ذلك ، فقد استخدم الصوديوم لانتاج الومنيوم قبل تطوير عملية " هال " الالكتروليتية . وقد تم حل المشكلة بالنسبة لاستعمال الصوديوم إذ تذكرنا أن قيم ΔG° قد تم تعيينها عند 298 K . وإن ما يلزمنا هو معرفة كيف تتغير قيم التغيرات في الطاقة الحرة بتغير درجات الحرارة بحيث يمكن تحديد قيم ΔG° عند درجات الحرارة التي يجري عندها التفاعل .

تغير الطاقة الحرة بتغير درجة الحرارة .

Variation of Free Energy with Temperature

إن قيمة ΔG التي نقيسها باستخدام العلاقة (80) ، أو (81) هي ΔG° ، أي

التغير في الطاقة الحرة عند ظروف قياسية . وماذا تكون قيمة ΔG ، إذا أجرى التفاعل عند درجة حرارة ما أخرى ؟ ويمكن تصور هذه العضلة بنفس طريقة تغير ΔH بتغير درجة الحرارة (معادلة كيرشوف)



وحيث أن الطاقة الحرة هي دالة حالة $\Delta G_T = \Delta G^\circ + \Delta G_1 + \Delta G_2$ ، فإن ΔG_1 ، هي التغير في الطاقة الحرة بالنسبة لتسخين المواد المتفاعلة (أو تبريدها) من درجة حرارة T ، إلى درجة الحرارة القياسية T° ، وأن ΔG_2 بالنسبة لتغيير النواتج من T° إلى T .

ولنعود ثانية إلى العلاقة $G = H - TS = (E + PV) - TS$ ، وبالتفاضل التام

نجد أن

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

ولكن عند ظروف انعكاسية مع وجود شغل ضغط - حجم فقط (لا يوجد شغل

محصلة w_{net}) ، وبذلك فإن

$$dE = dq + dw = TdS - PdV ,$$

and

$$dG = VdP - SdT \quad (82)$$

وبالنسبة لظروف ضغط ثابت حيث $dP = 0$ ، يكون

وبذلك فإنه بالنسبة لعملية تتضمن تغيراً في درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 عند

ضغط ثابت ، يكون

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} dG = - \int_{T_1}^{T_2} SdT \quad (83)$$

وبذلك يكون

$$\Delta G_1 = - \int_T^T S_{re} dT ; \text{ and } \Delta G_2 = - \int_T^T S_{pr} dT$$

وأن

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= \Delta G^0 + \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G^0 - \int_T^T S_{re} dT - \int_T^T S_{pr} dT \\ &= \Delta G^0 - \int_T^T (S_{pr} - S_{re}) dT \end{aligned}$$

or

$$\Delta G_T = \Delta G^0 - \int_{T^0}^T \Delta S dT \quad (84)$$

$$\frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{T - T^0} = -(S_2 - S_1) \text{ ويكتابه هذه العلاقة بالشكل التفاضلي نجد أن}$$

$$(\partial \Delta G / \partial T)_p = - \Delta S \quad (85)$$

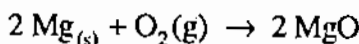
وهي تعرف بمعادلة جيبس - هيلمهولتز (Gibbs - Helmholtz equation) . فإذا علمنا ΔG عند درجة حرارة ما ، وأتينا نعلم ΔS كدالة لدرجة الحرارة ، فإنه يمكن حساب ΔG عند درجة حرارة أخرى .

وعند الظروف القياسية ، حيث يعتبر أن ΔH^0 ، ΔS^0 لا يتغيران بتغير درجة الحرارة ، فإنه ، بتفاضل العلاقة (84) بالنسبة لدرجة الحرارة ، نجد أن :

$$\left(\frac{d(\Delta G^0)}{dT^0} \right)_p = - \Delta S^0$$

وبالنسبة لتفاعل يتضمن نقصا في الانتروبي (حيث تكون ΔS^0 سالبة) ، فإن

التغير في الطاقة الحرة يصبح أكثر سلبية . ولننظر التفاعل التالي



$$S^0 (298 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 2 \times (+ 32.7) + 205 \quad 2 \times (+ 26.8)$$

$$\Delta S^0 = + 53.6 - (+ 65.4) - (+ 205) \quad \text{وبذلك ، فإن}$$

$$= - 216.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ويوضح الشكل (٢٢) تغير ΔG° ، بالنسبة لهذا التفاعل بتغير درجة الحرارة (الخط المتقطع) . ويحدث عدم التواصل في الخط عند نقطتي الانصهار ، والغليان بالنسبة للمغنيسيوم ، حيث تكون ΔS° أكثر سالبة .

ويمكننا أن نركب على هذا المنحنى مخططا آخر ، لتفاعل بين السيليكون ، والاكسجين (الخط المتصل) .

$$\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$$

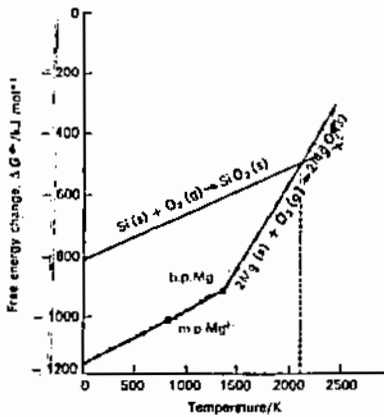
ويتضح من الشكل (٢٣) أنه عند درجة أدنى من حوالي 2000 K ، يكون أكسيد المغنيسيوم أكثر ثباتا من ثاني أكسيد السيليكون ، وبذلك يمكن للمغنيسيوم أن يختزل ثاني أكسيد السيليكون إلى سيليكون . وعند درجات حرارة أعلى من 2000 K يصبح العكس صحيحا حيث يمكن للسيليكون أن يختزل أكسيد المغنيسيوم إلى ماغنيسيوم .

وتعرف مخططات الطاقة الحرة من هذا النوع بمخططات إيلينغهام (Ellingham diagrams) باسم أول من أكتشفها . كما يوضح الشكل (٢٤) ، مخططا أكثر شمولا ، والذي يمكن منه استنباط ما يلي :

(أ) إن الطاقة الحرة لتكوين أكسيد الذهب (Au₂O₃) III ، موجبة الإشارة . ولذلك يوجد الذهب في الحالة الأصلية (الفلزية) .

(ب) للكربون أكسيدان . وأن أول أكسيد الكربون هو الأكسيد الوحيد الذي يصبح أكثر ثباتا كلما ارتفعت درجة الحرارة . ولهذه الظاهرة أهمية تجارية كبيرة جدا ، حيث أن ذلك يعني أنه يمكن اختزال أي أكسيد فلزي تقريبا بواسطة الكوك ، عند درجة حرارة عالية لدرجة كافية . ولكن يلزم التوازن بين رخص ثمن الكوك ، مقابل السعر العالي للحفاظ على المصنع عند درجات حرارة عالية . وعمليا ، تنتج معظم الفلزات القابلة للتفاعل (reactive) بالتحليل الكهربى .

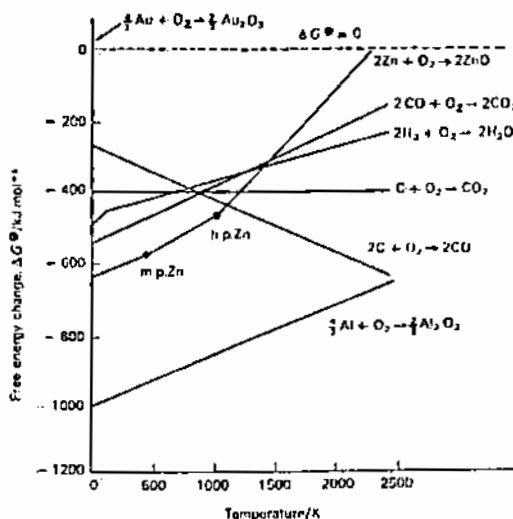
(ج) إن غاز الهيدروجين ليس عامل اختزال جيد بشكل بارز ، وأن خط تغير طاقته الحرة بتغير درجة الحرارة يسرى تقريبا في توازي مع خطوط معظم الأكاسيد الفلزية .



شكل (٢٣)

تغير الطاقة الحرة بتغير درجة الحرارة

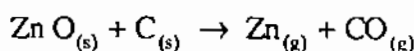
وعلاوة على ذلك ، فإنه يكون هيدريدات بينفرجية (interstitial hydrides) ، والتي تؤثر على خواص الفلز ولذلك لا يستخدم الهيدروجين على نطاق واسع في إنتاج فلزات .
(د) يجرى اختزال اكسيد الخارصين بواسطة الكربون عند درجة حرارة اعلى من



شكل (٢٤)

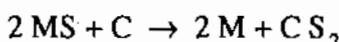
مخططات الينغام الترموجية

نقطة غليان الخارصين . وان ذلك يتسبب في مشاكل عند التبريد ، نظرا لأن التفاعل التالي



سوف ينعكس ، ويصبح الخارصين مغطى بطبقة من اكسيد الخارصين . ولذلك فإن مصنع الانتاج يعمل عند ضغط عالى ، لكي يرفع من نقطة غليان الفلز ، فوق درجة الحرارة اللازمة للوصول إلى اختزال الاكسيد بالكربون .

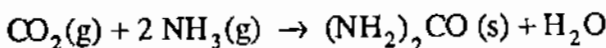
وتوجد كثير من الفلزات على هيئة كبريتيدات ، بدلا من اكاسيد ، مثل كبريتيد الخارصين ، كبريتيد الرصاص ، كبريتيد النحاس (II) . ولكن يعتبر التفاعل التالي



غير موات من حيث الطاقة ، نظرا لعدم ثبات ثنائى كبريتيد الكربون $(\Delta G_f^\circ (298 \text{ K}) = + 63.6 \text{ kJ mol}^{-1})$. ولهذا السبب ، عادة ما تكون الخطوه الاولى بالنسبة لاستخلاص الفلزات من خاماتها الكبريتيدية ، هي تحميص خام الكبريتيد فى الهواء لتحويله الى الاكسيد .

مثال (٢٨) فى المثال (٢٠) اذا حسبنا ΔG° عند 298 K بالنسبة للتفاعل

التالى:



احسب ΔG عند 350K باستخدام المعطيات فى المثال (٢٠)

الحل ، وجدنا فى المثال (٢٠) أن قيمة $\Delta G^\circ = - 1.6 \text{ kcal}$ ، وأن قيمة

، $\Delta S^\circ = -0.101 \text{ k cal deg}^{-1}$ ، وباعتبار أن ΔS تتغير بمقدار بسيط جدا بين 298K ، 350K ، فإن العلاقة (83) تصبح :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \Delta S \int dT = \Delta G^\circ - \Delta S (T - T^\circ)$$

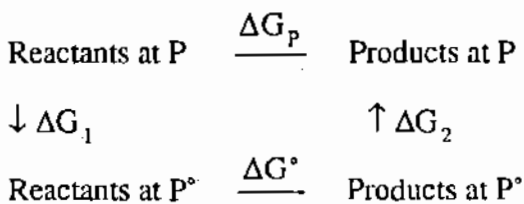
$$= -1.60 - (-0.101) (350 - 298) = 3.65 \text{ k. cal}$$

تغير الطاقة الحرة بتغير الضغط

Variation of Free Energy With Pressure

نفترض أننا نرغب في تعيين ΔG عند ضغط مختلف عن القيمة القياسية . ومرة

ثانية ، فإن :



$$\Delta G_P = \Delta G^\circ + \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad \text{ومرة ثانية ، فإن}$$

حيث ΔG_1 التغير في الطاقة الحرة ، بالنسبة لتغيير الضغط على المواد المتفاعلة من P إلى P° .

ΔG_2 - التغير في الطاقة الحرة ، بالنسبة لتغيير الضغط على نواتج التفاعل من P° إلى P .

وبتطبيق العلاقة (82) عند درجة حرارة ثابتة $dG = VdP$ ، فإنه بالنسبة لعملية انعكاسية عند ظروف أيزوثيرمالية ، يكون :

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

وبذلك فإن :

$$\Delta G_1 = \int_P^{P^\circ} V_{rc} dP \quad ; \text{ and } \quad \Delta G_2 = \int_{P^\circ}^P V_{pr} dP$$

وأن :

$$\Delta G_p = \Delta G^\circ + \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G^\circ + \int_P^{P^*} V_{rc} dP + \int_{P^*}^P V_{pr} dP$$

$$= \Delta G^\circ + \int_{P^*}^P (V_{pr} - V_{rc}) dP$$

or

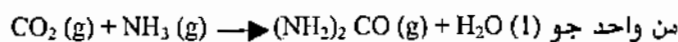
$$\Delta G_p = \Delta G^\circ + \int_{P^*}^P \Delta V dP \quad (86)$$

وفي الصورة التفاضلية ، نجد أن

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad (87)$$

فإذا علمنا ΔG ، عند ضغط ما ، وكذلك التغير في الحجم المصاحب للتفاعل ، فإنه يمكن حساب ΔG ، عند ضغط آخر .

مثال (٢٩) احسب قيم ΔG بالنسبة لتفاعل في المثال (٢٠) عند ضغط 5 atm بدلا



من واحد جو ، إذا اعتبرنا أنه يمكن إهمال حجم اليوريا الصلبة ، والماء السائل ، عند

مقارنتهما بحجمي الغازين المتفاعلين CO_2 ، NH_3 ، فإن التغير في الحجم ΔV يصبح

$$\Delta V = -V (\text{reactants})$$

وإذا اعتبرنا أن هذه الغازات تسلك سلوكا مثاليا ، فإن التغير في الحجم سوف يصبح

سالبا الحجم المشغول بواسطة ٢ مول من الغاز المثالي .

$$\Delta V = -nRT/P = -3RT/P$$

وبذلك فإن :

$$\begin{aligned} \Delta G (5 \text{ atm}) &= \Delta G^\circ (1 \text{ atm}) + \int_1^5 (3 RT/P) dP \\ &= -1.60 - 3 (1.98 \times 10^{-3}) (298) \ln (5/1) \\ &= -1.60 - 2.86 = -4.46 \text{ k. cal} \end{aligned}$$

معادلة كلايرون Clapeyron Equation

إن العلاقة بين المتغيرات في الاتزان بين طورين (أو صنفين Phases) لا تنظمه

أحادية المكونة ، مثل سائل نقى ، وبخاره - صلب نقى وبخاره - صلب نقى وسائلة ... الخ ، يمكن تعيينها من علاقة ثيرموديناميكية تعرف بمعادلة كلايرون .

ولنعتبر لدينا سائل فى حالة اتزان مع بخاره عند درجة حرارة T ، وضغط P ، ولنفترض أنه عند الاتزان تغيرت درجة الحرارة إلى T+dT ، وضغط P + dP ، حيث dP ، dT هما المتغيران المتناهيان فى الصغر فى درجة الحرارة ، والضغط على الترتيب . وباستخدام العلاقة $dG = -S dT + V dP$ ، فإنه يمكن التعبير كما يلى :

$$dG_{(l)} = V_{(l)}dP - S_{(l)}dT \quad \text{بالنسبة للسائل}$$

$$dG_{(g)} = V_{(g)}dP - S_{(g)}dT \quad \text{وبالنسبة لأبخرة السائل}$$

وعندما يكون الطوران فى حالة اتزان ، فإن

$$dG_{(l)} = dG_{(g)}$$

وبمساواة التغيرين فى الطاقة الحرة

$$\therefore V_{(l)}dP - S_{(l)}dT = V_{(g)}dP - S_{(g)}dT$$

فإن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{(g)} - S_{(l)}}{V_{(g)} - V_{(l)}}$$

أو

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{vap}}{\Delta V_{vap}} \quad (88)$$

حيث تشير ΔS ، ΔV ، بالتغيرين فى الانتروپى ، والحجم على الترتيب .

وعند الاتزان $\Delta G = 0$ يكون :

$$\Delta G_{vap} = \Delta H_{vap} - T \Delta S_{vap} = 0$$

أو

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

وبالتعويض عن ΔS_{vap} فى العلاقة (88) نجد أن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \Delta V_{\text{vap}}} \quad (\text{Clapeyron equation}) \quad (89)$$

وتخبرنا هذه العلاقة ، عن مقدار الزيادة التي يجب أن تحدث في الضغط ، لكي يمكن الحفاظ على الاتزان بين طورين ، اذ غيرنا درجة الحرارة والعكس بالعكس ، وتعرف العلاقة (89) بمعادلة كلايبيرون . وهي تعطى معدل التغير في الضغط البخارى ، بتغير درجة الحرارة .

وتعتبر معادلة كلايبيرون معادلة عامة ، ويمكن تطبيقها لى اتزان بين اطوار . وبذلك فإنه بالنسبة لعمليتي التسامي والانصهار ، تصبح معادلة كلايبيرون كما يلى :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{(s)}}{T(V_g - V_s)} \quad ; \quad \text{and} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T(V_l - V_s)}$$

Sublimation

Fusion

معادلة كلاوزيوس - كلايبيرون Clausius - Clapeyron Equation

يمكن وضع معادلة كلايبيرون (89) فى صورة اكثر ملاءمة ، بحيث يمكن تطبيقها على اتزان تبخير ، وتسامى يكون فيه أحد الطورين فى الحالة الغازية

$$\Delta V_{\text{vap}} = V_g - V_l$$

وحيث أن الحجم الذى يشغله سائل اقل بكثير جدا من حجم الغاز ، أو البخار الناتج منه $V_g > V_l$ ، فإنه يمكن اهمال V_l بالمقارنه المقدار V_g :

$$\therefore V_{\text{vap}} = V_g = \frac{RT}{P}$$

وبالتعويض فى المعادله (89) ، نجد أن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} \times P}{RT^2}$$

or

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (90)$$

وبتكامل جانبي العلاقة (90) بين الحدين P_1 ، P_2 المراد فان لدرجتى الحرارة

T_1 ، T_2 ، نجد أن

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

or

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (91)$$

وتعرف المعادلة (91) بمعادلة كلازيوس كلابير ون . وبالرغم من التقريبات العديدة المتضمنة ، فإن العلاقتين (90) ، (91) لهما تطبيقات عديدة فى قياسات الضغط البخارى فوق سوائل ، واجسام صلبة عديدة .

مثال (٤٠) ، الضغط البخارى لسائل A يساوى 50 mm Hg عند 46°C . وهذا الضغط البخارى اكبر بمقدار 0.5 mm Hg منه للصلب A عند نفس درجة الحرارة . وعند 45°C كان الضغط البخارى للسائل اكبر بمقدار 1.00 mm Hg منه للصلب . واذا كانت $\Delta H_v = 9.0 \text{ k. cal mol}^{-1}$ (i) احسب نقطة انصهار (A) (ب) احسب حرارة انصهار (A) ، وحرارة التسامي بالنسبة له .

الحل (i) عند نقطة الانصهار ، يجب ان يكون للسائل ، والصلب نفس الضغط البخارى . وحيث أن الفرق هو 1mm عند 45°C ، 0.5 mm عند 46°C ، فإنه يجب أن يكون صفرا عند 47°C . وبذلك ، فإن نقطة انصهار الصلب يجب أن تكون 47°C . (ب) يمكن تعيين حرارة الانصهار باستخدام معادلة كلازيوس - كلابير ون . فبالنسبة للبخار عند 46°C نجد أن :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dT} \right)_v &= \frac{\Delta H_v \times P}{RT^2} \\ &= \frac{9000 \times 50}{1.98 \times (319)^2} = 2.2 \text{ mm/deg.} \end{aligned}$$

وحيث أن ضغط البخار للصلب يتزايد بمعدل 0.5 mm / deg أسرع منه للسائل،

فإن

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_v = \frac{\Delta H_s \times P}{R T^2}$$

حيث ΔH_s - حرارة التسامي

$$P = 50 + 2.7 = 52.7 \text{ mm}$$

$$2.7 = \frac{\Delta H_s \times 52.7}{1.98 \times 320 \times 320}$$

$$\Delta H_s = \frac{2.7 \times 1.98 \times 320 \times 320}{52.7} = 10.35 \text{ k. cal}$$

حرارة الانصهار = حرارة التسامي - حرارة التبخر

$$\Delta H_f = \Delta H_s - \Delta H_v = 10.35 - 9.00 = 1.35 \text{ k. cal. mol}^{-1}$$

مثال (٣١) نقطة غليان الاثير هي 33.5°C عند ضغط قدره

$P = 760 \text{ mm Hg}$. اوجد عند أى درجة حرارة سوف يغلى عند ضغط

$P_2 = 750 \text{ mm Hg}$ ، إذا كانت الحرارة الكامنة لتبخير الاثير هي 88.4 cal / g ، وأن

وزنه الجزيئى هو 74 .

الحل . معادلة كلازيوس كلايرون هي

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} \times (T_2 - T_1)}{2.303 \times R \times T_1 T_2}$$

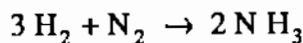
$$\Delta H_{\text{vap}} = 88.4 \times 74 \text{ cal mol}^{-1} , T_1 = 306.5 \text{ K} , T_2 = ?$$

$$\lg \frac{750}{760} = \frac{88.4 \times 74 (T_2 - 306.5)}{2.303 \times 1.987 \times 306.5 \times T_2}$$

$$T_2 = 305.9 \text{ K} = 32.9^\circ\text{C}$$

مثال (٣٢) ماهى التغيرات فى الطاقة الحرة ، الإنتالپى ، والانتروپى ، بالنسبة

للتفاعل التالى :



$$\Delta G^\circ, \text{ kJ mole}^{-1} \quad 0.0 \quad 0.0 \quad -16.64$$

$$\Delta H^\circ, \text{ kJ mole}^{-1} \quad 0.0 \quad 0.0 \quad -46.19$$

$$\Delta S^\circ, \text{ e.u. mole}^{-1} \quad 130.59 \quad 191.49 \quad 192.5$$

الحل ،

$$\Delta G^\circ_{\text{reaction}} = 2 (-16.64) - 3 (0.0) - (0.0) = -33.28 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = 2 (-46.19) - 3 (0.0) - (0.0) = -92.38 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reaction}} = 2 (192.5) - 3 (130.59) - (191.49) = -198.26 \text{ e.u.}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (T = 298 \text{ K}) \quad \text{ومن العلاقة}$$

$$-33.28 = -92.38 + 59.08$$

وقد عزز حدوث التفاعل انطلاق كمية من الحرارة قدرها 92.28 kJ ، ولكن يقاوم سريانها كمية قدرها 59.08 kJ ، حيث أن نواتج التفاعل تكون أكثر انتظاما . وأن مقدار الانتروبي الموجود فى النواتج ، أقل مما هو موجود فى المواد المتفاعلة بمقدار 198.3 e.u . ويمكن النظر الى التفاعل بطريقة أخرى ، وذلك بالقول بأن كمية من الحرارة قدرها 92.38 kJ قد انطلقت ، ويلزم كمية من الحرارة قدرها 59.08 kJ لتهيئة نظام مرتب (ordered system) ، ويبقى فقط 33.28 kJ لدفع التفاعل .

الطاقة الحرة ، والتركيز Free Energy and Concentration

$$\Delta G_p = \Delta G^\circ + \int_{P^\circ}^P \Delta V dP \quad \text{نعود إلى العلاقة (86)}$$

فإذا كانت الطاقة الحرة المولارية لغاز مثالي عند ضغط جزئى معلومة وتساوى P_1 هى G_1 ، فإن الطاقة الحرة المولارية للغاز المثالى عند ضغط جزئى آخر ، وليكن P_2 سوف تساوى G_2 ، والعلاقة بينهما

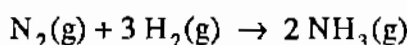
$$G_2 = G_1 + RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (92)$$

وبالرغم من أننا استنبطنا هذه العلاقة عند ظروف تغير انعكاسي من P_1 إلى P_2 ، إلا أنه يمكن أيضا استعمالها بالنسبة لتغير غير انعكاسي ، سيما وأن داله الحالة لخواص G ، لا تعتمد على كيفية الانتقال من الحالة (١) إلى الحالة (2) . وحينئذ يصبح الشكل العام للعلاقة (92) هو

$$G = G^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

حيث $P^\circ = 1 \text{ atm}$. ويمكن الاستعانة بقيمة ΔG_f° (298 K) لأي مركب في المعادلة الكيميائية من الجداول الخاصة بذلك لكي تحل محل الطاقة الحرة لذلك المركب في الحالة القياسية (G°) .

ومن الممكن تطبيق العلاقة (92) بالنسبة لتفاعل تكوين الأمونيا الموضح بالمعادلة التالية ، وذلك لحساب كيف تعتمد الطاقة الحرة للأمونيا على ضغطها الجزئي في خليط غازي ، أو بدقة أكثر الطاقة الحرة لتكوين الأمونيا من عناصرها في حالتها القياسية .



$$G_f^\circ(298 \text{ K}) \text{ kJ mol}^{-1} \quad - 16.64$$

وبذلك فإنه يمكن حساب قيمة G_{NH_3} عند ضغط جزئي معين لها من معرفة قيمة

$$G_{(298)}^\circ$$

$$\begin{aligned} G_{\text{NH}_3} &= - 16.64 + R T \ln \frac{P_{\text{NH}_3}}{1 \text{ atm}} \\ &= - 16.64 + 5.706 \log \frac{P_{\text{NH}_3}}{1 \text{ atm}} \end{aligned}$$

حيث $RT = 5706 \text{ J mole}^{-1} = 5.706 \text{ kJ mole}^{-1}$ ، فإن $T = 298 \text{ K}$ ، $R = 8.314 \text{ J.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

وقد وجد أن العلاقة بين القيم المختلفة للمقدار G_{NH_3} مقابل الضغط الجزئي للأمونيا ، يمثلها الخط المستقيم . وعادة ما تختصر النسبة بين الضغط الجزئي للغاز (في حالة معينه من الضغط الجزئي) إلى ضغطه في الحالة القياسية ، وقدرها 1 atm بحيث يعبر عنها بالفعالية (a activity) ، ليس لها وحدات $P^\circ = 1 \text{ atm}$ ، $a = P/P^\circ$.

وتصبح بذلك الفعالية مساوية عدديا للضغط الجزئي للغاز ، وتعين الطاقة الحرة عند أي ضغط العلاقة $G = G^\circ + RT \ln a$. وحينئذ يكون التعبير العام المثالي عن العلاقة بين الطاقة الحرة للأمونيا ، وضغطها الجزئي عند أي قيمة له هي :

$$G_{\text{NH}_3} = G_{\text{NH}_3}^{\circ} + RT \ln a$$

والعلاقة العامة بالنسبة لأي مادة هي :

$$G_j = G_j^{\circ} + RT \ln a_j \quad (93)$$

فبالنسبة للمواد المتفاعلة يكون

$$G_{\text{N}_2} = G_{\text{N}_2}^{\circ} + RT \ln a_{\text{N}_2}$$

$$G_{\text{H}_2} = G_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}_2}$$

وبالنسبة للمواد الناتجة من التفاعل يكون :

$$G_{\text{NH}_3} = G_{\text{NH}_3}^{\circ} + RT \ln a_{\text{NH}_3}$$

والتغير الكلى فى الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائى هو :

$$\Delta G = 2 G_{\text{NH}_3} - G_{\text{N}_2} - 3 G_{\text{H}_2}$$

$$\Delta G = 2 G_{\text{NH}_3}^{\circ} - G_{\text{N}_2}^{\circ} - 3 G_{\text{H}_2}^{\circ} + 2 RT \ln a_{\text{NH}_3} - RT \ln a_{\text{N}_2} - 3 RT \ln a_{\text{H}_2}$$

or

$$\Delta G = \Delta G_1^{\circ} + RT \ln a_{\text{NH}_3}^2 - RT \ln a_{\text{N}_2} - RT \ln a_{\text{H}_2}^3$$

$$\Delta G_1^{\circ} = 2 G_{\text{NH}_3}^{\circ} - G_{\text{N}_2}^{\circ} - 3 G_{\text{H}_2}^{\circ}$$

حيث

وأخيراً نجد أن

$$\Delta G = \Delta G_1^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} \right) \quad (94)$$

وتعرف النسبة بين حاصل ضرب فعاليات المواد الناتجة من التفاعل إلى حاصل

ضرب فعاليات المواد المتفاعلة (وليس من الضرورى عند حالة الاتزان) بإنجاز ، أو

حصيلة التفاعل (reaction quotient)

$$Q = \left(\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} \right)$$

(وسوف نرى فيما بعد أنه يمكن التعبير بحاصل ضرب التركيزات ، بدلا من الفعاليات) . ويمكن حساب قيم انجاز التفاعل Q عند أى ظروف عملية من معرفة قيم الضغوط الجزئية المتفاعلة ، والنواتج من التفاعل . ومن الجدير بالذكر فى هذا المثال أن

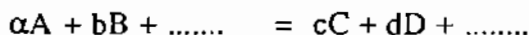
$$\Delta G_f^\circ = 2 G_{\text{NH}_3}^\circ - G_{\text{N}_2}^\circ - 3 G_{\text{H}_2}^\circ = 2 G_{\text{NH}_3}^\circ$$

حيث $G_{\text{N}_2}^\circ , G_{\text{H}_2}^\circ = 0.0$ من التعريف ، وحدات Q هي KJ

$$\therefore \Delta G_{\text{reaction}} = -33.20 + 5.706 \lg_{10} Q \quad (95)$$

وبالنسبة لتفاعل عام عندما يتفاعل α مول من مادة A ، مع b مول من مادة B ،

لتكوين c مول من مادة C ، d مول من مادة D



يكون التغير فى الطاقة الحرة ΔG للتفاعل هو

$$\begin{aligned} \Delta G &= (cG_C + dG_D + \dots) - (\alpha G_A + bG_B + \dots) \\ \Delta G &= \left[(cG_C^\circ + dG_D^\circ + \dots) - (\alpha G_A^\circ + bG_B^\circ + \dots) \right] + \\ &\quad \left[(cRT \ln a_C + dRT \ln a_D + \dots) - (\alpha RT \ln a_A + bRT \ln a_B + \dots) \right] \\ &= \left[(cG_C^\circ + dG_D^\circ + \dots) - (\alpha G_A^\circ + bG_B^\circ + \dots) \right] + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^\alpha a_B^b \dots} \quad (96) \end{aligned}$$

ويعطى الحد الأول على يمين المعادله (96) التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل فى

الحالة القياسية (أى عندما تكون المواد الابتدائية عند فعالية تساوى الوحدة لتكون نواتج عند فعالية تساوى الوحدة أيضا) ويمكن أن يرمز لها بالرمز ΔG وبذلك تصبح المعادله (96) كما يلى :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^\alpha a_B^b \dots} \quad (97)$$

وتعطى المعادله (97) التغير فى الطاقة الحرة لتفاعل بمعرفة التغير فى الطاقة الحرة القياسية ، وفعاليات المواد الابتدائية ، والنهائية عند درجة حرارة ثابتة T . ولهذا السبب

فإن تلك المعادلة التيرموديناميكية والأساسية إلى حد كبير ، تعرف بأيزوثيرم التفاعل .
وعندما تكون فعاليات المواد المتفاعلة ، والنواتجة من التفاعل تساوى الوحدة ، فإن
الحد الثانى على اليمين يصبح مساويا للصفر ، وتكون $\Delta G = \Delta G^\circ$. ومن ناحية أخرى ،
عندما تكون الفعاليات الابتدائية والنهائية ذات قيم أخرى غير الوحدة ، فإن الحد الثانى لا
يساوى الصفر ، وتحدد ΔG من العلاقة (97) كاملة . وعندما تكون $\Delta G = 0$ ، فإن
 $-\Delta G^\circ = RT \ln Q$ (98)

ويعرف أنجاز التفاعل حينئذ بثابت الإتزان K_{eq} ($Q = K_{eq}$) . ويمكن حساب
قيمه من معرفة قيم الطاقة الحرة القياسية للتفاعل ($-\Delta G^\circ = RT \ln K_{eq}$)

$$K_{eq} = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3} = e^{-(\Delta G^\circ / RT)}$$

ويلاحظ أن الصيغة العامة لمعادلة التفاعل Q ، وبالتالي ثابت الإتزان يعتمد فقط على
التناسب الجزيئى ككل للتفاعل ، ولا يعتمد على ميكانيكية التفاعل .
وفى مثال تحضير الامونيا يكون

$$K_{eq} = 10^{-[(-33.39) / 2.303 RT]} = 6.8 \times 10^5$$

$$[10^{33.39/5.706} = 10^{5.84} = 10^5 \times 10^{0.84} = 6.8 \times 10^5]$$

وإذا كانت

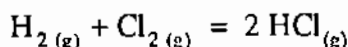
$Q < K_{eq}$ تتكون النواتج تلقائياً .

$Q > K_{eq}$ يكون التفاعل تلقائياً فى الاتجاه المضاد

$Q = K_{eq}$ يسرى التفاعل الطردى ، والمضاد بنفس المعدل ، ويكون النظام

فى حالة أتزان .

مثال (31) ، احسب ثابت اتزان التفاعل التالى



$\Delta G_f^\circ(298 K)$, $kJ mol^{-1}$

2×-95.271

$$\frac{a_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2}} = K_{\text{eq}} = e^{-[(-190.5) / RT]} = 10^{+(190.5 / 5.706)}$$

$$= 10^{33.4} = 2.5 \times 10^{33}$$

وبينما تكون قيمة K_{eq} لتحضير الأمونيا 6.8×10^5 ، فإننا نجد أن تفاعل تحضير HCl ، يكون مختلفا . إذ يقع الاتزان بعيدا نحو ناحية كمية كبيرة من HCl ، وكمية قليلة من المواد المتفاعلة . فإذا وضع غاز HCl في اناء مغلق عند ضغط 1 atm ، فإنه يمكنه أن يتفكك تلقائيا ، ليعطى ضغوطا جزئية من H_2 ، Cl_2 تساوى حوالى 2×10^{-17} atm ، وهى تعنى كمية ضئيلة جدا من المواد المتفاعلة .

أسئلة ، وتمارين :

١ - (i) ماكينة حرارية تعمل بين درجتى حرارة 1000°C ، 25°C تنتج شغلا يكفى تماما لتشغيل ثلاجة تعمل بين درجتى 0°C ، 25°C . احسب النسبة بين الحرارة الممتصة بواسطة الماكينة ، إلى تلك الممتصة بواسطة الثلاجة باعتبار وجود كفاءة مثالية لكل منهما

$$\left(\text{efficiency} = \frac{W_{\text{machine}}}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_H - T_C}{T_H} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right)$$

الحل :

$$W_{\text{machine}} = \frac{q_2(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$T_2 = 273 + 1000 = 1273 \text{ K} , T_1 = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$W_{\text{machine}} = \frac{q_2 (1273 - 298)}{1273}$$

$$W'_{\text{refrigerator}} = \frac{q'_1 (298 - 273)}{273} \quad \text{where } T_2 = 273 \text{ K}$$

$$W = W' \quad \text{وحيث أن}$$

$$\therefore \frac{q_2}{q'_1} = \frac{25 \times 1273}{975 \times 273} = 0.109$$

(ب) ثلاجة تعمل مثاليا بين 0°C ، $T^\circ\text{C}$ ، وتجمد 1 Kg من الثلج فى الساعه

(أى تزييل 80 k cal من الحرارة فى الساعة عند 0°C) وفى نفس الوقت فإن كمية الحرارة المتسربة منها الى الحجره 100kcal / hr ، احسب قيمه T°C .

العل .

$$\therefore \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} \quad \therefore T_2 = \left(\frac{q_2}{q_1} \right) T_1$$

وبالتعويض

$$\therefore T_2 = \left(\frac{q_2}{q_1} \right) T_1 = \frac{100}{80} 273 \quad T_2 = 341 \text{ K} = 68^\circ \text{C}$$

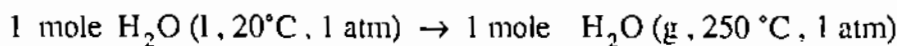
٢ - (أ) وضح أن الماكينات الانعكاسية التى تعمل بين نفس درجتى الحرارة لها نفس

الكفاءة .

(ب) اشرح العبارة التاليه : كفاءة ماكينة غير انعكاسية أقل من كفاءة ماكينه

انعكاسيه .

(ج) احسب ΔE , ΔH , ΔS بالنسبة للعملية التاليه



إذا علمت أن

$$C_p(\text{gas}) = 8.6 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad , \quad C_p(\text{liq}) = 18 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} \text{ of } \text{H}_2\text{O} (100^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}) = 9.720 \text{ k cal mol}^{-1}$$

$$\left[\Delta E = 11.410 \text{ k cal mol}^{-1} , \Delta H = 12.450 \text{ k cal mol}^{-1} , \Delta S = 33.28 \text{ cal. deg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \right]$$

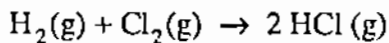
$$\frac{q}{T} = \frac{0}{T} = 0 \quad , \quad (\text{من التعريف}) \quad q = 0 \quad \text{أديباتية تكون } q = 0 \quad \text{بالنسبة لعملية أديباتية تكون } q = 0 \quad \text{، (من التعريف) ، } \frac{q}{T} = \frac{0}{T} = 0$$

لماذا يوجد حينئذ زياده فى الانتروپى $\Delta S > 0$ عند حدوث تمدد أديباتى فى فراغ ؟

ب - ماذا تعنى بالقانون الثالث للديناميكا الحرارية ؟

ج - احسب التغير فى الطاقة الحرة القياسية للتفاعل التالى عند 298 K, 1atm.

من المعلومات المعطاه



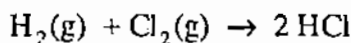
$$\Delta H^\circ (298 \text{ K}) \quad 0 \quad 0 \quad -92.3 \times 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (298 \text{ K}) \quad 131 \quad 223 \quad 187 \times 2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$[-190.6 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

(٤) - بالنسبة للتفاعل التالى المصحوب بانفجار - علق على نتائج حساب التغير

فى الطاقة والانتروپى.



$$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1}) \quad 0.0 \quad 0.0 \quad -92.31$$

$$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1}) \quad 0.0 \quad 0.0 \quad -95.27$$

$$\Delta S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad 130.6 \quad 223.0 \quad 186.7$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = -184.6 \text{ kJ} \quad , \quad \Delta G^\circ_{\text{reaction}} = -190.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reaction}} = 2 \times (186.7) - 130.6 - 223.0 = +19.8 \text{ e.u}$$

$$T\Delta S^\circ = 298 \text{ K} \times 19.8 \text{ e.u} = 5900 \text{ J or } 5.90 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-190.5 = -184.6 - 5.9$$

$$-190.5 = -190.5$$

ان عدم الانتظام الموجود فى 2mol من HCl يكون اكبر بمقدار ضئيل مما لدى

مول H_2 ، مول Cl_2 . وان معظم القوه الدافعة لهذا التفاعل ، والتي يعبر عنها بالطاقة الحرة ، تاتى من انطلاق حرارة . ولكن يستهلك منها حوالى 3% فى زيادة انتروپى المواد الناتجة من التفاعل . وان تغيرا فى الطاقة الحرة قدره 191 kJ - يمثل قوه دافعه هائله للتفاعل تقارب القوه الدافعة التى تصاحب الانفجارات غالبا .

ومن الجدير بالذكر أن ΔG عباره عن الفرق بين حدين ΔH ، $T\Delta S$. ويمثل الحد

الأول المجموع الجبرى الكلى للطاقة التى انطلقت من (أو الى) الوسط المحيط ، اثناء التفاعل لكى تحفظ درجة الحرارة ثابتة ، بينما يمثل الحد الثانى الطاقة المرتبطة بالتغيرات

الداخلية في النظام .

ب - احسب التغير في الطاقة الحرة ، الانثالبي ، والانتروبي بالنسبة لتبخر الماء ، راجع نتائجك ، بالعلاقة $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. أى الحدود هو المسئول عن البخار الذى يحدث .

$T\Delta S^\circ = +35.41 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 118.8 \text{ e.u}$, $\Delta H^\circ = +44.01 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = +8.60 \text{ kJ}$
 الاجابه : يبومن هذه النتائج أن الماء يجب الا يتبخر . وان الذى يهم هو أنه إذا كان الضغط الجزئى لبخار الماء هو واحد جو عند 298K ، فإنه لا بد أن يتكثف . ولكن فى الحقيقة عندما يكون الضغط الجزئى لبخار الماء عبارة عن بضعة ميلليمترات ، فإنه لا بد أن يتبخر تلقائيا .

ج - احسب قيم ΔS° , ΔH° , ΔG° للتفاعل التالى



$$\Delta H^\circ \text{ kJ mol}^{-1} \quad -315.4 \quad -132.8 \quad -167.46$$

$$\Delta G^\circ \text{ kJ mol}^{-1} \quad -202.9 \quad -79 \quad -131.17$$

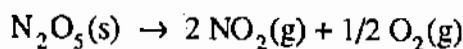
$$\Delta S^\circ \text{ JK}^{-1} \quad 94.6 \quad 112.8 \quad 55.28$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reaction}} = -6.77 \text{ kJ} ; \Delta H^\circ_{\text{reaction}} = +15.14 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reaction}} = +73.4 \text{ e.u} ; T\Delta S^\circ = +21.9 \text{ kJ}$$

نرى ما سبق أن التغير الموجب فى الانثالبي ، يضاد التفاعل بمقدار 15.14 kJ ، فى حين أن الزيادة فى الانتروبي 21.9 kJ ، وأن محصلة التغير فى الطاقة ، والدافعة للتفاعل تساوى 6.77 kJ .

ه - احسب قيم ΔS° , ΔH° , ΔG° لتفاعل تفكك N_2O_5



$$\Delta H^\circ, \text{ kJ mol}^{-1} \quad -41.8 \quad 33.85 \quad 0.0$$

$$\Delta G^\circ, \text{ kJ mol}^{-1} \quad 134 \quad 51.84 \quad 0.0$$

$$S^\circ, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 113 \quad 240.5 \quad 205.03$$

$$\Delta G^\circ = 2 (51.84) + 1/2 (0.0) - (134) = 30.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = 2 (33.85) + 1/2 (0.0) - (41.8) = + 109.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = 2 (+ 240.5) + 1/2 (205.0) - (113) = + 470 \text{ e.u.}$$

$$T\Delta S^\circ = \frac{280 \times (470 \text{ J K}^{-1})}{1000 \text{ J K J}^{-1}} = + 140 \text{ e.u.}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$- 30.3 = + 109.5 - 140$$

ويسرى التفاعل بتأثير قوة دافعة قياسية حوالى 30 kJ من الطاقة الحرة ، حيث امتصت كمية من الحرارة قدرها حوالى 110 kJ عند التفكك ، ويعوضها تغير أكبر فى الانتروپى قدره 140 e.u .

ب - فى عملية تغير للحالة ، امتص نظام كمية من الحرارة قدرها 200 cal ، وعندما أعيد النظام الى حالته الأولى بطريقة أخرى مختلفة ، انبعثت من النظام كمية من الحرارة قدرها 100 cal ، وعمل النظام شغلا على الوسط المحيط يكافىء 400 cal . احسب كمية الشغل الذى بذل على النظام فى العملية الأولى .
الحل : التغير فى الطاقة فى العملية الأولى

$$\Delta E_1 = q_1 + w_1 = 300 \text{ cal} + w_1$$

وفى العملية الثانية :

$$\Delta E_2 = q_2 + w_2 = - 100 \text{ cal} - 400 \text{ cal} = - 500 \text{ cal}$$

وحيث أن العملية الثانية أرجعت النظام إلى حالته الأولى ، فإن

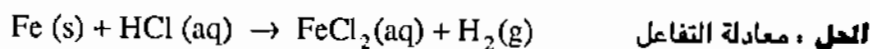
$$\Delta E_{\text{overall}} = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = 0.0$$

$$0.0 = (200 \text{ cal} + w_1) + (- 500 \text{ cal})$$

$$w_1 = 300 \text{ cal}$$

٦ - (i) احسب الشغل المبثول عندما ينوب 50 g من الحديد فى حمض HCl

(i) فى اناء مغلق (ii) فى اناء مفتوح .



عندما يدفع الناتج الهواء المحيط فإنه يعمل شغلا قدره $- P\Delta V$.

وباعتبار الغاز مثالي ، وبإهمال الحجم الاصلى للنظام ، فإنه الحجم الناتج للنظام تقريبا $\Delta V = V$.

$$\therefore P\Delta V = PV_{(g)} = nRT$$

وإذا تفاعل n_{Fe} مول من الحديد ، فإن الشغل المبثول هو

$$(i) \quad W = -P\Delta V = 0 \quad \text{الاناء مغلق ، لا يمكن أن يتمدد الغاز}$$

$$W = -P\Delta V = -n_{\text{H}_2}RT = -n_{\text{Fe}}RT \quad \text{(ii) الاناء مفتوح}$$

$$= (50 / 56 \text{ g mol}^{-1}) \times (8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})$$

$$= 2.21 \text{ kJ}$$

وحيث أن التمدد قد حدث ضد ضغط خارجي ثابت ، فإن هذا الشغل لا يعتبر أقصى كمية من الشغل .



الباب الثالث الحالة الصلبة The Solid State

يعزى الإختلاف البين فى الخواص عند مقارنة الأجسام الصلبة بالسوائل، والغازات، إلى أن الأجسام الصلبة تتميز بشكل، وحجم محددين، نظراً لأن الأجسام الصلبة تتكون من وحدات بنائية مثبتة بطريقة منتظمة تماماً، وأن ترتيبها فى الفراغ ليس عشوائياً، كما هو الحال بالنسبة للحالة الغازية، وإلى حدما فى السوائل. وتكون الوحدات البنائية فى الصلب، فى أماكن محددة، وفى حالة إتزان داخل بلورة الجسم الصلب. وقد تتذبذب الجسيمات بالنسبة لأماكن إتزانها، ولكن لايمكنها أن تترك البلورة بسهولة.

وقد أوضح ريبى (Riby) أن الحالة الصلبة تشتمل كلاً من المواد المتبلرة (crystalline)، والمواد الأمورفية (amorphous). ويتميز الصلب المتبلر بثلاث خواص هى (i) نقطة إنصهار محددة (ii) حرارة إنصهار محددة (iii) شبكة بلورية محددة .

وليس من السهل دائماً الحكم على الشكل البلورى أو الأمورفى للمادة، إعتماداً على مظهرها الخارجى، إذ قد تبدو المادة المطحونه جيداً الى مسحوق ناعم أنها أمورفية، ولكن قد يظهر الفحص الميكروسكوبى أنها بلورية التركيب.

وتعرف المادة الجاسئة (rigid)، والتي لا تتفق فى خواصها مع الشروط المذكورة أعلاه، بأنها مادة صلبة أمورفية (amorphous)، مثل الزجاج، المطاط، والغراء الجاسىء . والمادة الأمورفية ليس لها شكل هندسى طبيعى. أو تركيب داخلى منتظم، وتكون جسيماتها مرتبة ترتيباً عشوائياً، كما هو الحال فى السوائل، ويمكن إعتبارها سوائل فوق مبردة (supercooled). ذات لزوجة عالية، تقل بإرتفاع درجة الحرارة.

التبلر والإنصهار : Crystallization and Fusion

عندما يبرد سائل نقى عند ضغط ثابت، فإن جزيئاته سوف تعانى نقصاً فى متوسط طاقتها الإنتقالية، وبالتالي تنخفض درجة حرارته حتى تصل إلى نقطة تجمده. وعند هذه الدرجة، تكون قوى التجاذب بين جزيئاته كافية للتغلب على طاقة الحركة الإنتقالية، وتضطر الجزيئات الى ترتيب نفسها فى نظام هندسى مميز لكل مادة. وعندما تبدأ عملية

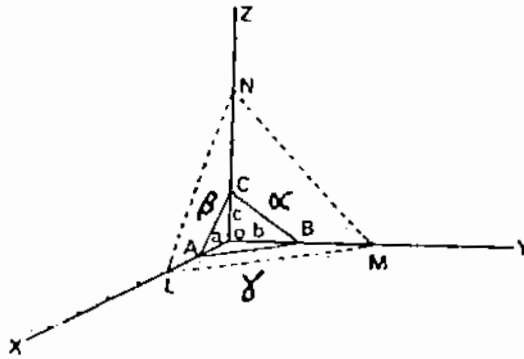
التبلر، سوف تتبعث حرارة . وهذا الإنبعث للحرارة يكبح إستمرار الهبوط فى درجة الحرارة ، بحيث تبقى درجة حرارة الخليط من الصلب، والسائل ثابتة طالما بقى الصنفان موجودين معاً . وتؤدى إزاحة إضافية للحرارة إلى مجرد تبلر كمية أكثر من السائل ، وأخيراً تتصلب الكتلة ككل . وبعد ذلك يمكن أن تبدأ درجة الحرارة فى الهبوط مرة ثانية بإستمرار التبريد . وتعرف كمية الحرارة المنبعثه لكل مول من المادة ، بحرارة التبلر للماده (heat of crystallization) .

وعكس عملية التبلر هو إنصهار الصلب (fusion or melting) . فعند تسخين صلب نقي، سوف تزداد طاقته الإهتزازية، حتى الوصول الى نقطة الإنصهار، حيث تتذبذب بعض جسيمات بطاقة كافية ، تكفى للتغلب على الطاقة المقيدة لها . وعندئذ يبدأ الصلب فى الإنصهار ، وتكون درجة الحرارة التى يحدث عندها ذلك الإنصهار . عند ضغط معين ، فى نفسها مثل درجة حرارة التبلر . وإتمام الإنصهار إلى مدى أبعد، يلزم إمداد الجسم بكمية من الحرارة لتعويض الطاقة التى سبق أن فقدتها الجسيمات عند تبريدها . وحرارة الإنصهار فى كمية الحرارة التى يجب أن يكتسبها واحد مول من المادة لإتمام تحوله من الحالة الصلبة، إلى الحالة السائلة . وفى تساوى فى المقدار حرارة التبلر، ولكن مع إختلاف الإشارة .

ويبحث علم البلورات فى الشكل الهندسى للبلورات ، وخواصها، وتركيبها، والترتيب الفراغى لمستويات البلورة، ونموها، وشكلها الخارجى . ويعتمد علم البلورات على ثلاثة قوانين أساسية :

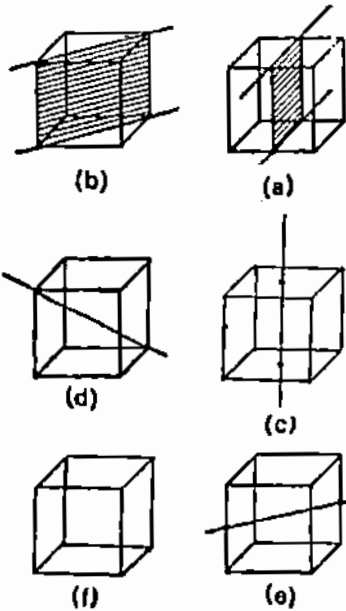
(أ) قانون ثبات الزوايا بين السطوح : والنزى ينص على أنه بالنسبة لمادة معينة ، فإن الأوجه المترادفة، أو المستويات التى تكون السطح الخارجى لبلورة، تتقاطع دائماً بزوايا محددة ، وتبقى هذه الزوايا ثابتة ، مهما كانت كيفية نمو الأسطح .

(ب) قانون معقولة (أو منطقيه) الإحداثيات، أو التقاطعات : يمكن بالنسبة لأى بلورة إختيار ثلاثة محاور إحداثية بطريقة تتقاطع فيها جميع أوجه البلوره مع تلك المحاور عند مسافات محددة من المنشأ، أو تكون متوازية مع تلك المحاور حيث تتقاطع معها عند مالانهاية . وينص هذا القانون على أنه من الممكن على طول المحاور الإحداثية الثلاث، إختيار مسافات وحدة (a, b, c) ، وليس من الضرورى أن يكون لها نفس الطول، ولكن تكون نسب التقاطعات الثلاث لأى مستوى فى البلورة هى (ma : nb : pc) ، حيث p, n, m إما أعداد صحيحة بما فيها مالانهاية، أو كسور لأعداد صحيحة (شكل ١) .



شكل (١) تماثل المستويات في الشبكة البلورية باستخدام مساقط ميلر (Miller indices)

(ج) **قانون التماثل** : وينص هذا القانون على أن جميع بلورات نفس المادة تمتلك نفس عناصر التماثل . ويمكن أن يكون التماثل في البلورة ، بالنسبة لمستوى ، بالنسبة لخط ، أو بالنسبة لنقطة . فيقال أن البلورة لها مستوى تماثل إذا أمكن تقسيمها بواسطة مستوى تخيلي يمر خلال مركزها ، إلى نصفين ، بحيث يكون إحداهما صورة في مرآة للآخر . (شكل ٢).



ويكون للبلورة خط تماثل، إذا أمكن رسم خط تخيلي عبر مركزها ، ثم بعد ذلك تدار البلورة حول هذا الخط عبر (360°) بحيث أن البلورة تبدو خلال تلك الزاوية دون تغيير أكثر من مرة واحدة . وفي الحقيقة يمكن أن توجد بلورات تبدو هي نفسها دون تغيير مرتين ، أو ثلاث ، أو أربع ، أو ست مرات أثناء دورة كاملة قدرها (360°) .. ويعرف ذلك الخط بأنه محور تماثل . وإعتمادا على عدد المرات التي تبدو فيها البلورة دون تغيير عند الدوران ، فإنه يقال أن البلورة تمتلك محور تماثل ذو مرتين ، ثلاث ، أربع أو ست مرات تماثل . (1,2,3,4, or 6 fold axes of symmetry).

شكل (٢)

عناصر التماثل في البلورة (a) ، (b) مستويات التماثل (c) ، (d) ، (e) خطوط التماثل ، (f) نقطة التماثل .

فإذا أظهرت بالضبط نفس شكلها بعد دوران (180°) كان للمحور تماثل ثنائي (two fold axis) ، وإذا كانت الزاوية (120°) كان للمحور تماثل ثلاثي

، وإذا كانت الزاوية (90°) كان للمحور تماثل رباعي، وإذا كانت الزاوية (60°) كان للمحور تماثل سداسي.

ويقال أن البلورة تمتلك نقطة تماثل إذا كان لكل وجه، وجه آخر مماثل عند مسافة متساوية من مركز البلورة. (شكل ٢). والعدد الكلي من المستويات، الخطوط، ومراكز التماثل لبلورة، تعرف بأنها عناصر التماثل (elements of symmetry) والمكعب أكبر تماثل إذ أن له (13) محور تماثل (٢ محاور كل منه رباعي التماثل ، ٤ محاور كل منها ثلاثي التماثل، ٦ محاور كل منها ثنائي التماثل ، ٩ مستويات تماثل، ومركز واحد للتماثل) .
أي أن لها (23) عنصر تماثل.

الأنظمة البلورية The Crystal Systems :

وجد أن الأشكال البلورية الممكنة، والتي تم ملاحظتها عملياً ، عددها (230) ، ويمكن على أساس تماثلها، ضمها في مجموعات عددها (32) - وهذه بالتالي يمكن ضمها في أنظمة بلورية عددها (7) ، وهي المكعبية ($a = b = c$, NaCl) ، رباعية الأوجه ($a = b \neq c$, TiO_2) ، سداسية الأوجه ($a = b \neq c$, PbI_2) ، معيني مستقيم ($a \neq b \neq c$, r.S) ، أحادية الميل ($a \neq b \neq c$ m.S) ، معيني منشوري سداسي ($a \neq b \neq c$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ، ثلاثي الميل ($a = b = c$, Al_2O_3) .

خواص البلورات Properties of Crystals :

بالنسبة للغازات ، والسوائل، والمواد الصلبة الأمورفية غير المبطوة ، نجد أن بعض الخواص مثل معامل الإنكسار، معامل التمدد الحراري، التوصيل الحراري، والكهري، ومعدل النوبانية ، لاتعتمد على الإتجاه في البلورة . ويحدث نفس الشيء بالنسبة للمواد التي تتبلر في أنظمة مكعبية. ومثل هذه المواد التي تبدى نفس الخواص في جميع الإتجاهات، تعرف بأنها موحدة الخواص في جميع الإتجاهات (isotropic) ، بينما تعرف المواد التي تبدى إختلافات إتجاهية في خواصها الموضحة أعلاه بأنها غير موحدة الخواص في جميع الإتجاهات (anisotropic) .

تعدد الشكل البلوري Polymorphism :

توجد كثير من المواد في شكل بلوري صلب وحيد فقط. ولكن غالباً ما نجد أن بعض المواد، توجد في أكثر من تكيف (modification) واحد في الحالة الصلبة، أو أنه يعترتها تغير في الشكل البلوري عند التسخين، أو تحت تأثير الضغط. ويعرف وجود مادة في أكثر من

تكيف واحد، بتعدد الشكل البلورى. فيوجد الكربون فى شكل بلورى إما على هيئة ماس، أو جرافيت، بينما يوجد الكبريت على هيئة عديد من التكييفات الصلبة. والأكثر عادة هو تعريف تعدد الشكل البلورى فى العناصر (كما سبق ذكره) بالتأصل (allotropy)، وإما أن تكون التكييفات البلورية فى نفس النظام البلورى (كما فى حالة NH_4Cl حيث يكون كل من الشكلين التأصلين مكعبين مختلفى عناصر التماثل) أو أنها قد تتبلر فى أنظمه بلورية مختلفه (كما فى حالة الكبريت المعينى، والكبريت المنشورى)، أو فى بلورات ثمانية وأخرى مكعبية كما فى حالة يوديد الفضة.

ويكون كل شكل من حالات تعدد الأشكال البلورية ثابتاً فى نطاق مدى معين من درجات الحرارة، والضغط، وأنه عند ضغط معين يحدث التحول من شكل إلى آخر عند درجة حرارة محددة، تعرف بدرجة حرارة التحول، أو نقطة التحول. فعند (95.6°C) يتحول الشكل المعينى للكبريت الى المنشورى. وبالعكس، فإنه عند تبريد الشكل المنشورى ببطء، فإن الشكل المعينى للكبريت سوف لا يظهر إلا عند الوصول إلى درجة حرارة (95.6°C) . وعند هذه الدرجة يكون الشكلان المنشورى، والمعينى موجودين فى حالة إتران، ولاتتغير درجة الحرارة، حتى يكون كل المنشورى قد تحول إلى الشكل المعينى. وبالنسبة لهذه الحالة، فإن درجات التحول تحمل بعض التشابه مع نقاط الإنصهار وتستخدم أحياناً كنقاط ثابتة عند قياس الحرارة.

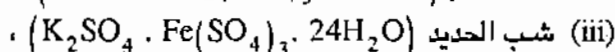
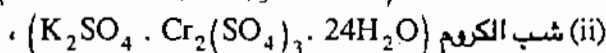
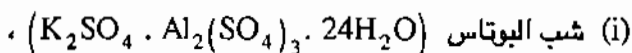
وفى مثل هذه الحالة الموضحة أعلاه، يكون التحول انعكاسياً تماماً، أى يسرى فى كل من الإتجاهين. وتكون درجة الحرارة التى يكون عندها كلا الشكلين فى حالة إتران، محددة، وثابتة. ولكن غالباً ما يكون التحول من أحد الأشكال إلى الآخر غير إنعكاسى، أى أنه يسرى فى إتجاه واحد فقط، فإذا كان لمادة معينة عدة أشكال يمكنها أن توجد فى مدى معين من درجة حرارة معينة، وضغط معين، فإن تكيفا واحداً من هذه التكييفات يكون ثابتاً، فى حين تكون التكييفات الأخرى غير ثابتة، وتميل نحو التحول المتواصل، وبصفة إنعكاسية، إلى ذلك التكيف الثابت. ولكن يكون معدل ذلك التحول بطيئاً للغاية، وأن التكيف غير الثابت يمكنه أن يبدى جميع الظواهر التى تدل على الثبات. ومثال تلك الحالة التى تعرف فيها المادة ببعد الثابتة (metastable)، نذكر الأرجونيت (CaCO_3)، والتى بالرغم من أنها تبو ظاهرياً ثابتة، إلا أنها تتحول تدريجياً إلى الكالسيت الأكثر ثباتاً، ولكن تكون التحولات فى الإتجاه المضاد مستحيلة عند الضغوط العادية، وتلك حقيقة تعبر عن عدم الثبات التيرموديناميكى

للأرجونيت.

كما أن الفسفور الأبيض (تكيف غير مستقر) يتحول تدريجياً عند درجة الحرارة العادية، إلى الفسفور الأحمر (تكيف مستقر) في حين لا يمكن تحويل الأحمر إلى الأبيض مرة أخرى بطريقة غير مباشرة، ويعرف هذا التحول بأنه أحادي الإتجاه .

التشابه البلورى Isomorphism :

بعض المواد مختلفة التركيب، تكون بلورات متشابهة تماماً ، من حيث الشكل البلورى، والشبكة الفراغية، ويمكن من خليطها فى محلول مائى الحصول على بلورات مختلطة، تشترك فيها أيونات تلك المواد فى تكوين الشبكة البلورية المختلطة، ويقال حينئذ أن تلك المواد بينها تشابه بلورى - وتشتمل المواد المتشابهة بلورياً، على عدد متساو من الذرات، متحدة بطريقة متماثلة، وتكون الذرات المتناظرة فى كل جزيء، لها نفس حالة التكافؤ، وتشغل مواضع متماثلة فى البلورتين الأصليتين . ومثال ذلك



وكذلك المادتين $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ والمادتين

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. إذ يمكن من خليط ذائب فى الماء من شب البوتاس (عديم اللون) ، وشب الكروم (ذى اللون البنفسجى القاتم)، لتكوين محلول فوق مشبع، وترك حتى يتم التبخر، أن نحصل على بلورات مختلطة تحتوى على كل من نوعى الشب، ويتوقف لون البلورات الناتجة على النسبة بين تركيزى نوعى الشب فى المحلول الأسمى. فإذا كانت نسبة شب الكروم أكبر كان اللون الغالب للبلورة هو البنفسجى القاتم. كما يمكن بتغيير النسبة بين نوعى الشب ، الحصول على بلورات مختلطة متدرجة الألوان. وفى البلورات المختلطة ، تكون المواد الداخلة فى التركيب، تامة الإمتزاج، ومتجانسة، ويطلق عليها محلول صلب فى صلب تام الإمتزاج بجميع النسب . ويفسر تكوين البلورات المختلطة بأن الأيونات ذات التكافؤ المتماثل، التى لها أجسام متقاربة، يمكنها أن تحل محل بعضها الآخر فى البلورات المتشابهة، بون المساس بنظامها .

وتتلخص الشروط الواجب توافرها لتكوين بلورات مختلطة من مخاليط تحاليلها فيما

يلي :

- (i) تماثل النظام البلوري والشبكة البلورية . (ii) تماثل الصيغ الكيميائية .
 (iii) التماثل في تكافؤ الأيونات ، وحجمها . وهناك بلورات متشابهة في شكلها البلوري ، ولكنها لا تكون بلورات مختلطة ، مثل NaCl ، KCl ، وذلك لأن حجمي أيوني (Na^+) ، (K^+) مختلفان .

الشبكة البلورية The Crystal Lattice :

سبق أن رأينا أن المهتمين بعلم البلورات، وجنوا على أسس هندسية بحثة، أنه يمكن تصنيف جميع البلورات إلى (32) مجموعة تماثل، وضمها في (7) أنظمة بلورية. ولكن مثل هذا التصنيف لا يوضح شيئاً عن التركيب الداخلي للبلورات . وحتى يمكن التوصل الى نظرة أعمق بالنسبة للتركيب الداخلي، إفترض أن بلورة المادة تبنى عن طريق عملية تكرر وإمتداد في جميع الإتجاهات بالنسبة لوحدة تركيبية أساسية تعرف بالخلية الوحدة (unit cell) ، ويجب أن تشمل كل خلية وحدة بالتالي على الذرات، الجزيئات، أو الأيونات ... الخ مرتبة لتعطي ترتيباً هندسياً في البلورة. ففي بلورة NaCl ، إذا مثلنا موقع كل أيون Na^+ في البلورة بنقطة، فإن النتيجة تكون شبكة منتظمة ثلاثية المتجهات من النقاط، وينتج ما يعرف بالشبكة الفراغية لأيونات Na^+ في البلورة. وبالمثل ، سوف يصبح هناك شبكه فراغية لأيونات Cl^- ، وأن الشبكه الفراغية لبلورة (NaCl) سوف تتكون حينئذ من تداخل شبكتي Cl^- ، Na^+ في بعضهما البعض .

وإن تماثل تلك الشبكة المجمع من شبكتي (Na^+) ، (Cl^-) ، يحدد تماثل البلورة ككل. ويمكن الإشارة إلى أن كل نقطة شبكية (lattice point) في الشبكة لها بالضبط نفس الجو المحيط من الجيران من حيث المسافات بينها في ثلاثة متجهات مثلما يحدث بالنسبة لأي نقطة شبكية أخرى تمثل نفس الذرة أو الأيون . ويمكن إستخدام النقاط الشبكية في التعبير عن الشكل الهندسي، والدورية في مادة متبلرة، ويكون الترتيب الأساسي للذرات (أو الجزيئات أو الأيونات) متضمناً في الخلية الوحدة. وبذلك فإنه يمكن إعتبار الفراغ الشبكي لبلورة أنه قد بنى من موديل أساسي ثلاثي المتجهات هو الخلية الوحدة. وأن تلك الخلية الوحدة عبارة عن وحدة متكررة، بحيث ينتج الموديل الكلي في ثلاثة متجهات. ويتحدد الشكل الخارجى للبلورة عن طريق شكل الخلية الوحدة، وأبعادها، ويتحدد حجم تلك الخلية الوحدة بمقدار

الإتساع بين مستويات كل مجموعة متوازية، بينما يتحدد شكل الخلية بمقدار زوايا تقاطع تلك المجموعات من المستويات المتوازية.

ويرمز للإتساعات الثلاث (أو المحاور) في الخلية الوحدة بالحروف (a, b, c)، وللزاوية بين (b)، (c) بالرمز (α)، والزاوية بين (a)، (c) بالرمز (β)، والزاوية بين (a)، (b) بالرمز (γ) (شكل ١).

وتتكون الشبكة الفراغية الفعلية من تكرار تلك الخلايا الوحدة في ثلاثة اتجاهات . ويمكن، هندسياً، إثبات أن الشبكات الفراغية البسيطة الـ (14) ممكنة، وهي تعرف بشبكات براقيس (Bravais lattices). وكما سبق أن ذكرنا، فإنه بالإضافة إلى شبكات براقيس، فإن نقاط المجاميع (point groups) أدت إلى ترتيبات مختلفة عددها (230) تعرف بالمجاميع الفراغية.

الشبكات الفراغية ، والمجموعات الفراغية

Space lattices and Space groups

إثبت براقيس أنه يوجد (14) طريقة فريدة وأساسية، تمكننا من ترتيب النقاط الشبكية في خلايا وحدة شبكية ثلاثية الاتجاهات. وتعرف هذه الترتيبات الأربعة عشر بشبكات براقيس، أو النقاط الشبكية ، حيث تدل نقاط (أو بواثر) سوداء في الشكل (٣) على مواقع النقاط الشبكية المتضمنة وأعدادها . وبدءاً بشبكات براقيس في نظام معين وباستخدام عمليات مماثلة فإنه يمكن ضمها في عدد محدد من المجموعات الأكثر تعقيداً ، وهي المجموعات الفراغية . ويوضح الجدول التالي أعداد شبكات براقيس التي تقع ضمن نظام معين، وكذلك المجموعات الشبكية الممكنة .

توزيع الشبكات الفراغية ، والمجاميع :

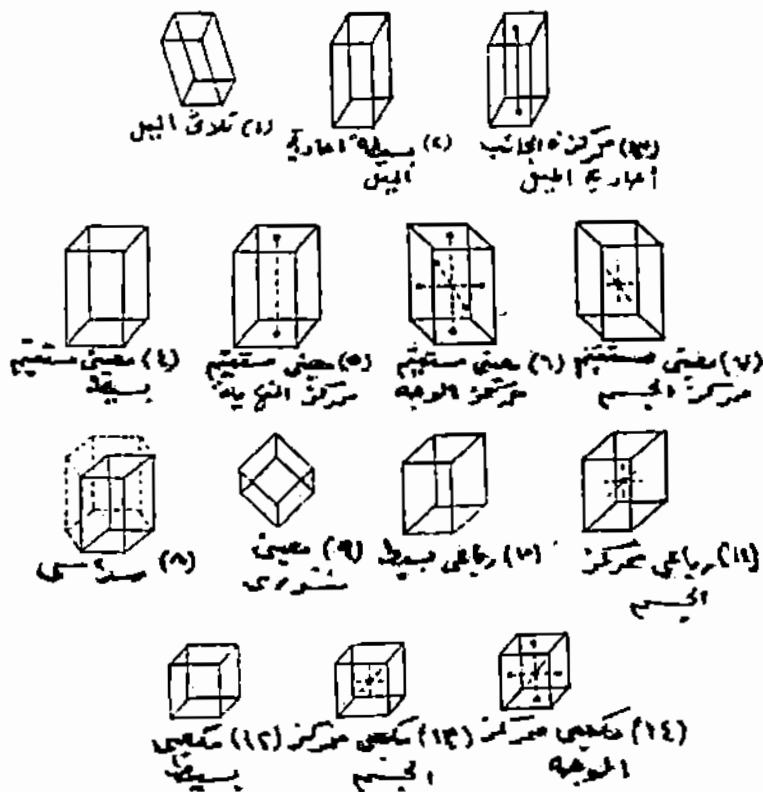
النظام	عدد الشبكات	عدد المجموعات
مكعبى (Cubic)	3	الفراغية 36

68	2	رباعي الأوجه (tetragonal)
27	1	سداسي الأوجه (hexagonal)
25	1	معيني (منشوري سداسي) (rhombohedral)
59	4	معيني مستقيم (orthorhombic)
13	2	إحادية الميل (monoclinic)
2	1	ثلاثية الميل (triclinic)

230

14

وبذلك ، فإن الشبكات الفراغية الثلاث الخاصة بالنظام المكعبى، يمكن ضمها فى (36) مجموعة فراغية، نون المساس بمتطلبات التماثل، بينما يمكن تطوير المخططين الأساسيين للنظام رباعى الأوجه ليعطى (68) نموذجا من الترتيبات الممكنة.



شكل (٣) ترتيبات الشبكات البلورية الأربعة عشر لبرافيس.

كما يوضح الجدول السابق ، أن شبكات برفيس الأربعة عشر يمكنها أن تعطى (230) مجموعة فراغية ، وهو رقم يماثل عمليا أنواع البلورات التي تم ملاحظتها فعلا. فمثلا تعرف ثلاث شبكات مكعبية هي : مكعبى بسيط، مكعبى مركز الجسم ، ومكعبى مركز الوجه. وعند تحديد أعداد الذرات لكل خلية وحدة، يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار أن الذرات الموجودة عند الأركان، أو الأوجه، تكون متقاسمة مع الخلايا المجاورة (الملاصقة). إذ أن ثمانى خلايا وحدة تتقاسم كل ذرة ركنية، كما أن خليتين وحدة تتقاسمان كل ذرة فى مركز الوجه. وبذلك، فإن الخلية المكعبية البسيطة تحتوى مايكافىء ذرة واحدة (ثمانية أركان، عند كل ركن $\frac{1}{8}$ ذرة). والخلية الوحدة مركزية الجسم تحتوى ذرتين (ثمانية أركان عند كل ركن $\frac{1}{8}$ ذرة + ذرة واحدة فى المركز، غير متقاسمة). وتحتوى الخلية الوحدة مركزية الوجه على مايكافىء 4 ذرات (ثمانية أركان عند كل ركن $\frac{1}{8}$ ذرة + 6 ذرات فى مراكز الأوجه الست. لكل وجه $\frac{1}{2}$ ذرة). وفى الترتيب السداسى محكم الرص لا تكون الخلية الوحدة بنفس البساطه مثل لتركيبيات الثلاث الأخرى.

مثال (١) ، يتبلر النيكل فى بلورة مركزية الوجه مكعبية، وطول حرف الخلية الوحدة (3.52°A) ، وإذا كان الوزن الذرى للنيكل هو (58.7) ، وكثافته (8.94 g/cm^3) . إحسب عدد أفوجادرو من هذه المعطيات .

الحل : توجد أربع ذرات نيكل فى كل خلية وحدة، وإذا كان عدد أفوجادرو = N ،

$$\text{فإن كتلة الذرة الواحدة} \left(\frac{58.7}{N} \text{ g} \right) \text{ وكتلة الخلية الوحدة} \left(\frac{4(58.7)}{N} \text{ g} \right)$$

$$\text{وحجم الخلية الوحدة} \quad (3.52 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$$

$$\text{وكثافة النيكل} \quad \frac{4 (58.7 / N) \text{ g}}{(3.52 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3} = 8.94 \text{ g/cm}^3$$

$$\therefore N = 6.02 \times 10^{23}$$

حل آخر :

$$? \text{ atoms} = 58.7 \text{ g Ni} \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{8.94 \text{ gNi}} \right) \left(\frac{4 \text{ atoms}}{(3.52 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3} \right)$$

$$= 6.02 \times 10^{23}$$

مثال (٢) : يوجد عنصر الكروم متبلرا على هيئة شبكة ممركرة الجسم، طول حرف خليتها الوحدة (2.88°A)، وإذا كانت كثافة الكروم 7.20 g/cm^3 ، أوجد عدد الذرات المحتواه في 52.0 g من الكروم .

$$(2.88^\circ \text{A})^3 = 23.9 \text{ A}^3 \quad \text{الحل ، حجم الخلية الوحدة}$$

$$\frac{52.0 \text{ g}}{7.20 \text{ g/cm}^3} = 7.22 \text{ cm}^3 \quad \text{حجم (52 g) من الكروم}$$

$$\frac{7.22 \text{ cm}^3}{23.9 \text{ A}^3/\text{unit cell}} \quad \text{عدد الخلايا الوحدة في هذا الحجم}$$

$$= 3.02 \times 10^{23} \text{ unit cells}$$

وحيث أن كل خلية ممركرة الوجه تحتوى (2) ذرة، فإن العدد الكلى للذرات هو

$$\frac{2 \text{ atoms}}{\text{unit cell}} \times 3.02 \times 10^{23} \text{ unit cells}$$

$$= 6.04 \times 10^{23} \text{ atom} .$$

حيود أشعة X في البلورات X-ray diffraction of Crystals :

أمكن بإستخدام تجارب حيود أشعة (X) معرفة كثير من المعلومات عن التركيب الداخلى للبلورات. ومن المعلوم أنه عندما تنضم موجتان لأشعة (X) ، وكانتا فى نفس الطور (in phase) أى متساويتان فى الطول الموجى، والسعة (amplitude) ، فإنهما يقويان بعضهما البعض، وينتج عنهما موجة أقوى من أى من الموجتين الأوليتين. ويكون للموجة الناتجة سعة أكبر من سعتى الموجتين الأوليتين. ولكن يبقى الطول الموجى (λ) كما هو . أما بالنسبة لموجتين مختلفتى الطور تماما، فإنهما سوف يلغيان بعضهما البعض عند إنضمامهما معا. ويكون للموجة الجديدة الناتجة شدة (intensity) ضئيلة، بحيث يمكن إهمالها.

ويوضح الشكل (٤) طريقة لتحديد الإتساعات (أو المسافات) فى بلورة تشتمل على

متوالية من مستويات متوازية، وعلى مسافة (d) من بعضها البعض، والتي تصلح كعكس محزوز الحيود (diffraction grating) بالنسبة لأشعة (x) وحيدة الطول الموجي. فعندما تصطدم حزمة لأشعة (x) بالذرات الموجودة في هذه المستويات، فإن الحزمة سوف تعانى حيوداً ، بطريقة ينشأ عنها إما تداخل مع بعضها البعض، أو تقوية لحزمة الأشعة المنعكسة من المستوى الأول (أو الخارجى)، (إذا كانت الأشعة المنعكسة لها نفس الطور). وإن الشعاع المنعكس المقوى ككل، يسلك كما لو كان قد إنعكس على سطح المستوى الأول للبلورة. ولنعتبر لدينا صدر موجه ($G \ G^- \ G^{++}$) لأشعة (x) ، تقترب بزاوية θ من متوالية من مستويات على مسافات متساوية من بعضها البعض والتي تشكل المستويات الذرية (w, x, y, z etc) فى البلورة (شكل ٤) . وسوف ينعكس جزء من الحزمة (HGO) عند (O) على طول (OE) بزاوية انعكاس (θ) ، والتي تساوى زاوية السقوط. وبالمثل ، فإن الحزمة ($H' \ G' \ O'$) سوف تنعكس جزئياً عند (O') على طول ($O'E'$) ، ثم بعد ذلك مرة ثانية عند (C) على المستوى الثانى على طول (COE) . ولكى يبرز الشعاع الثانى (أى الجزء من الحزمة الثانية) على طول (OE) ، فإنه يجب أن يقطع مسافة أطول وهى ($H' \ G' \ O' \ C \ O$) ، مقابل مسافة أقصر للشعاع الأول (HGO) . وإذا كان فرق المسافة بالنسبة للمسارين، يساوى بالضبط مضاعف صحيح لطول الموجه المشعة (حيث تعتبر أشعة (x) أنها تتكون من نبضات كهربية، تحدث نبضاً مرادفاً للإلكترونات فى كل ذرة، وحينئذ فإن كل ذرة فى مسار حزمة أشعة (x) تستقبل نبضات، وتصبح كل ذرة مصدراً لإشعاعات متشعبة بنفس الطول الموجي، بحيث تبعثها فى جميع الإتجاهات. فإذا بدأت ذرتان فى إحداث نبضات بنفس التردد، فإن الإشارات المستقبلية منهما سوف تكونان فى توافق، بحيث أن الإشارة الصادرة من واحدة، تقوى تلك الصادرة من الأخرى. كما تحدث تقوية عندما تكون الموجات المنعكسة من مستويين مختلفين، لهما فرق فى الطور يساوى عدد صحيح مضاعف (n) لطول موجة أشعة (x) . وإن الشعاعين سوف يصبحان فى نفس الطور عند (O) ويقوى أحدهما الآخر. وتكون شدة الأشعة المنعكسة عند نهاية عظمى. أما إذا لم يحدث توافق (لا يكون الشعاعان فى نفس الطور ولا يكونان مضاعف متكامل (n) لطول موجة أشعة (x) عندما ينعكسان من مستويين مختلفين) فإنه سوف يحدث تداخل، وتصبح شدة الشعاع المنعكس، أقل من النهاية العظمى.

وبالنسبة لبلورة حقيقية، مكونة من ذرات كثيرة، منتظمة الترتيب، فإنه سوف يكون

هناك بعض زوايا (بالنسبة لحزمة أشعة (x) الساقطة) يحدث عندها تقوية للحزمة المنبثقة، لكي تنتج بقعا على فيلم فوتوجرافى حساس. وعند بعض الزوايا الأخرى تكون شدة اشعة (x) المنعكسة نهائيه صغرى.

وإذا كان فرق المسار يكافىء بالضبط تماما النبض الكلى، سوف تحدث تقوية. ومن

الشكل (٤) يكون :

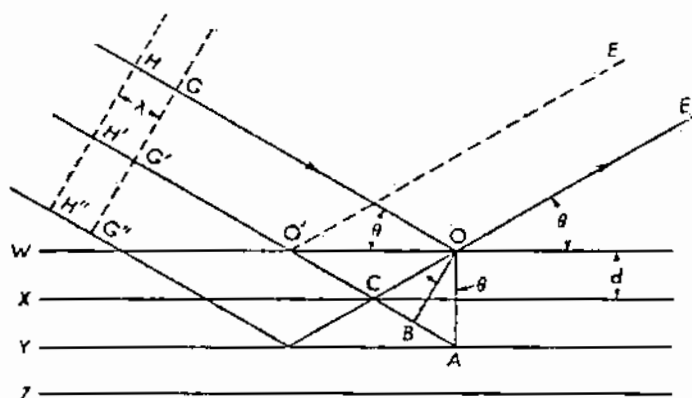
$$G'CO - GO = n\lambda$$

حيث λ - طول موجة أشعة (x) الساقطة.

n - عدد صحيح له القيم (1, 2, 3)، ويعرف بمرتبة الإنعكاس

(order of reflection) - وإذا سقط عمود من (O) على إمتداد الخط (G' O' C)، ليقابله

عند (B)، وأسقط عمود آخر من (O) إلى (A)، بحيث يكون عموديا على (W, X, Y)،



شكل (٤) : حيود أشعة (x) بواسطة مستويات متوازية

وإستنباط معادلة براج.

فإنه ينتج أن :

$$G'CO = G'A - CA + CO = G'A$$

وحيث أنه من الشكل يكون $CO = CA$ ، وأن $GO = G'B$ ، فإن

$$G'CO - GO = G'A - G'B = BA$$

$$BA = n\lambda$$

وبالتالى فإن

ويمكن بسهولة توضيح أن الزاوية $\theta = \text{BOA}$ أيضا .
ولكن، حيث أن (OB) قد أسقط عموديا على $G'A$

$$\therefore \sin \theta = \frac{BA}{OA}$$

ومنها

$$\begin{aligned} BA &= OA \sin \theta \\ &= 2 d \sin \theta \end{aligned}$$

حيث (d) - المسافة بين أى مستويين ذريين فى البلورة، وبذلك يكون :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

وقد إستنبط هنرى براج، ونجله (١٩١٣) هذه المعادلة ، وهى تربط بصفة مباشرة بين الطول الموجى (λ) ، ومرتبة الانعكاس (n) بالنسبة لأشعة (x) ذات طول موجى محدد، وساقطه بزاوية θ تعطى نهاية عظمى للانعكاس، وذلك بالنسبة لمسافة من المستويات كل منها (d) . ويقال للانعكاسات التى ترادف ($n = 1, 2, 3 \dots$) بأنها من المرتبة الأولى، الثانية والثالثة ... الخ. وبالنسبة لكل مرتبة متتابة ، فإن θ سوف تزداد، وبالتالي تضعف شدة الأشعة المنعكسة. وبإعادة ترتيب معادلة براج، نجد أن :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

ومن قياس (n) ، (θ) فإنه يمكن حساب النسبة (λ/d) . وإذا عرفت (λ) ، فإنه يمكن حساب (d) ، أو العكس ، وإذا عرفت (d) فإنه يمكن إستعمال البلورة فى تحديد الطول الموجى لأشعة (x) الساقطة.

وبالقسمة على (n) نحصل على العلاقة التالية

$$\lambda = 2 \left(\frac{d}{n} \right) \sin \theta$$

(يعبر عن المسافات فى البلورة بوحدات إنجستروم . ووحدات (SI) هى النانومتر

$$(1^\circ = 0.1 \text{ nm})$$

مثال (٣) : حرفت بلورة أشعة (x) ذات طول موجى (0.710 \AA) ، وأمكن

الحصول على إنعكاس من المرتبة الأولى عند سقوطها بزاوية (12°) . إحسب المسافة بين

المستويات العاكسة ($\sin 12^\circ = 0.208$)

الحل ، بالتعويض فى معادلة براج

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$1 (0.710 \text{ \AA}) = 2d (0.208)$$

$$d = \frac{1 \times 0.710}{2 \times 0.208} = 1071 \text{ \AA}$$

وعلى أساس طبيعة القوى التى تجعل الجسيمات متماسكة معا، فإنه يمكن تصنيف المواد الصلبة الى خمسة أجزاء رئيسية: (أ) صلبة فلزية. (ب) صلبة أيونية. (ج) صلبة ذرية وتساهمية (د) صلبة جزيئية (هـ) صلبة طبقية التركيب.

(أ) المواد الصلبة الفلزية (metallic solids) : وفيها يكون الترابط (bonding) أحادى الإتجاه، ويحدث رص للذرات معا بأقصى مايمكن من التلاصق، وتدل خواصها (مثل التوصيل الكهربى، والقابلية للطرق والسحب، والممعان الفلزى) على أن الفلزات تتميز بنوع من التركيب الإلكتروني، والترابط الفريدين. وبالنسبة لفلز فإنه يمكن كيفيا إعتباره مكونا من أيونات موجبة متلاصقة الرص، فى بحر من الإلكترونات الحرة. وتكون قوى التجاذب بين أيونات الفلز، والإلكترونات مسئولة عن التماسك فى الفلزات. ويتحرك البحر الإلكتروني، وهى إلكترونات التكافؤ بحرية تحت تأثير ضغط كهربى، أو حرارى، مما يفسر التوصيل العالى للكهربية.

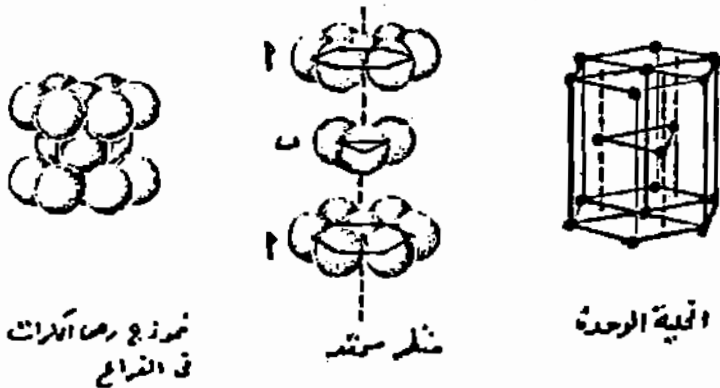
ويمكن تحديد الطريقة التى يحدث بها تراص ذرات الفلز معا فى بلورة، بإستخدام تقنية حيود الأشعة السينية.

ففى إحدى أشكال الرص، وجد بالنسبة لمعظم الفلزات، أن الذرات (على هيئة كرات متساوية فى نصف القطر) ترص معا بأحكام مايمكن من التلاصق، بحيث تكون إحدى الكرات المركزية فى تلاصق محكم مع ست ذرات أخرى وفى نفس المستوى. ويمكن إنشاء طبقة ثانية بحيث تكون كل كرة فى هذه الطبقة فى تلامس مع ثلاث من الطبقة الأولى.

ويحدث تشبيد طبقة ثالثة بإحدى طريقتين :

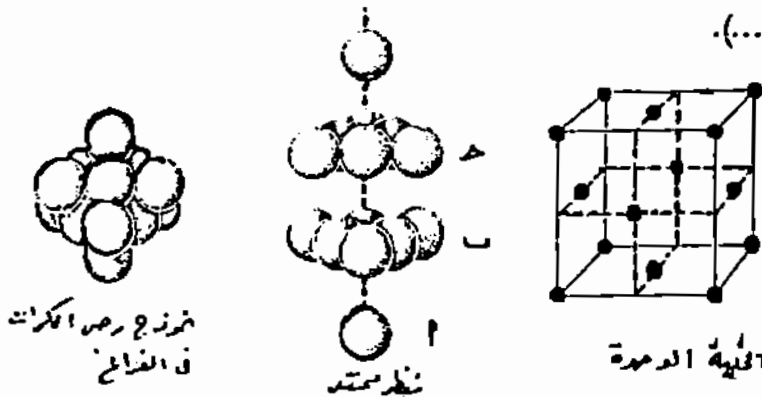
(i) فإذا حدث وترتبت كرات الطبقة الثالثة بحيث ترتكز مباشرة فوق كرات الطبقة الأولى، فإن التركيب الناتج يعرف بالرص السداسى المحكم (hexagonal close packing. hcp) . وهكذا يتكرر التركيب الأساسى كل طبقتين (أ ب أ ب) حيث تقع الطبقة الرابعة

مباشرة فوق الطبقة الثانية، وهكذا في نمط متبادل حتى يكتمل التركيب السداسي محكم الرص. وفي هذا التركيب تكون كل ذرة متصلة (أو في تلامس) مع (12) ذرة أخرى (عدد تناسقها (12) coordination number) (أي تتلامس مع (6) ذرات في مستوى واحد، ومع (3) فوقها في المستوى الأعلى، ومع (3) تحتها في المستوى الأدنى). ويظهر الرص السداسي المحكم في كثير من الفلزات مثل الماغنيسيوم والخاصين، والتيتانيوم، والهيدروجين الصلب (شكل ٥).



شكل (٥) تركيب الرص السداسي المحكم (hcp)

(ii) وإذا حدث رص كرات الطبقة الثالثة بطريقة تبادلية ، أي يكون بناء الطبقتين (1) ، (ب) هو نفسه مثل تلك الطبقتين في المثال السابق، ولكن تضاف الطبقة (ج) ، بحيث تدخل في الفراغات الناتجة عن ترتيب الطبقتين الأولى، والثانية. أما كرات الطبقة الرابعة، فترص بحيث تقع فوق كرات الطبقة الأولى بالضبط، أي يكون تتابع الطبقات هو ج أ ب ج أ ب ج.....).



شكل (٦) تركيب الرص المكعب المحكم (ccp) أو الرص المكعب محكم الرص مركز الوجع (fcc).

فإن هذا التركيب يعرف بالرص المكعب المحكم (cubic close packing) ، أو المكعبى ممرکز الوجه محكم الرص (cubic face centered close packing) . ويتشابه هذا التركيب مع التركيب السابق من حيث عدد التناسق، وفي أن الثقوب الناتجة في كل منهما، من الطبقتين الأولى، والثانية تكون رباعية الأسطح (tetrahedral) لأن كل ثقب ينتج عن تلامس أربع كرات . أما الفرجات الناتجة بعد رص الطبقة الثالثة فهي ثمانية الأسطح (octahedral) حيث يكون كل ثقب محاطاً بست كرات متلامسة. كما أنه في هذين التركيبين، تتبلر حوالي (2/3) من الفلزات، وأن النهاية الصغرى للفراغ غير المشغول، حوالي (1/3) حجم البلورة (شكل ٦) وهذا التركيب توضحه بعض الفلزات مثل الألومنيوم، والنحاس، والفضة ، والذهب والغازات النبيلة في الحالة الصلبة.

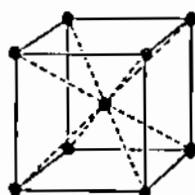
(iii) وهناك نوع ثالث من التركيب يعرف بمركز الجسم مكعبى الرص

(body centered cubic packing, bccp)

وتتميز به بعض الفلزات مثل Ba, V, Na ، ولكنه لا يكون في نفس الرص المحكم مثلما يحدث في النوعين السابقين . وبدلاً من أن يكون للذرة عدد تناسق قدر (12)، فإن عدد التناسق في هذا النوع هو (8) (شكل ٧). وفي هذا النوع يكون التركيب أكثر إنفتاحاً إلى حد ما من التركيبين السابقين (بحيث أن حوالي 32% من الحجم الكلى تكون فارغة ، وفي البلورة ممرکزة الجسم المكعبية تكون كل ذرة مجاورة لعدد (8) ذرات الأكثر قريباً. وفي هذا النوع يتبلر (1/3) العناصر المعروفة.



نموذج ج. لـ الفرازج، بـ كرات



الخلية الوحدة

شكل (٧) تركيب الرص

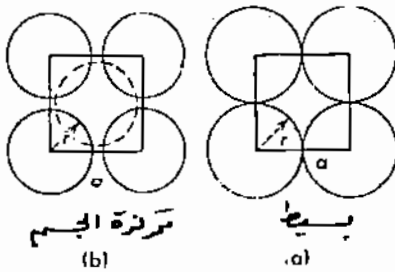
المكعبى مركز الجسم (bccp)

ويفسر تركيب الرص المحكم (السداسى، ومركز الوجه) لمعظم المعادن، الكثافات العالية نسبياً للفلزات. إلا أن عدداً قليلاً من الفلزات (مثل المتجنين، والزنابق) لا يقع تركيبها ضمن أى من التركيبات الثلاث الموضح أعلاه . وبعض الفلزات الأخرى تبدى ما يعرف بالتشابه البلورى ، أو التآصل (crystal allotropy) . أى أنه يمكن لفلز واحد أن يدخل فى أشكال بلورية مختلفة تبعاً لظروف تحضيرها (يوجد نوع من الكالسيوم المحور فى كل من هذه التركيبات البلورية الثلاث) . ونظراً لأن ذرات العناصر الفلزية لها عادة عدد من الكترونات التكافؤ أقل، بالمقارنة

بالعدد المتاح من الأور بيتالات، أو بعبارة أخرى أنها تعاني من نقص في الإلكترونات، فإن هذه الذرات تميل إلى أن تشارك في كثافتها الالكترونية مع ذرات عديدة أخرى، حتى يمكنها الوصول إلى نهاية عظمى من السعة الترابطية. ولذلك فإنه بالنسبة لمعظم الفلزات، وبالنسبة للتركيبات الثلاث الموضحة أعلاه، تحاط الذرة المعينة بعدد من الذرات الملاصقة لها عددها (8) على الأقل).

رص الكرات المنتظمة والمتماثلة ،

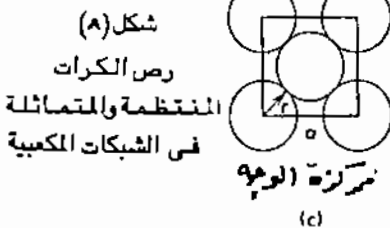
لنعتبر خلية وحدة، مكعبية الشكل طول حرفها (a) ، وتشتمل على كرات منتظمة ومتماثلة، نصف قطر الواحدة (r). ولنفترض أولاً أن الشبكة البلورية المدروسة هي من النوع المكعبى البسيط. وفي مثل التركيب البلورى، تكون الكرات مرصوفة بوضع قاعدة من الكرات، ثم يرتكز على تلك القاعدة كرات أخرى، بطريقة تكون فيها كل كرة فوق التى تحتها مباشرة. وبهذا الترتيب يكون المنظر الأمامى للخلية الوحدة، هو ذلك الموضح بالشكل (A) ، ويمكن أن نرى من هذا الشكل أن المسافة بين مركزي كرتين هي (a) ، ونصف قطر كل كرة هو (a/2). وحجم الكرة هو: $(4\pi r^3) / 3 = 4 (\pi) (a/2)^3 / 3$



وحيث أنه بالنسبة للرص المكعبى البسيط، سوف توجد كرة واحدة فى الخلية الوحدة، وحيث أن حجم تلك الخلية الوحدة هو (a³) ، فإن الجزء من الحجم الكلى الذى تشغله الكرة هو

$$\frac{4\pi}{3} (a/2)^3 / a^3 = \frac{\pi}{6} = 0.5236$$

ويكون الباقي (أى 0.4764 من الحجم الكلى) عبارة عن فراغ خالى ، أو حجم شاغر (void volume).



شكل (A)

رص الكرات

المنتظمة والمتماثلة

فى الشبكات المكعبية

ويكون الوضع بالنسبة للخلية الوحدة مركزية الجسم، مختلفاً. وهنا يتكون الرص من قاعدة من الكرات، يليها طبقة ثانية، حيث ترتكز كل كرة على الحفرة الناتجة عن إتصال أربعة كرات تحتها ببعضها البعض، ثم ترتكز الطبقة الثالثة عليهما ، بترتيب يرادف بالضبط

ذلك الموجود في الطبقة الأولى. ويوضح الشكل (A) منظرا أماميا لذلك الترتيب في الخلية الوحدة ممركة الجسم، ويمكن هنا حساب نصف قطر كل كرة حيث يساوي $(\sqrt{3} a/4)$.
وحيث أنه توجد كرتان في كل خلية وحدة ، فإن الجزء من الحجم الكلي، والمشغول بالكرات هو :

$$\frac{2 \left[(4\pi/3) (\sqrt{3} a/4) \right]^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3} \pi}{8} = 0.6806$$

ويوضح الشكل (A) (C) منظرا أماميا للرص في وحدة مكعبية ممركة الوجه. وباعتبارات مماثلة لتلك التي استخدمت أعلاه ، ثم توضيح أن نصف قطر الكرة في مثل هذا الرص يساوي $((\sqrt{2} a)/4)$. وحيث أن الخلية الوحدة ممركة الوجه المكعبية تحتوى على (4) كرات ، فإن الجزء من الحجم ، المشغول بهذه الكرات هو :

$$\frac{4 \left[4\pi/3 (\sqrt{2} a/4) \right]^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2} \pi}{6} = 0.7404$$

وفي هذا النوع من تركيب الرص المتلاصق، يكون 74% من الفراغ مشغولاً بالذرات. أما في حالة التركيب المكعبى ممركز الجسم، فإتينا نجد أن هذا النوع من التركيب يكون أقل قدرة من تركيبى الرص المتلاصق، من حيث شغل ذراته للفراغ في الشبكة البلورية بمقدار (6%) .

ويوضح الجدول التالى ملخصاً للرص فى الشبكات البلورية المكعبية، وثمانية الأوجه :

الرص فى الشبكات البلورية المكعبية .

الشبكة	عدد أقرب ذرات	المسافة بين مركزي	نصف قطر	عدد الكرات فى	حجم الخلية	الكسر من الخلية
البلورية	ملاصقة لذرة مركزية .	كرتين متلاصقتين .	الكرة .	الخلية الوحدة .	الوحدة .	الوحدة المشغول
						بالرص .

المكعبية :

البيسطة	6	a	a/2	1	a ³	0.5236
ممركة الجسم	8	$\sqrt{3} a/2$	$\sqrt{3} a/4$	2	a ³	0.6802

0.7404	a^3	4	$\sqrt{2} a/4$	$\sqrt{2} a/2$	12	مركزة الوجه السداسية :
0.7404	$a^3/2$	2	$\sqrt{2} a/4$	$\sqrt{2} a/2$	12	محكمة الرص
0.7404	$a^3/2$	2	$\sqrt{2} a/4$	$\sqrt{2} a/2$	1	معيني (منشوري سداسي)

ويتضح من الجدول السابق أن الكسر من الخلية الوحدة المشغول بالرص لا يعتمد على أنصاف أقطار الكرات، ولكنه يعتمد فقط على طبيعة الرص. ويكون هذا الرص أقل إحكاماً بالنسبة للترتيب المكعبى البسيط، يليه المكعبى ممرکز الجسم، ثم بعد ذلك المكعبى ممرکز الوجه، ثم نظاماً الرص السداسى، وبالنسبة للأنظمة الثلاثة الأخيرة يكون رص الكرات المتماثلة المنتظمة أحكم ما يمكن.

أنصاف الأقطار الفلزية .

على نحو صارم ، ليس للذرة نصف قطر محدد، نظراً لأن ذلك يدل ضمناً على عزل حاد للكثافة الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ، والمعروف من الطبيعة الإحصائية للإلكترونات أن الحال ليس كذلك. وعلاوة على ذلك، فإنه عندما تقترب ذرتان من بعضهما، سوف يحدث تداخل بين سحابتيهما الإلكترونية، ولكن توجد قيمة محددة للمسافة بين النويات بالنسبة لذرتين مترابطتين. وبالنسبة لفلز، يعتبر نصف هذه المسافة، هو نصف القطر الذرى للذرة. إذا علمنا كثافة الفلز، وطبيعة التركيب الذى تتخذه ، فإنه يمكن بسهولة حساب نصف القطر الذرى لذرة الفلز.

مثال (٤) ،

إذا كان الوزن الذرى النسبى للنحاس هو 63.5 ، وكثافته 8.94 g cm^{-3} ، كما وجد من التحليل بإستخدام أشعة (x) ، أنه يتخذ تركيب المكعب ممرکز الوجه، إحسب نصف القطر الذرى لذرة النحاس، علماً بأن ثابت أفوجادرو $N = 6.02 \times 10^{23}$.

الحل ، بالنسبة للمكعب ممرکز الوجه، فإن الخلية الوحدة تحتوى (4) ذرات

$$\frac{63.5 \times 4}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g.} = \text{كتلة النحاس في خلية وحدة واحدة}$$

وإذا كان طول ضلع المكعب هو (a) ، وأن حجم المكعب هو (a³) وحيث أن

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

$$\frac{63.5 \times 4}{6.02 \times 10^{23} \times 8.94} = a^3 \quad \therefore \text{حجم المكعب}$$

$$3.613 \times 10^{-8} \text{ cm} = \sqrt[3]{\frac{63.5 \times 4}{6.02 \times 10^{23} \times 8.94}} = a \quad \text{طول ضلع المكعب}$$

$$\frac{a}{4r} = \cos 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{ومن الشكل (٨) ((c)) نجد أن}$$

$$\therefore a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad , \quad a = 2\sqrt{2} r$$

حيث r - نصف القطر الأيوني ، 4r - قطر المكعب

وبذلك فإن r تساوى

$$r = \frac{3.613 \times 10^{-8}}{2\sqrt{2}} = 1.28 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 1.28 \times 10^{-10} \text{ m.} = 0.128 \text{ nm.}$$

مثال (٥)، يتبلر الصوديوم على هيئة مكعب طول ضلع الخلية الوحدة فيه 0.43 nm. وإذا كانت كثافة الصوديوم 0.963 g/cm³ ، ووزنه الذرى 23. إحسب عدد ذرات

الصوديوم الموجودة فى الخلية الوحدة. صف التركيب البلورى لخلية الصوديوم الوحدة.

$$\text{الحل} \quad \text{، طول ضلع الخلية الوحدة} \quad a = 10^{-7} \times 34 = 3.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{حجم الخلية الوحدة} \quad (a^3) = (4.3 \times 10^{-8})^3 = 7.95 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

23 جم صوديوم تحتوى على 6.02 × 10²³ ذرة صوديوم .

0.963 جم صوديوم (حجمها ١ سم^٣) تحتوى على x ذرة صوديوم .

∴ عدد ذرات الصوديوم الموجودة فى 1.0 cm³ منه -

$$\frac{0.963 \times 6.02 \times 10^{23}}{23 \text{ gm}} \text{ atom}$$

عدد ذرات الصوديوم الموجودة في الخلية الوحدة

$$2 \text{ atoms} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 0.963}{23} \times 7.95 \times 10^{-23} =$$

وحيث أن الخلية الوحدة تحتوي على (2 atom) ، فإنه يتبلر على شكل رص مكعبى

مركز الجسم .

نظرية الشريط (band theory) للترابط الفلزى

تعزى الخواص الكيميائية ، والفيزيائية المميزة للفلزات - إلى حد بعيد - إلى جهد تأينها ، وساليبيتها الكهربية المنخفضتين. إذ أن الالكترونات الخارجية للذرات الفلزية، تكون غير مربوطة بإحكام، وتتحرك بحرية في كل مكان من البلورة الفلزية، في حين تشغل أيونات الفلز الموجبة أماكن ثابتة في الشكل الشبكي للبلورة، وتقوم السحابة السالبة من الالكترونات حرة الحركة بربط البلورة على نحو متصل.

وتهى النظرية الأوربييتالية الجزيئية نموذجاً ملائماً للترابط الفلزى. وطبقاً لهذا النموذج يعتبر جسم الفلز ككل أنه ذرة عملاقة، حيث تقوم جميع الأوربييتالات الذرية لنوع معين من الشبكة البلورية، بالتعامل على نحو متبادل فيما بينها، لتكون مجموعة من الأوربييتالات المزاحة عن موضعها الصحيح، والتي تمتد (تنتشر) في كل مكان من الجسم ككل.

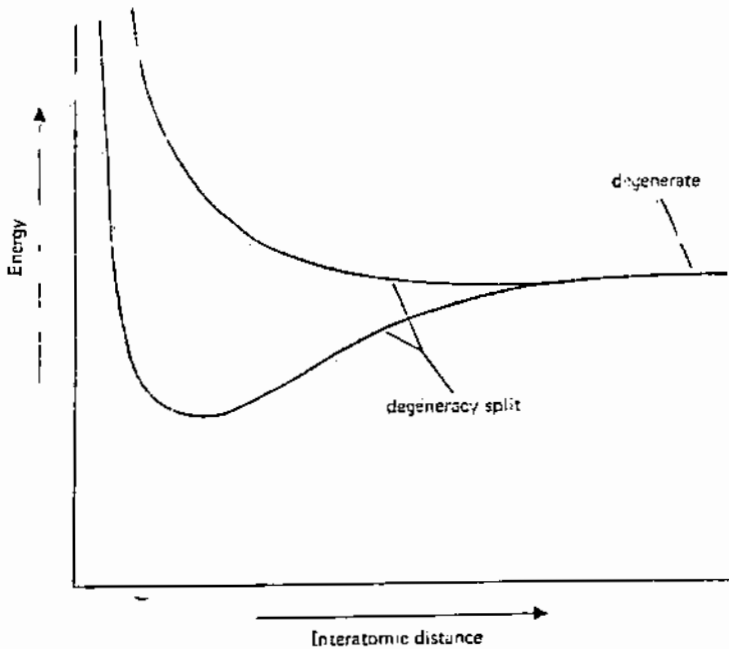
وإن الدوال الموجية الخاصة بأوربييتالات الإلكترونات، والمطبقة بالنسبة للترابط الفلزى، يمكنها أن تتحد في دوال موجية خاصة بالأوربييتالات الجزيئية، والتي تنتشر فوق البلورة ككل.

وتعتبر المعاملة الرياضية الخاصة بتلك المناقشة معقدة، نظراً لأن عدداً كبيراً من الأوربييتالات الذرية (من كل من الذرات الموجودة في البلورة) يجب أن تتحد، لينتج عنها تبعاً لذلك عدد مساوٍ من الأوربييتالات الجزيئية.

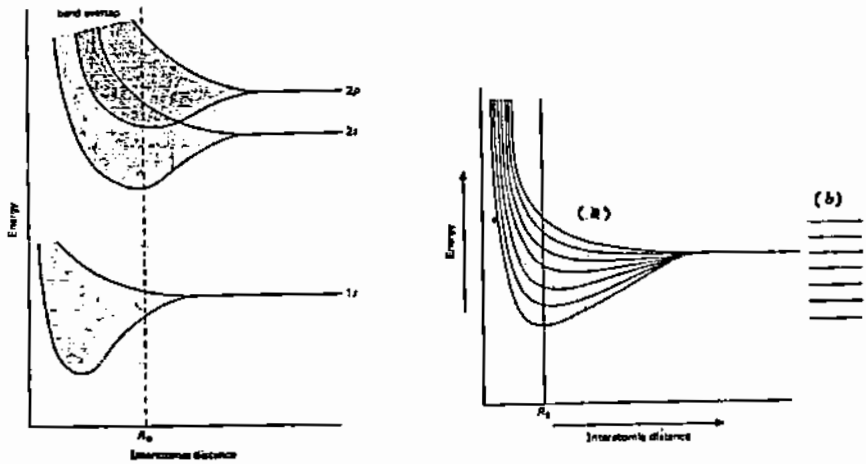
وإذا قربت ذرتان فقط من الليثيوم من بعضهما البعض لتكوين (Li_2) ، فإن أوربييتالى $(2s)$ من الذرتين سوف يكونان الأوربييتالين الجزيئيين $(\sigma^* 2s)$ ، $(\sigma 2s)$ ، ويكون الأوربييتال $(\sigma 2s)$ فقط مشغولاً في الحالة المستقرة (ground state) في (Li_2) . وكلما

إقتربت الذرتان من بعضهما البعض، فإن أوربييتالي (2s) لذرتي Li (المتباعدين على نحو واسع) سوف يصبحان متساويي الطاقة (degenerate)، وينتج عن هذا التساوى في الطاقة تكون الأوربييتال الجزيئي (σ_{2s}) (المنحنى الأوطى، شكل ٩)، والأوربييتال الجزيئي (σ^*_{2s}) (المنحنى الأعلى شكل ٩). وإذا قربت سبع ذرات ليثيوم من بعضها البعض، فإنه سوف ينتج عن التساوى في الطاقة بالنسبة لأوربييتالات الذرات الفردية، حدوث إنفلاق إلى سبعة مستويات (الشكل ١٠)، وتسهم كل ذرة بمستوى واحد في تجمع المستويات، والذي يطلق عليه شريط (band) شكل (١٠ a). وبالنسبة لعدد كبير (N) من ذرات الليثيوم المفردة يكون الأوربييتالان (2s) متساويي الطاقة، ولكن سوف يزول هذا التساوى في الطاقة كلما قربت الذرات من بعضها البعض، مع تكوين مستويات عددها (N) التي يوجد بينها إختلاف ضئيل في الطاقة، ويمكن لأي مستوى في هذا الشريط أن يستوعب الكترونين متضادى الدوران المغزلى.

وإذا أخذنا بعين الإعتبار عدداً كبيراً من الذرات (وإن كان N من مرتبة 10^{23} مثلاً) فإن المباعدة بين المستويات لتكون متسعة إلى حد يمكن إدراكه، نتيجة للعدد الزائد من الذرات .



شكل (٩) طاقة أوربييتالي (2s) لذرتي ليثيوم كدالة للمسافة بين ذرتين .



شكل (١٠) a طاقة أوربيتالي (2s) مقابل المسافة

بين الذرات ، بالنسبة لتجمع من سبع ذرات .

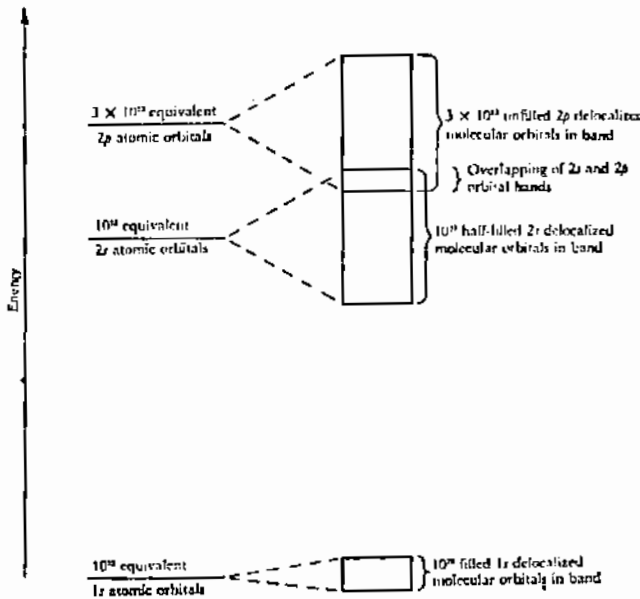
(b) منحني مستوى الطاقة المرانف المسافة (R_0) بين الذرات.

وعندما تكون المباعدة بين الذرات متماثلة ، ومنتظمة ، فإن التراكب بين المستويات لا يتغير تغيراً ملحوظاً بإزدياد عدد الذرات. وينتج عن هذا التعامل المتبادل بين الأوربيتالات تأثير على مستويات الطاقة . كما ينتج عن الإضافة التدريجية للذرات، تزايد عدد مستويات الطاقة في الشريط، بحيث تصبح مزدحمة مع بعضها البعض، أكثر ، فأكثر على نحو متراص في الفراغ. ولكنها لا تؤثر على إتساع الشريط. وبالتالي سوف يكون الاختلاف في الطاقة بين المستويات الموجودة في الشريط ضئيلاً للغاية، حتى بالنسبة لعينات صغيرة الحجم من الفلز. وبالنسبة للأغراض العملية، فإن الشريط يمثل طاقة متواصلة.

وإذا أسهمت ذرات عددها (N) في شريط ذي مستويات عددها (N) وبكل مستوى إلكترونات متضادا للوران المغزلي، فإن الشريط سوف يكون قادرا على أن يقنتى عددا من الإلكترونات قدره ($2N$). وحيث أن (N) ذرة من الليثيوم بها عدد من الإلكترونات التكافؤ قدره (N) ، فإنه من الواضح أن يصبح ذلك الشروط نصف ممتلىء . والليثيوم الذري الكترون تكافؤ واحد في الأوربيتال (2s) . وبالنسبة لعدد (10^{23}) ذرة في بلورة الليثيوم، فإن عددا من أوربيتالات (2s) سوف تقوم بالتعامل المتبادل فيما بينها لتكوين شريطاً جزيئيا من (10^{23}) أوربيتالا، مزاحا عن موضعه الأصلي. وكما هو العادة، فإن كلا من هذه الأوربيتالات يمكنه أن يستوعب الكترونين، وبالتالي تصبح سعة الشريط هي (2×10^{23}) الكترونات - وفي فلز الليثيوم توجد الكترونات تكفى لكي تملأ النصف الأسفل فقط من شريط

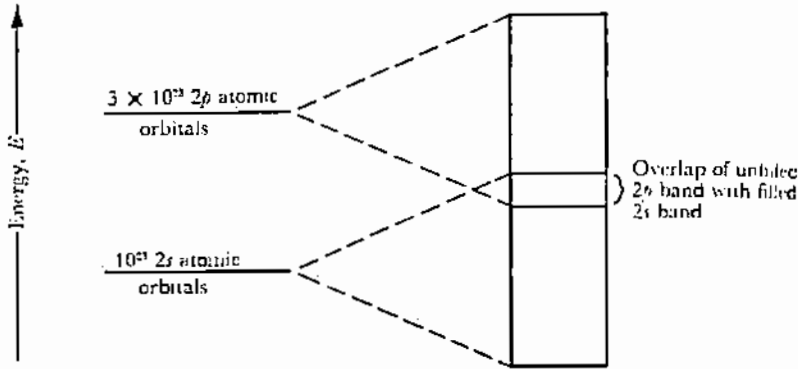
(2s) ، ويعرف بالشريط (s) (s - band).

ولكن لا بد أن يؤخذ بعين الإعتبار الشريط الناشء عن أوربيبتالات (2p) في الليثيوم . ففي ذرة ليثيوم معزولة ، تكون أوربيبتالات (2p) أعلى قليلاً في الطاقة بالمقارنة بأوربيبتالات (2s) . وينتشر الشريط الناشء عن أوربيبتالات (2p) ، ويتراكب مع الشريط الناشء عن أوربيبتالات (2s) (أنظر الشكل ٩) . وعند مسافة إتران عادية بين ذرته (R_0) ، فإنه يمكن أن يتراكب الشريطان (s) ، (p) جزئياً . وحيث أن كل ذرة تسهم بثلاث أوربيبتالات (2p) ، وأوربيبتال (2s) واحد ، فإن الشريط الكلي الناتج عن تراكب أوربيبتالات ذرات عددها (N) سوف يتكون من مستويات قدرها (4N) ، والتي يمكنها إقتناء عدد من الإلكترونات قدره (8N) . وبذلك يمكن إعتبار شريط الليثيوم ممثلاً بنسبة $\left(\frac{1}{8}\right)$ فقط .



شكل (١٢) شرائط الاوربيبتالات الجزيئية المزاحة عن موضعها الصحيح في الليثيوم . وتدنر طاقة الاوربيبتالات الجزيئية (2s) ، (2p) من بعضها البعض لدرجة حدوث تراكب بين الاوربيبتالات الجزيئية . ولغز الليثيوم اوربيبتال (2s) ذرى واحد . أى نصف عدد الالكترونات التي يمكن أن يقتنيها الاوربيبتال الذرى . أو بعبارة أخرى في شريط الاوربيبتال الجزيئى المزاح عن موضعه الصحيح . وحيث أنه توجد حالات غير ممثلة فوق المستوى الممتلئ الاعلى طاقة ، وعلى مسافة منه متناهية جداً في الصغر ، فإنه يلزم طاقة متناهية في الصغر ، لإثارة الكترون وارساله متحركاً في كل مكان في الفلز . وبذلك يعتبر الليثيوم موصلًا .

ويوضح الشكلان (١١، ١٢) الشروط الثلاث لمستويات الطاقة التي تتكون من الأوربيبتالات ($2p, 2s, 1s$) لابسطة فلز وهو الليثيوم. وتكون أوربيبتالات ($1s$) الجزيئية ممتلئة تماما، نظرا لأن الأوربيبتالات ($1s$) الذرية في ذرات الليثيوم المفردة تكون ممتلئة. وبذلك سوف لاينتج عن الكروونات ($1s$) أى إسهام بالنسبة للترابط، إذ أنها تعتبر جزءا من الجزء الأيونى المركزى الموجب، ويمكن إستيعابها من المناقشة: ويعتبر تراكب الشروط، هاما بالنسبة لفلزات المجموعة ($2A$) نظرا لأن ذراتها تحتوى على إلكترونى (s)، وبالتالي يكون الشريط (s) ممتلئاً تماماً. وإن وجود تراكب الشريط (s) يجعل مستويات الطاقة متاحة بسهولة، وهذه العناصر جيدة التوصيل للكهربية. وإذا لم يحدث مثل هذا التراكب الشريطى (بين الشريط $2p$ والشريط $2s$) لأصبح شريط التكافؤ فى البريليوم (تركيبه الإلكتروني $1s^2, 2s^2$) ممتلئاً، ولحدثت فجوة طاقة بين الشريطين، والتي لا بد من إمدادها بطاقة مساوية لتلك الفجوة، قبل أن تتمكن الإلكترونات من التحرك خلال المادة الصلبة، ولأصبح البريليوم بذلك غير قادر على التوصيل - ولكن الحقيقة هي أن البريليوم موصل فلزى، لأن الشريط الناتج عن تراكب شريطى ($2s$)، ($2p$) يكون ممتلئاً بنسبة $\left(\frac{1}{4}\right)$ فقط. إذ أنه سوف يوجد فى البريليوم أوربيبتالات غير مشغولة مزاحة عن موضعها الصحيح، والتي توجد على مسافة ضئيلة للغاية، فوق الأوربيبتالات الممتلئة، والأعظم طاقة (شكل ١٢).



شكل (١٣) مخطط الملء الشريطى فى البريليوم. لذرة البريليوم عدد كافى من الإلكترونات (إثنتان) لى تملا أوربيبتالها (2s)، وبذلك ، فإن فلز (Be) له إلكترونات تكفى لملء مسارها الجزئى الشريطى (2s) المزاح عن موضعه الأسمى، عند عدم حدوث تراكب بين الشريطين (2p , 2s) . وسوف يصبح البريليوم بذلك عازلاً نظراً لأنه يلزم مقدار يمكن إدراكه من الطاقة، لى يحدث سريان للإلكترونات فى الجسم الصلب. ونتيجة للتراكب الشريطى، سوف يلزم كمية ضئيلة جداً من الطاقة لى تثير الإلكترونات إلى شريط الأوربيبتالات (2p)، وبالتالي يحدث سريان للإلكترونات فى البلورة.

وفى البلورة الفلزية تكون الإلكترونات التكافؤ والمتحركة لأقصى حد تابعة لجميع الذرات بها، ويكون شريط التكافؤ ، الذى قد يكون ممتلئاً جزئياً فقط، متراكباً مع شريط توصيل غير ممتلئ. ويتطلب إنتقال الكترون إلى مستوى أعلى فى نطاق الشريط، إضافة طاقة قليلة جداً نظراً لأن المستويات تكون متلاصقة معاً.

وإن وجود الشريط الممتلئ جزئياً من الأوربيبتالات المزاحه عن موضعها الأسمى ليفسر الترابط، والتوصيل الكهبرى فى الفلزات. فالإلكترونات الموجودة فى الأوربيبتال الممتلئ فى الجزء الأسفل من الشريط، تتحرك فى كل مكان من البلورة على نعط عشوائى، بحيث

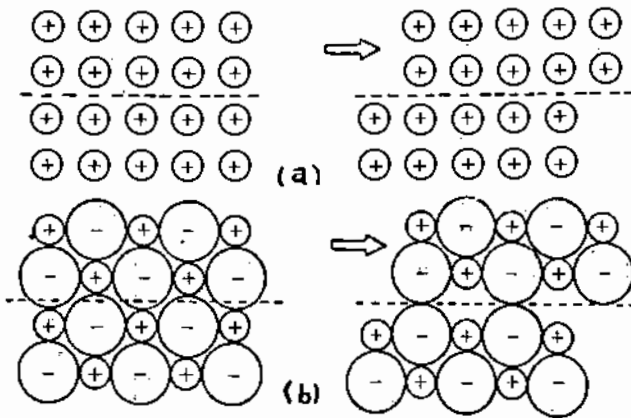
لا ينتج عن حركتها محصلة فصل بين الإلكترونات، والأيونات الموجبة فى الفلز، ولكى يمكن لفلز أن يوصل تياراً كهربياً، يجب أن تثار الإلكترونات إلى الأوربيبتالات غير الممتلئة والمزاحة عن موضعها الصحيح، وذلك بطريقة يكون فيها حركتها فى إتجاه واحد، لا يبطلها بالضبط تلك الإلكترونات المتحركة فى إتجاه مضاد. وتحدث مثل هذه الحركة المعينة فقط عندما يؤثر فرق فى الجهد بين منطقتين فى الفلز، وحينئذ سوف تثار الإلكترونات فى الأوربيبتالات الجزيئية المزاحة عن موضعها الصحيح، والتي هى جزء من نفس الشريط (الشريط 2s فى حالة الليثيوم). أو بعبارة أخرى يتطلب إنتقال الكترون إلى مستوى أعلى فى نطاق الشريط، إضافة كمية ضئيلة جداً من الطاقة، نظراً لأن مستويات الطاقة تكون متلاصقة معاً. وبذلك يمكن للإلكترونات التكافؤ فى فلز أن تتحرك إلى مستويات طاقة أعلى نتيجة لإمتصاص ضوء ذى مدى واسع من الطول الموجى، وعندما تسقط هذه الإلكترونات إلى مستوى أدنى من الطاقة، سوف يحدث إشعاع للضوء وينشأ المظهر اللامع للفلزات نتيجة لهذه الإنتقالات للإلكترونية.

ويمكننا بذلك أن نتوقع إمكانية توصيل الفلز للكهربية، ويكون التوصيل مقيداً بالتصادمات المتكررة بين الإلكترونات، والأيونات الموجبة، والتي لها طاقة حركية، وتتذبذب عشوائياً داخل بلوراتها. وكلما ازدادت درجة الحرارة سوف يزداد تذبذب الأيونات الموجبة، وتصبح تصادماتها مع الإلكترونات الموصلة أكثر حثوثاً. ولذلك، فإن التوصيل الكهربى فى الفلزات يقل كلما ازدادت درجة الحرارة.

كما تفسر الحركة الإلكترونية لدرجة عالية فى البلورات الفلزية التوصيل الحرارى العالى (بالإضافة إلى التوصيل الكهربى) للفلزات. فإلكترونات التكافؤ فى الفلز تمتص الحرارة على هيئة طاقة حركية، وتنقلها بسرعة إلى جميع أجزاء الفلز، نتيجة لحركتها غير المحدوده نسبياً. ولكن المواد الصلبه ذات الإلكترونات المتمركزة، تظهر توصيلات منخفضة، نظراً لأن توصيل الحرارة يمكن أن يحدث فى هذه المواد فقط عبر حركة الأيونات، أو الجزيئات، وهى عملية أقل بطناً بكثير.

ويتفق النموذج البسيط لبحر الإلكترونات المسئول عن الترابط الفلزي مع خاصيتين أخريين ملحوظتين، وهما قابلية الفلزات للطرق، والسحب. إذ يمكن طرقها بسهولة إلى ألواح، كما يمكن سحبها الى أسلاك رقيقة، بون حدوث شروخ. وبذلك فإن الذرات الموجودة فى مستويات التركيب البلورى يجب أن تزاح من أماكنها بالنسبة لبعضها البعض بسهولة.

ولا ينتج عن هذه الإزاحة نمو قوى تنافر قوية فى الفلزات، وذلك لأن البحر المتحرك من الإلكترونات يعمل كمخفف ثابت لتأثير الطرق، إذ يعمل كحاجز بين الأيونات الموجبة. ويتضاد هذا الوضع تماماً بالنسبة للبلورات الأيونية، حيث تعزى القوى الرابطة كلية تقريباً إلى التجاذبات الكهروستاتيكية بين الأيونات متضادة الشحنة. ففى البلورة الأيونية، تكون الكثرونات التكافؤ مقيدة بقوة إلى النويات الذرية. وتؤدى إزاحة طبقات الأيونات فى مثل تلك البلورات إلى جلب الأيونات متشابهة الشحنات معاً، مما ينشأ عنه تنافر قوى يمكن أن يؤدى إلى حدوث شروخ (شكل ١٤).



شكل (١٤) : (a) لا ينتج عن الإزاحة فى بلورة فلزية على طول المستوى حدوث قوى تنافر قوية بينما ينتج عن الإزاحة فى بلورة أيونية على طول المستوى حدوث قوى تنافر قوية تحطم البلورة.

البلورات الأيونية Ionic crystals :

تتكون المواد الصلبة الأيونية من ترتيبات لانتهائية من أيونات موجبة، وأيونات سالبة متماسكة معاً بواسطة قوى كهروستاتيكية. وهنا يكون الترابط أيضاً غير موجه. والذي يتحكم إلى حد كبير فى تركيبها البلورى هو الحجم النسبية للأيونات، والكاتيونات المعنية. ونظراً لوجود أيونات متضادة الشحنة ، فإن رص الكرات فى البلورات الصلبة الأيونية يكون معقداً، إذ يصعب هندسياً بالنسبة لأيون معين أن يكون له عدد تناسق أكبر من (8) ، نظراً لضرورة أن يكون لكل قسم فى التركيب تعادل كهبرى ، ففى بلورة (NaCl) الصلب، تكون أيونات (Na^+) ، وأيونات (Cl^-) مرتبة بحيث يكون التجاذب الكهروستاتيكى نهاية عظمى

(شكل ١٥) . وعدد التناسق بالنسبة لأيون (Na^+) هو (6) وبالمثل يكون كل أيون (Cl^-) محاطاً بست أيونات (Na^+) . والمسافة بين الأيونية فى بلورة $(NaCl)$ (وهى المسافة من مركز أحد الأيونات الى مركز أقرب جار مضاد فى الشحنة) تساوى (0.281 nm) . وتتخذ هاليدات الفلزات القلوية الأخرى تركيب $(NaCl)$ ، ولكن مع مسافة بين أيونية مختلفة فى كل حالة . فمثلاً بالنسبة لبلورتى (K^+Cl^-) ، (K^+F^-) تكون قيمتا نصفى القطرين الأيونيين على الترتيب هما $(0.266 \text{ nm}$ ، $0.314 \text{ nm})$ ، والفرق $= 0.048 \text{ nm}$ - وفى حالة بلورتى Na^+Cl^- ، Na^+F^- حيث قيمتا نصفى القطرين الأيونيين $(0.231 \text{ nm}$ ، $0.281 \text{ nm})$ يكون الفرق مساوياً 0.050 nm . ويمكن تفسير الفروق الثابتة تقريباً ، إذا أخذنا بعين الإعتبار أن كل أيون عبارة عن كرة ذات نصف قطر ثابت ، ويمكن تمثيل المسافة المقیسة بين الأيونية ، بإعتبار الأيونين المعنيين على هيئة كرتين فى تلاصق مع بعضهما بالضبط . ومن الجدير بالذكر أن التركيب الفعلى لمركب أيونى يمكن أن يقيم بشكل حاسم بإستخدام طريقة تشتيت الأشعة السينية . وهناك حقيقة أنه لا يوجد مركب أيونى ذى تركيب أيونى تام . إذ أن جميع المركبات الأيونية تشتمل على بعض الخاصية التساهمية ، بدرجات صغيرة ، ولكنها متفاوتة . ويعنى ذلك حدوث بعض الإندماج بالنسبة للسحابات الإلكترونية للأيونات .

ونظراً لأن الروابط الأيونية قوية جداً ، فإنه يلزم طاقة كبيرة لتحطيم التركيب عند حدوث التحولين : صلب - إلى - سائل ، وسائل - إلى - غاز ، والتغلب على قوى التجاذب الكهروستاتيكي بين الأيونات . وبذلك تتميز المركبات الأيونية بدرجات انصهار ، وغلbian عاليتين .

وتكون الأيونات فى البلورة مثبتة فى نموذج هندسى محدد . ويكون التركيب بحيث أن قوى التجاذب الكهروستاتيكي بين الأيونات متضادة الشحنات ، أكبر مما يمكن تعويضه عن طريق التنافر بين الأيونات متشابهة الشحنات .

وتعزى الخاصية الهشة للبلورات الأيونية ، إلى أن ثبات البلورات يعتمد على إحتفاظها بنظامها الهندسى ، وعندما تكون فى الحالة المنصهرة ، أو فى محلول (وليس فى الحالة الصلبة) فإن المركبات الأيونية تكون جيدة التوصيل للكهربية كما أنها تنوب فى المذيبات القطبية .

رص الكرات غير المتماثلة في المصم.

عندما يتكون نظام من كرات ذات حجمين مختلفين، كما في كلوريد الصوديوم، فإن الكرات الأكبر حجما سوف تحتل عادة ترتيبها (وضعها) المحدد، وسوف يكون على الكرات الأصغر أن تكيف نفسها في الفرجات الموجودة بين الكرات الأكبر. ويوضح الشكل (١٥) الوضع الناتج بالنسبة لأحد أوجه الشبكة في بلورة (NaCl). ويتضح فيها الترتيب المكبي ممرکز الوجه (f.c.c.) للبلورة.

وعلاوة على ذلك، يرتبط حرف الخلية الوحدة (a)، بنصفي قطري الأيونين

بالعلاقة: $(r_+), (r_-)$

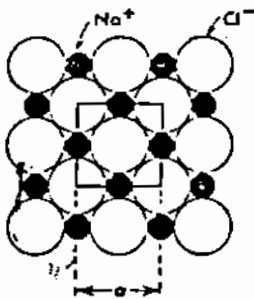
$$2r_+ + 2r_- = a$$

$$\therefore r_+ + r_- = \frac{a}{2} \dots\dots (1)$$

ومن الواضح أن المجموع في العلاقة (١) هو

عبارة عن المسافة بين الأيونية بين

أيوني $(Cl^-), (Na^+)$.



شكل (١٥) رص الكرات في كلوريد الصوديوم

وبالنسبة لبلورات مركزية الجسم مثل نوع (CsCl)، تتحدد المسافة بين الأيونية من

العلاقة (2).

$$r_+ + r_- = \frac{\sqrt{3} a}{2} \quad (2)$$

ويوضح الجدول التالي قيم أنصاف أقطار بعض الأيونات والتي يمكن منها

حساب $(r_+ + r_-)$.

أنصاف الأقطار الأيونية في البلورات (A°)

Li^+	0.60	Be^{+2}	0.31	F^-	1.36
Na^+	0.95	Mg^{+2}	0.65	Cl^-	1.81
K^+	1.33	Ca^{+2}	0.99	Br^-	1.95
Rb^+	1.48	Sr^{+2}	1.13	I^-	2.16

Cs ⁺	1.69	Ba ⁺²	1.35	O ⁻²	1.40
Ag ⁺	1.26	Zn ⁺²	0.74	S ⁻²	1.84

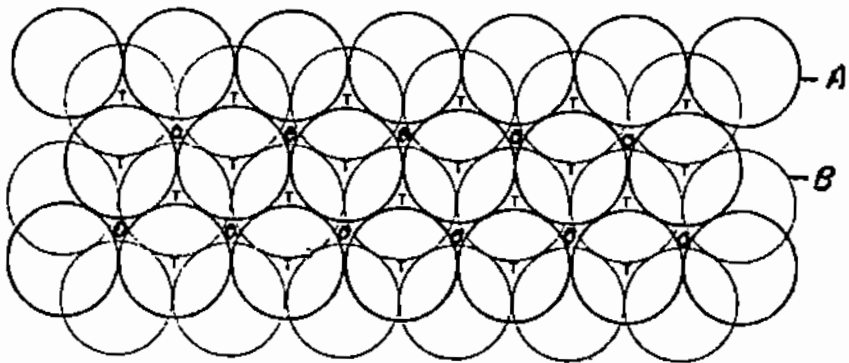
ومنه يمكن حساب المسافة بين الأيونية لمركب (SrS) وهي

$$(r_+ + r_- = 1.13 + 1.84 = 2.97 \text{ \AA})$$

ولانتبلر المركبات الأيونية في نموذج الرص السداسي المحكم، أو الرص المكعبي المحكم، والذين يميزان كثيرا من الفلزات، وبالتالي لا يكون لها أعداد تناسب عالية مثل (12). ولكن تنتمي التركيبات البلورية التي تتخذها كثير من المركبات الأيونية البسيطة، إلى تركيبات الرص المحكم الموجودة في بعض الفلزات. ويعتبر NaCl أنه تركيب شبكي مكعبي محكم الرص من أيونات الكلوريد، بالإضافة إلى أيونات (Na⁺) في الفرجات بين طبقات (Cl⁻) ويوجد ثلاثة أنواع من الفرجات الشبكية: رباعية الأسطح ($r_+ / r_- > 0.225$) وثمانية الأوجه (tetrahedral)، وثمانية الأوجه ($r_+ / r_- > 0.414$) (octahedral) ومكعبية (cubic) ($r_+ / r_- > 0.73$). والثقب رباعي الأسطح له أربع أجسام كروية متاخمة، والثقب ثماني الأوجه، ست أجسام كروية متاخمة له، بينما يوجد الثقب المكعبي ثمانية أجسام كروية متاخمة.

ويوضح الشكل (١٦) الطبقة A المكونة من أجسام كروية محكمة الرص، والطبقة (B)

فوقها.



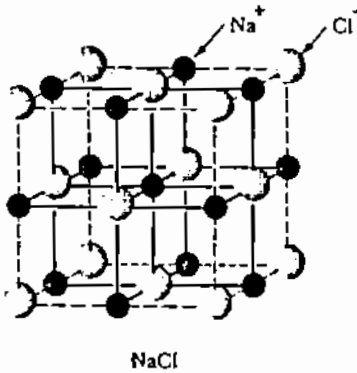
شكل (١٦) ثقب رباعية الأسطح (T)، وثقب ثمانية الأسطح (O) من طبقات أجسام كروية محكمة الرص.



شكل (a١٧) تكون الثقوب رباعية الاسطح . شكل (b ١٧) تكون الثقوب ثمانية الاسطح.

ويوضح الشكل (a ١٧) تجمع من أربع كرات متجاورة (3 من الطبقة (A)، وواحدة من الطبقة (B) تحيط بثقب رباعي الاسطح. ورباعي الاسطح المنتظم عبارة عن هرم مثلث القاعدة، وكل من أوجهه الأربع عبارة عن مثلث متساوي الأضلاع. كما يوضح الشكل (b ١٧) ست كرات متجاورة (3 من الطبقة (A) ، 3 من الطبقة (B) تحيط بثقب ثمانية الاسطح). وجميع أوجه الثقب ثمانية الاسطح عبارة عن مثلثات متساوية الأضلاع.

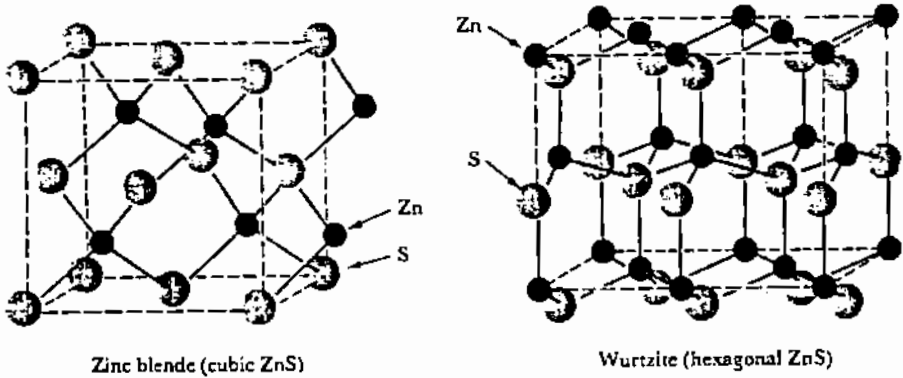
ويمكن تصور تركيب (NaCl) (حيث عدد التناسق = 6) بلغة صف محكم الرص مكعبى (فى تركيب ممرکز الوجه) من أيونات (Cl^-) الأكبر ، وتشغل أيونات (Na^+) الأصغر الثقوب ثمانية الاسطح ، التى تنشأ بين طبقات (Cl^-) ، بحيث لاتلامس أيونات (Cl^-) بعضها البعض. كما أن عدد الثقوب ثمانية الاسطح يساوى بالضبط عدد الكرات المتراصة. وأن عدد أيونات (Na^+) المهياة فى الفرجات يساوى بالضبط عدد أيونات (Cl^-) . ويوجد فى كل خلية وحدة (4) من كل أيون مع الأخذ فى الإعتبار إمكانية مشاركة الخلايا الوحدة المجاورة فى الذرات (شكل C-١٧).



شكل (C - ١٧)

وهناك تركيبان أساسيان بالنسبة لكبريتيد الخارصين (ZnS) ، إذ أنه لايتخذ تركيب كلوريد الصوديوم . فأيون (Zn^{2+}) أصغر بكثير ، ولايمكنه أن يحيط نفسه بست ذرات كبريتيد (S^{2-}) الأكبر حجماً ، نون أن يتسبب فى درجة كبيرة من التنافر بين أيونات

(S^{2-}) . وأحد هذين التركيبين (في بلند الخارصين Zinc blende) يتكون من ترتيب مكعبى محكم الرص من أيونات (S^{2-}) مع أيونات (Zn^{2+}) التى تشغل نصف الفراغات رباعية الاسطح. وهناك تركيب آخر فى مركب يعرف بالورتزيت (wurtzite) ، والذي يتكون من

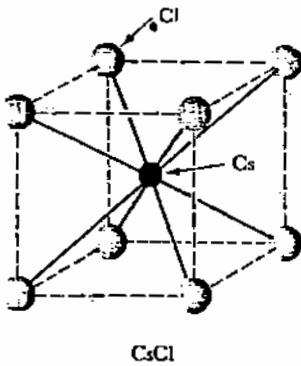


شكل (١٨) تركيبا (ZnS) البلورين .

ترتيب سداسى محكم الرص من أيونات (S^{2-}) مع أيونات (Zn^{2+}) التى تشغل أيضا نصف الفراغات رباعية الاسطح بالتناوب . (ومن الواضح أن عدد التناسق لكل أيون = 4) ، حيث أن عدد الفراغات ضعف عدد الكرات فى تركيب الرص المتلاصق (شكل ١٨).

كما توجد تركيبات أكثر تعقيدا ، يستخدم

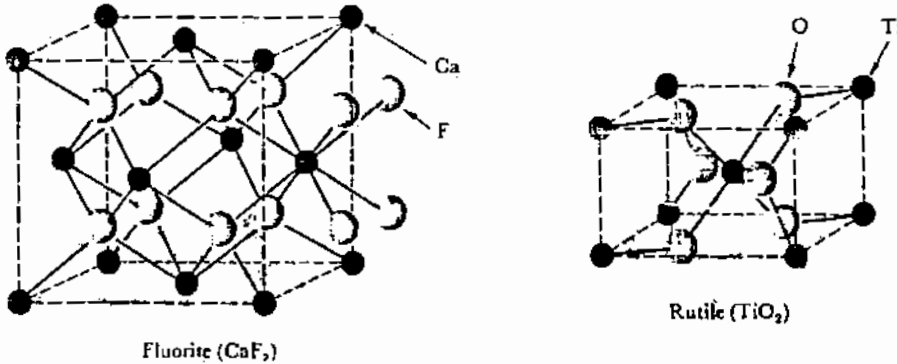
فيها كل من النوعين من الثقوب فى وقت واحد ، كما فى تركيب الاسبينيل ($Mg Al_2 O_4$) ، و تستخدم بلوراتها فى عمل الاجزاء المركزية للذاكرة فى العقول الالكترونيه. ولكلوريد السيزيوم ($CsCl$) عدد تناسق = 8 ، ولا يعتمد على التركيب المكعبى محكم الرص ، أو السداسى محكم الرص . ولكنه عبارة عن تركيب مكعبى ممرکز الجسم ، وهو تركيب تتخذه بعض الفلزات . ويتفق عدد



شكل (١٩) تركيب $CsCl$

التناسق في (CsCl) الأعلى منه في (NaCl) مع مبدأ أن النهاية العظمى لعدد التناسق تؤكد النهاية العظمى للطاقة الشبكية ، كما أن حجم أيون السيزيوم أكبر لدرجة ملحوظة من حجم أيون (Na⁺) شكل (١٩).

ويتبلر فلوريد الكالسيوم (CaCl₂ , MX₂) في تركيب يعرف بالفلوريت (fluorite) ، وعدد التناسق = 8 بالنسبة للكاتيون حيث تحيط (8) أيونات فلوريد بكل أيون (Ca²⁺) ، ويساوى (4) بالنسبة للانيون (شكل ٢٠).



شكل (٢٠) تركيبا الفلوريت، والروليت.

وإحدى الأشكال البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم هي الروليت، حيث لا تكون الخلية الوحدة مكعبية ولكن يصعب وصفها. وأعداد التأكسد = 6 للكاتيون ، 3 للانيون، ويوجد أيون التيتانيوم في مركز الخلية الوحدة حيث تشغل نقرة ثمانية الأوجه تكونت من أيونات الأكسيد (شكل ٢٠).

وهناك عامل آخر يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار ، وهو نسبة نصف قطر الكاتيون (F⁺) إلى نصف قطر الانيون (F⁻) . وإذا كان على كاتيون كبير أن يوضع في فرجة مكعبية الوجهة ، فإنه من الممكن دفع الانيونات في الشبكة البلورية بعيدا عن بعضها البعض . ولكن إذا كان الكاتيون المطلوب وضعه صغيراً ، فإن التنافر الكهروستاتيكي بين الأيونات سوف يمنعها من أن تكبس إلى الأقرب من بعضها البعض ، وفي تلك الحالة الأخيرة قد لا يمكن للكاتيون أن يلامس كل أنيون سيحيط به ، ولا يصبح التركيب حينئذ ثابتاً نظراً للنقص في مقدار التجاذبات بين الشحنات الموجبة ، والسالبة .

ولكى يمكن لكاتيون أن يشغل فرجة مكعبية الوجهة، لوجب أن يكون نصف قطر

الكاتيون على الأقل (0.73) مرة من نصف قطر الانيون $\left(\frac{r^+}{r^-} > 0.73\right)$ والتي تعرف بنسبه نصف القطر الحرجة .

وإذا كان الكاتيون صغيراً بالنسبة لنقرة مكعبية الاسطح، فإن الخيار الأفضل التالى هو الثقب الأصغر قليلاً وهو ثمانى الأوجه (عدد التناسق = 6) ، بحيث أن نصف قطر الكاتيون الذى يملأ تلك الفرجة يجب أن يساوى على الأقل (0.414) مرة من نصف قطر الانيون، حتى يمكن الاحتفاظ بتلامس كاتيون - أنيون . وأصغر أنواع الحفر الثلاث هى الحفرة رباعية الأوجه . ولكن عدد تناسقها = 4 فقط ، وتسكن فيها الكاتيونات حينما تكون قيمة القطر الحرج ≈ 0.225 . وفى كل حالة يجب أن يحقق تركيب البلورات الأيونية الحفاظ على التعادل الكهربى ، وتأكيد نهايه عظمى لطاقة الشبكة البلورية .

مثال (٦) يوجد تشابه بين بلورة كلوريد البوتاسيوم ، وبلورة كلوريد الصوديوم من حيث التركيب ، وتحتوى الخلية الواحدة (4) أيونات (K^+) ، (4) أيونات (Cl^-) ، وإذا كان طول حرف الخلية الواحدة (6.29 \AA) ، وكثافة كلوريد البوتاسيوم (1.99 g/cm^3) . احسب عدد أيونات (K^+) ، وأيونات (Cl^-) فى (1.0 g) من الملح .

الحل : عدد أيونات $(K^+) =$ عدد ايونات (Cl^-) فى البلورة

عدد أيونات (Cl^-) لكل جرام من الملح

$$= 4 \frac{\text{ions}}{\text{unit cell}} \times \frac{1 \text{ unit cell}}{(6.29 \text{ \AA})^3} \times \left(\frac{1 \text{ \AA}}{1 \times 10^{-8} \text{ cm}}\right)^3 \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1.99 \text{ g}}$$

$$= 8.08 \times 10^{21} \text{ ion/g}$$

مثال (7) ، لأكسيد الماغنيسيوم تركيب يشابه $(NaCl)$ ، والمسافة بين أيونى الماغنيسيوم ، والاكسجين فى الخلية الواحدة (2.10 \AA) ، احسب كثافة أكسيد الماغنيسيوم

الحل ، طول حرف الخلية الواحدة =

$$= 2 \times 2.10 \text{ \AA} = 4.20 \text{ \AA}$$

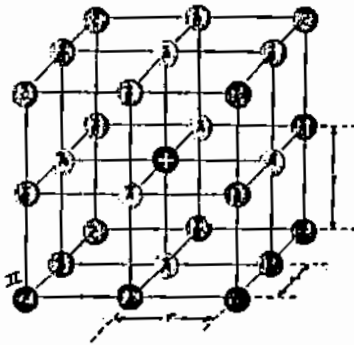
وحيث أنه يوجد (4) وحدات صيغة (formula unit) من أكسيد الماغنيسيوم

(MgO) في الخلية الوحدة

$$\begin{aligned} \therefore \text{Density} &= 4 \frac{\text{formula units}}{\text{unit cell}} \times \frac{1 \text{ mole}}{6.02 \times 10^{23} \text{ (formula units)}} \\ &\times \frac{40.31 \text{ g}}{1 \text{ mole}} \times \frac{1 \text{ unit cell}}{(4.20 \text{ \AA})^3} \times \frac{1 \text{ \AA}^3}{(1 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} \\ &= 3.62 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

lattice energy ، الطاقة الشبكية

يمكن حساب الطاقة الشبكية لمركب أيوني إذا عرف التركيب الهندسي للبلورة ، والمسافات بين الأيونات والبلورات ، ويمكن استنباط تعبير للتعاملات الكهروستاتيكية بين الأيونات ، إذا اعتبرنا شحنات الأيونات كما لو كانت مستقرة كلية عند نقاط في مراكز الأيونات .



شكل (٢١) قطعه من بلورة NaCl

والتعبير الخاص بطاقة الوضع بالنسبة للتعامل (interaction) بين نقاط الشحنات ، أو بعبارة أخرى الطاقة المصاحبة لجلب الشحنات إلى بعضها البعض من مسافة لانتهائية إلى مسافة ما فاصلة قدرها (d) ، يمكن استنباطه من قانون كولوم (Coulomb's law)

$$PE = \frac{q_1 q_2}{d} \quad (1)$$

وإذا كان للشحنتين نفس الإشارة (كلاهما موجب ،

أو كلاهما سالب) فإنهما سوف تتنافران مع

بعضهما البعض وتكون إشارة طاقة الوضع بالموجب ، أي تمتص حرارة أثناء العملية . ومن ناحية أخرى ، إذا كانت إشارتا الشحنتين مختلفتين ، فإنهما سوف تتجاذبان ، وتكون إشارة طاقة الوضع بالسالب ، حيث تنبعث حرارة نتيجة للعملية .

وفي بلورة كلوريد الصوديوم تكون المسافة بين أيوني (Na⁺) ، (Cl⁻) مساوية

(2.8 Å) تقريباً ، وسوف نشير إليها بالحرف (r) وشحنتا أيوني (Na⁺) ، (Cl⁻)

هما (+ e) , (- e) على الترتيب، حيث (e) هي وحدة الشحنة الكهربيه $(4.803 \times 10^{-10} \text{ esu})$. ويتأتى حساب جهد الوضع الكهروستاتيكي لأيون (Na^+) مفرد، بتحديد المساهمات في طاقة الوضع نتيجة للتعاملات مع جميع الأيونات المحيطة في البلورة. وكمثال مبسط للغاية . سوف نعتبر طاقة الوضع لأيون الصوديوم (الدائرة السوداء) كأيون مركزي في مركز جزء من بلورة صغيرة للغاية موضحة بالشكل (٢١) . وهذا الجزء من البلورة عبارة عن مكعب طول حرفه $2r$. ويمكن اعتباره مكونا من (8) مكعبات أصغر ، طول حرف كل منها (r). ويلاحظ أن طول قطر وجه أى من المكعبات الأصغر هو $(r\sqrt{2})$ (المسافة بين الأيون المركزي والأيون I) وأن قطر المكعب (المسافتين الأيون المركزي والأيون II) في أى من المكعبات الأصغر هو $(r\sqrt{3})$. وأقرب جيران من الأيون المركزي هي (6) أيونات مشار إليها بالحرف (A) في الشكل وكل منها على مسافة (r) من الأيون Na^+ . وطاقة الوضع التي تسهم فيها (6) من هذه الأيونات هي :

$$PE = 6 \frac{(+e)(-e)}{r} = -\frac{e^2}{r} \quad (6) \quad (2)$$

والجيران الأقرب التالية لذلك الأيون المركزي (Na^+) هي عبارة عن (12) أيون (Na^+) المشار إليها بالحرف (B) في الشكل . ويقع كل من هذه الأيونات على مسافة $(r\sqrt{2})$ من الأيون المركزي (Na^+) (على طول قطر الوجه من المكعبات الأصغر) . وحيث أن كلا منها له شحنة مماثلة لشحنة الأيون المركزي ، فإنه سوف تحدث طاقة وضع موجبة - أى تنافر . والمساهمة الكلية من هذه المجموعة من الأيونات هي :

$$PE = 12 \frac{(+e)(-e)}{r\sqrt{2}} = -\frac{e^2}{r} \left(-\frac{12}{\sqrt{2}} \right) \dots \quad (3)$$

وتكون أيونات (Cl^-) الثمانية المشار إليها بالحرف (C) موجودة على مسافة $(r\sqrt{3})$ من الأيون المركزي (Na^+) (على طول أقطار المكعب في المكعبات الأصغر) ، ومساهمتها في طاقة الوضع هي :

$$PE = 8 \frac{(+e)(-e)}{r\sqrt{3}} = -\frac{e^2}{r} \left(\frac{8}{\sqrt{3}} \right) \quad (4)$$

وبالاستمرار بهذه الطريقة بالنسبة لبلورة ذات حجم أكثر واقعية ، سوف نجد أنه يوجد (6) أيونات (Na^+) عند مسافة $2r$ ، (24) أيون (Cl^-) عند مسافة ($r\sqrt{5}$) ، (24) أيون (Na^+) على مسافة ($r\sqrt{6}$) وهكذا.... ولكن يمكننا توضيح العملية بجمع التعبيرات (2)، (3)، (4) مادامنا نأخذ بعين الإعتبار أنه سوف يلزم حدود أكبر بكثير للتعامل مع العملية الكاملة . وبذلك فإن

$$PE = - \frac{e^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) \quad (5)$$

ويعرف مجموع الحدود لمجموعة لانهائية بين القوسين بثابت ماديلونج (Madelung constant) ، ويرمز له بالحرف (A) . وبذلك فإنه بالنسبة لأيون مرجع (وهو أيون Na^+ المركزي) يكون :

$$PE = - \frac{e^2}{r} A \quad (6)$$

والتعبير بالنسبة لأيون (Cl^-) مماثل للمعادلة (6)

وبالنسبة لمول من كلوريد الصوديوم الذى يحتوى ايونات قدرها $N(\text{Na}^+)$ ، أيونات قدرها $N(\text{Cl}^-)$ (حيث N - عدد أفوجادرو) فإن الطاقة الكلية الكهروستاتيكية لتكوين (1mole) من (NaCl) هو عبارة عن (N) مرة قدر المعادلة (6) .

$$PE = - \frac{e^2}{r} NA \quad (7)$$

ويلاحظ أن طاقة سوف تنبعث (الإشارة بالسالب) عند تكوين بلورة من الأيونات المكونة . وتعتبر المعادلة (7) تعبيراً عاماً لأى نوع من البلورات التى يحمل فيها كل من الأنيون ، والكاتيون ، وحدة الشحنات . وتنعكس الفروق فى التركيب الهندسى للبلورة على حدود المتواليات المستخدمة فى استنباط ثابت ماديلونج ، وبذلك فإن قيمة الثابت تعتمد على التركيب البلورى . ففى بلورات من نوع NaCl ($A = 1.748$) ، وفى بلورات بلند الخارصين تكون ($A = 1.638$) ، وفى بلورات من نوع CsCl تكون ($A = 1.763$) . وبالنسبة لبلورات مكونة من أيونات لا يحمل كل من نوعيها وحدة الشحنات ، تصيح المعادلة (7) كما يلي :

$$PE = - \frac{(Z_c)(Z_a) e^2}{r} NA \quad (8)$$

حيث Z_c , Z_a - عدد الشحنات الوحدة على الكاتيون ، والانيون على الترتيب ، ولا تشمل هذه الاعداد، نوع الإشارة الخاصة بالشحنة . وقيمة A لتركيب الفلوريت هي 5.039، وقيمه بالنسبة للروتيل ($A = 4.816$) . وقيم الطاقة الشبكية الناتجة باستخدام المعادلتين (7) ، (8) ، تعتبر أعلى بمقدار (10%) . إذ أن الأيونات في البلورات ليست عباره عن شحنات عند نقاط ثابتة في البلورة ، كما أن السحابات الإلكترونية تتعامل فيما بينها ، وأنه يوجد قوى تنافر (حتى بين الأيونات غير متشابهة الإشارة) تنتج عن مثل تلك التعاملات بين إلكترونات. وتشتمل الحسابات الإلكترونية للطاقة الشبكية على تصميمات لتلك التنافرات تعتمد قيمتها على مدى مقاومة البلورة للإنضغاط وكذلك أخذ قوى فان درفال بعين الإعتبار .

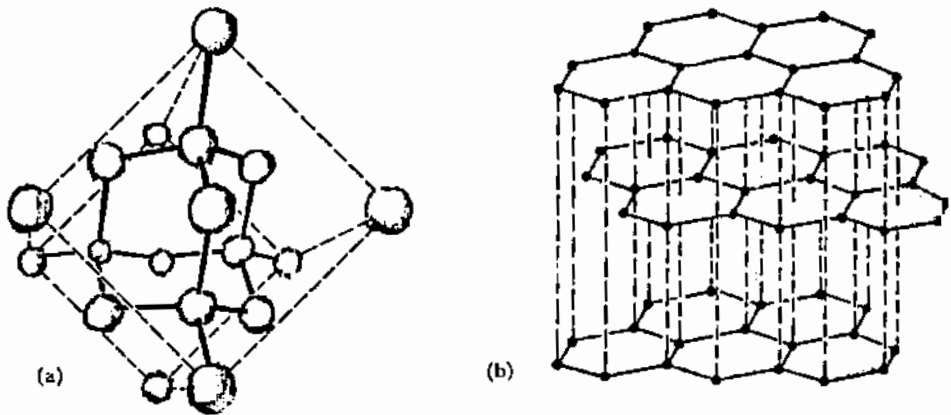
(ج) الأجسام الصلبة الذرية ، والتساهمية

Atomic , and Covalent Solids

ينتمى إلى هذه المجموعة تركيبات بعض الأجسام الصلبة العملاقة (giant) التساهمية أو عديدة الجزيئات (macromolecules) ، وفيها يكون الترابط أساسا تساهميا ، وبالتالي فإنه ترابط موجه . وهناك ثلاثة تركيبات ثلاثية المتجه ، تساهمية نموذجية، توجد في الماس، كربيد السيليكون، نيتريد البورون ، وثاني اكسيد السيليكون .

فبالنسبة لعنصرى المجموعة (IVA) ، وهما الكربون ، والسيليكون ، حيث الترتيب الإلكتروني التكافؤى لهما (s^2p^2) يشتمل على الكترونين غير متزاوجين ، ويمكن أن تتوقع لكل ذرة رابطتين لهما زوجان من الإلكترونات (two electron - pair bonds) كما هو الحال في الجزيئات ثنائية الذرة ($:C = C:$ ، $:Si = Si:$) .

ولكن ، حيث أن جزيء (C_2) لم يتوصل إلى ثمانى الكترونات (octet) حول كل ذرة ، فإنه يكون غنيا بالأوربيتالات ، ولكن يعتره نقص فى الإلكترونات . وتفضل كل ذرة كربون أن تكون روابط ذات أربع أزواج من الإلكترونات ، كما يوضحه الشكلان التأسليان الشائعان وهما الماس والجرافيت (شكل ٢٢)



شكل (٢٢) الكربون المتبلر (a) تركيب الماس ، حيث عدد التناسق = 4 ، وتحاط كل ذرة بأربع ذرات على مسافات متساوية في شكل رباعي الأوجه ، وطول المسافة (C - C) = 1.54 \AA .

(b) تركيب الجرافيت ، وهو التركيب الأكثر ثباتا للكربون . ويحدث الترابط (C - C) القوي داخل الطبقة المسطحة (layer) ، بينما يكون الترابط الأضعف بين الطبقات المسطحة . (C - C) = 1.415 \AA داخل السطح ، 3.35 \AA بين المسطحات ، مما يفسر سهولة انزلاق المسطحات فوق بعضها .

وبالمثل فإن (Si_2) تنقصه الكترونات ، ولا يوجد على هيئة جزيء فردي في السيليكون الصلب . ويمكن القول بأن تركيب السيليكون الصلب مماثل لتركيب الماس . ويحتوى الماس (وهو شكل تأسلى للكربون) على ترتيبات منتظمة ثلاثية المتجهه ، بين ذرات الكربون ذات روابط متجهه ناحية قمم رباعي الأوجه منتظم ، أو بعبارة أخرى تكون كل ذرة كربون مرتبطة عبر تهجين أوربيبتالات (sp^3) ، مع أربع ذرات كربون أخرى ، مرتبة فى شكل رباعي الأوجه . وتكون جميع الكترونات التكافؤ ، لكل ذرة كربون ، متزاوجة فى الأوربيبتالات الرابطة . ويمكن لمستوى التكافؤ لكل ذرة كربون أن يحتوى أقصى عدد من الألكترونات وهو (8) . ولذلك ، فإن الماس صلب للغاية ، يتسامى عند أعلى من (3600°C) نون أن ينصهر ، كما أنه ثابت ، وغير موصل للكهربية . وتعتبر أى قطعة من الصلب الشبكي أنه عبارة عن جزيء عملاق ، تساهمى الرابطة .

ويعتبر كربيد السيليكون $(\text{SiC})_n$ فى مثل صلابة الماس ، وتركيبه ، حيث تحتل ذرات

السيليكون ، والكربون مواقع متبادلة فى الشبكة البلورية .

وتتخذ أحد أشكال نيتريد البورون $(BN)_n$ تركيب الماس وهو أيضا مادة صلبة للغاية، وحيث أن ذرة واحدة من البورون ، وذرة واحدة من النيتروجين يتساويان الكترونيا مع ذرتين من الكربون ، فإن متوسط عدد الالكترونات لكل ذرة هو نفسه مثلما يوجد فى الماس . ويعتبر ثانى اكسيد السيليكون أيضا جزيئاً عملاقاً ثلاثى المتجه . ولأحد أشكال المركب وهو (كريستوباليت) تركيب يشابه تركيب الماس من حيث أن كل ذرة سيليكون تكون محاطة رباعيا بواسطة أربع ذرات اكسجين ، ويرتبط كل من ذرات الاكسجين تلك بذرات سيليكون أخرى ، أى تكون كل ذرة اكسجين متقاسمة بالتساوى بين ذرتي سيليكون طبقا للصيغة (SiO_2) .

وبينما يكون الماس مادة شفافة عديمة اللون ، ذات معامل انكسار كبير ، إلا أن الجرافيت - صلب لين - له لعمان فلزى ، والطبقات المسطحة فيها عبارة عن حلقات سداسية من ذرات الكربون (شكل 22) المرتبطة تساهميا ، كل منها مع ثلاث ذرات أخرى بروابط متكافئة تماما ، معطية زوايا $(C - C - C)$ كل منها يساوى (120°) . أى أن كل ذرة كربون تكون روابط سجما (σ) مع ثلاث ذرات كربون أخرى ، عبر استعمال أوربيتالات (sp^2) المهجنة . وفى هذا التركيب المسطح (planar) تكون روابط (σ) الثلاث لكل ذرة ، موجهة نحو أركان مثلثات متساوية الأضلاع . ويعزى هذا الترابط الى ثلاثة من الكترونات التكافؤ الأربع لكل ذرة (C) ، أما الرابع ، فهو عبارة عن الكترون (p) غير المتورط فى تكوين رابطة (σ) .

وإذا كان لذرتين فقط متجاورتين فى جزيء ، ذلك التركيب الالكترونى ، فإن الكترونات (p) الإضافية ، سوف تتزوج لتكوين رابطة (π) المتمركزة ، وحينئذ تصبح الذرتين مرتبطتين بواسطة رابطة مزبوجة . ومع ذلك فإنه فى الجرافيت يكون لكل ذرة (C) الكترون (p) اضافى ، وبهية الرنين تصورا لإمكانية تكوين رابطة مزبوجة تقليدية فى ثلاثة اتجاهات . وحيث ان كل أوربيتال (p) يتراكب مع أكثر من أوربيتال واحد (p) ، فإنه سوف يتكون نظام ترابط (π) الممتد لى يطوق كل التركيب . والالكترونات فى مثل ذلك النظام (π) الرابط ، لا تكون متمركزة بين ذرتين ، ولكنها تكون حرة التحرك فى كل مكان من السطح ككل . ولذلك يكون الجرافيت موصلا جيدا للكهربية فى اتجاه الطبقات المسطحة المتوازية ، ولكنه يكون ضعيف التوصيل فى اتجاه عمودى على المستويات المسطحة ، والتى يوجد بينها قوى فان

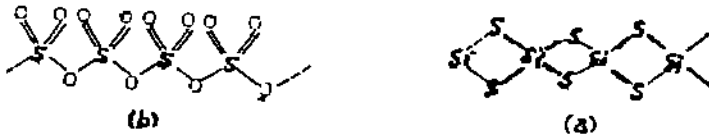
درفال الضعيفة ، والتي تفسر طبيعتها الامورفية .

ويوجد نيتريد البورون فى صورة تشابه تركيب الجرافيت ، ولكن ليس لها لمعان فلزى ، كما أنها تعمل كشب موصل للكهرباء فقط ، ويشتمل تركيبها على روابط تناسقية من النيتروجين الى البورون .

وهناك عدد من الكلوريدات ، البروميديات ، واليوديدات ، وكبريتيدات الفلزات ذات الكهربية الموجبة الأقل ، والتي لها تركيب طبقي . ففي يوديد الكاديوم (CdI_2) ، تكون كل ذرة كاديوم فى طبقة معينة ، محاطة ثمانيا بواسطة ست ذرات من اليود ، ولكل ذرة يود ، ثلاث ذرات كاديوم كآقرب ذرات مجاورة ، ويكون الترابط داخل طبقة معينة وسطا فى خاصيته ، بين ما هو ليس أيونيا بصفة غالبية ، أو تساهميا . كما تكون الطبقات غير مربوطة بإحكام فى مواضعها ، نظرا لأنها مربوطة ببعضها البعض بواسطة قوى فان درفال الضعيفة . وهذه المادة شحمية الملمس .

وهناك بعض التركيبات أحادية المتجه ، والتي تكون فيها الذرات مرتبطة بإحكام لتكون سلاسل منتشرة . وهى أيضا غير مربوطة بإحكام معا ، حيث توجد بين السلاسل قوى فان درفال . وامثلتها ثانى كبريتيد السيليكون (SiS_2) ، وكذلك إحدى صور ثالث أكسيد الكبريت . ويفسر التركيب السلسلى لمثل هذه المركبات تباها على هيئة إبر طويلة زغبية (شكل

(23)



شكل (٢٣) (a) تركيب ثانى اكسيد السيليكون (b) تركيب ثالث اكسيد الكبريت

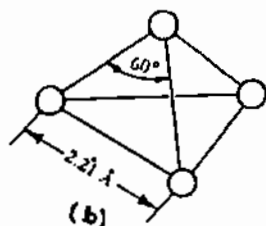
وبينما تكون تركيبات الوحدات الاساسية لبعض المواد الصلبة الجزيئية ، عبارة عن جزيئات تساهمية صغيره ، فإنه فى حالة الغازات الثقيلة فى الحالة الصلبة ، توجد ذرات فريدة ، وترتبط الذرات فى جزيئات مختلفة بواسطة قوى فان درفال . وتتحدد تركيبات البلورات الجزيئية بشكل وحداتها الجزيئية الأساسية . كما أنها تميل إلى أن ترص معا

بأقصى ما يمكن من الفعالية ، نظرا لأن قوى فان درفال أحادية المتجه . وتركيب الحالة الصلبة للغازات النبيلة مكعبى محكم الرص ، حيث عدد التناسق = 12 ، مثل كثير من الفلزات. واليود الصلب تركيب مشابه إلى حد كبير .

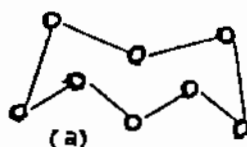
ومن أمثلة المواد العنصرية التى تتبلر لتعطى مواد صلبة جزيئية هى البروم (يتجمد عند -7°C) ، ليبنى تركيبا عبارة عن طبقات من الجزيئات التى رصت بجوار بعضها البعض ، كما ترص الطبقات فوق بعضها البعض .

ولذرات المجموعة (VIA) مثل الأكسجين ، والكبريت (s^2p^2) فراغان هى اغلفة تكافؤ كل ذرة . وبذلك فإنها تكون رابطتين لكل ذرة ، ولكل رابطة زوج الكترونى . وعند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة ، تكون الصورة الأعظم ثباتاً لعنصر الأكسجين هى جزيء ثنائى الذرية ، بينما يوجد الكبريت على هيئة مادة صلبة . ويتكون شكله التآصليان من حلقات (S_8) المنفصلة (شكل ٢٤) . وهناك شكلان تآصليان آخران للكبريت ، أحدهما حلقات (S_6) ، وللآخر سلاسل حلزونية من ذرات (S) .

ولذرات المجموعة (VA) ثلاثة فراغات فى ترتيب الكترونات تكافؤها (s^2p^3) . وبذلك يتوقع لها أن تكون ثلاثة روابط مزبوجة الكترونات لكل ذرة . وأكثر الاشكال ثباتاً بالنسبة لعنصر النيتروجين هى الجزيء ثنائى الذرية ، بينما يوجد الشكل التآصلى للفسفور الابيض على هيئة صلب يحتوى على وحدات منفصلة رباعية الوجة .



(b) يتكون الفسفور الابيض من جزيئات (P_4) المنفصلة.



شكل (٢٤)

(a) الوحدة الجزيئية الحلقية من (8) ذرات كبريت فى كل من الكبريت المعينى ، والمنشورى



(c) الفسفور الأسود (الأكثر ثباتاً) يتكون من

تركيب شبكى لانتهائى.

(٢)

وبينما يكون الفسفور الاسود متعدد الجزيئات فى تركيبه ، إلا أن الشكل التآصلى الفعال وهو الفسفور الابيض ، يحتوى على وحدات (P₄) المنفصلة ، ممسوكة معا بواسطة قوى فان درفال الضعيفة .

والوحدات الجزيئية فى الكبريت عبارة عن حلقة متغصنة (ذات غصون) تحتوى على (8) ذرات كبريت مربوطة معا بواسطة روابط تساهمية مفردة . وتوجد هذه الوحدات الأساسية كما هى فى كل من الصورتين التآصليتين (المعينى ، والمنشورى) .

ودرجات انصهار المواد الصلبة الجزيئية ، منخفضة نظرا لأنه يلزم التقلب فقط على قوى فان درفال ، بخلاف درجات الانصهار العالية جدا لتركيبات أخرى مثل الماس . وتحتوى الحالة السائلة لهذه المركبات على جزيئات بسيطة .

عدد الجزيئات فى الخلية الوحدة

Number of molecules in unit lattice

إذا عرفت أبعاد الخلية الوحدة ، كان من الممكن تحديد عدد الجزيئات التى تشغل الخلية ، وذلك بمعرفة حجمها ، والوزن الجزيئى للمادة ، وكثافتها .

فإذا كانت (M) الوزن الجزيئى للمادة ، (ρ) كثافتها ، فإن حجم الجزيء الواحد

(v_m) يساوى

$$v_m = \frac{M}{\rho N}$$

حيث N - عدد أفوجادرو .

وعلاوة على ذلك ، عندما يكون حجم الخلية (v) ، فإن عدد الجزيئات الموجودة فيها

(n) ، هو

$$n = \frac{v}{v_m} = v \left(\frac{\rho N}{M} \right)$$

ويطبق تلك العلاقة على كلوريد الصوديوم حيث (M = 58.443)

، ρ = 2.165 g cm⁻³ ، (v = a³ = (5.628 × 10⁻⁸) cm³) ، وبالتعويض نجد أن

$$n = \frac{(5.628)^3 \times 10^{-24} \times 2.165 \times 6.023 \times 10^{23}}{58.443}$$

$$= 3.98$$

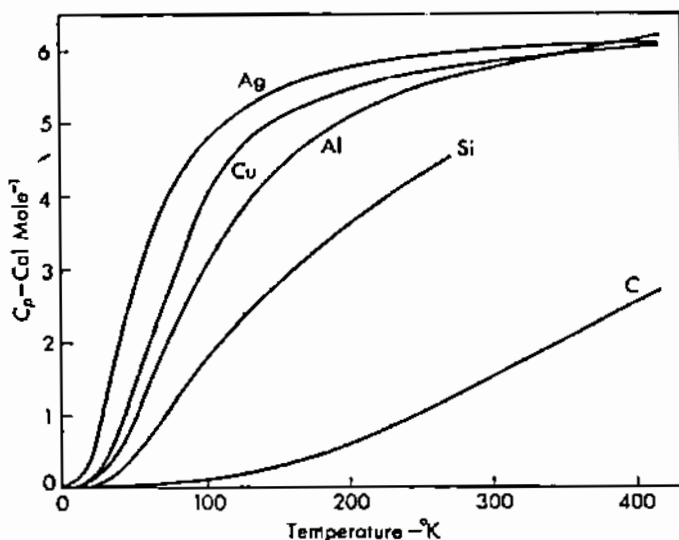
أى أن الخلية الوحدة لكلوريد الصوديوم تحتوى على أربع جزيئات من (NaCl) .

The heat capacity of solids **السعة الحرارية للمواد الصلبة**

لا يمكن للجزيئات (أو الأيونات) فى جسم صلب أن تتجول فى بلورة ، ومن الطبيعى لا يمكنها الدوران . ولكن يمكنها الاهتزاز حول نقاط اتزانها . وبذلك ، فإن الطاقة الحركية فى الجسم الصلب ، تعتبر كلية اهتزازية . وقد اكتشف ديولنج وبييتى (1819) أن السعات الحرارية للعناصر الصلبة ، مقيسة عند درجات الحرارة العادية لها قيمة ثابتة تقريبا ، وتساوى (6.3 cal / deg g atom) .

ولكن يوجد استثناءات لهذه القاعدة ، فبعض العناصر مثل الكربون ، البريليوم ، والبورون ، سعاتها الحرارية أقل من (6.3 cal / deg g atom) . وينص الاستنتاج الضرورى المستنبط من قانون ديولنج ، وبييتى على أن قيمة السعة الحرارية لعنصر ، قد تصل الى نهاية عظمى مقدارها حوالى (6.3 cal / deg g atom) ، ولكن عند درجة حرارة معينة ، تعرف بدرجة الحرارة المميزة لذلك العنصر . وبالنسبة لمعظم العناصر ، تكون درجة الحرارة المميزة (characteristic temperature) ، أقل من درجة حرارة الغرفة ، ولكنها أعلى بكثير فى حالة الكربون ، وعناصر قليلة أخرى .

ويوضح الشكل (٢٥) أن السعات الحرارية عند (0.0K) وكذلك بالنسبة لبعض العناصر مثل (Al) ، (Cu) ، (Ag) تزداد بسرعة بزيادة درجة الحرارة ، مقتربة من القيمة (3R = 5.97 cal mole⁻¹) ، وذلك عند درجة حرارة الغرفة أو قريبا منها . ومن ناحية أخرى يوضح الكربون ، والسيليكون زيادة تدريجية الى حد كبير فى السعة الحرارية بارتفاع درجة الحرارة ، ولا تصل الى قيمة (3R) حتى درجات حرارة أعلى بكثير . وفى الحقيقة ، لا تصل قيمة السعة الحرارية للكربون الى (3R) حتى عند أعلى من (1300 °C)



شكل (٢٥) تغير السعة الحرارية لبعض الاجسام الصلبة بتغير درجة الحرارة .

ويأتى التفهم المقنع لنظرية السعات الحرارية للمواد الصلبة المتبلرة أحادية النرية من ايضاحات أينشتين (Einstein) (1907) التي تنص على أنه يمكن اعتبار الذرات المكونة لبلورة أنها متذبذبات ، تؤدي حركة توافقية بسيطة حول أماكن اتزانها في البلورة . ونسب تردداً للتذبذب (ν) بحيث يكون ثابتاً ، ومميزاً لكل مادة . واقترح أن امتصاص الطاقة بواسطة الجسم المتذبذب لا يحدث متواصلاً ، ولكنه يحدث بصفة غير متواصلة ، متفقاً مع نظرية الكم لبلاك .

ومن المتوقع أن كل درجة حرارة اهتزازية لها متوسط طاقة حركية قدرها $\left(\frac{1}{2} kT\right)$ ، وبذلك يكون متوسط الطاقة الحركية لأشكال الاهتزازات الثلاث المتعامده على بعضها ، بالنسبة لذرة يساوى $\left(\frac{3}{2} kT\right)$. وبالنسبة لجسم مهتز (كما هو الحال بالنسبة لبندول يتذبذب) ، يوجد تبادل بين الطاقة الحركية ، وطاقة الوضع .

فبالنسبة لذرة ، يكون

$$E = E_k + E_p = \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT = 3 kT$$

وبالنسبة لواحد جرام ذرة ، يكون

$$E = 3 NkT$$

$$k = \frac{R}{N} \quad \text{وحيث أن ثابت بولتزمان}$$

$$\therefore E = 3 N \times \frac{R}{N} T = 3 RT$$

$$C_p = C_v = \frac{dE}{dT} = 3 R \approx 6 \text{ cal/deg. mole} \quad \text{وأن}$$

وعلى أساس نظرية الكم فإنه يمكن حساب السعات الحرارية (C_v) لمواد صلبة متبلورة ، تحتوي على عدد أفوجادرو من الجسيمات المفردة ، وذلك من العلاقة التالية :

$$C_v = 3 kN \left(\frac{h\nu}{KT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/KT}}{(e^{h\nu/KT} - 1)^2}$$

حيث N - عدد أفوجادرو ، $\left(k = \frac{R}{N} \right)$ ثابت بولتزمان ، (e) - أساس اللوغاريتم

الطبيعي ، h - ثابت بلانك ، (ν) - تردد الاهتزاز ، $\left(\theta = \frac{h\nu}{k} \right)$ - درجة حرارة أينشتاين.

وقد تحقق ديبياي من أن جسيمات البلورة ، لا تهتز جميعها بنفس التردد . وبالنسبة

لقيم صغيرة من درجات الحرارة ، فإن معادلة ديبياي بالنسبة للسعة الحرارية الذرية تصبح

$$C_v = 464.5 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

وقد وجد أن هذه العلاقة تصلح عند درجات حرارة أدنى من حوالي (25 K) ، في حدود خطأ التجربة. ويمكن بيانياً استقرار القيم الناتجة حتى درجة حرارة (0 K) - وقد وجد أنه كلما اقتربت درجة الحرارة من الصفر المطلق ، فإن السعة الحرارية يجب أن تتجه نحو الصفر ، وذلك يتفق مع الملاحظات التجريبية .

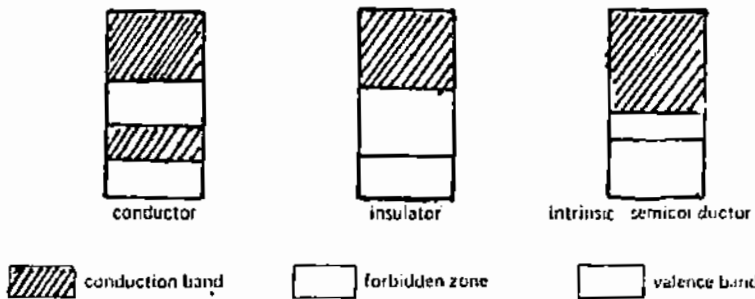
التوصيل في الأجسام الصلبة

١ - الأجسام الصلبة الفلزية Metallic Solids

إن الدرجة العالية لحركة الإلكترونات في البلورات الفلزية ، تفسر توصيلها الجيد للحرارة ، والكهربية . إذ أن الإلكترونات التكافؤ في الفلز ، تمتص الحرارة على هيئة طاقة حرارية ، وتنقلها بسرعة إلى جميع أجزاء الفلز ، نظراً لأن حركتها غير محدودة .

ولكن الأجسام الصلبة التي تكون فيها الإلكترونات متمركزة (localized) ، تنبئ توصيلات حرارية منخفضة ، نظرا لأن التوصيل الحرارى يمكنه أن يحدث فى هذه المواد ، عبر حركة الأيونات ، أو الجزيئات ، وتلك عملية أبطأ بكثير .

ويوضح الشكل (٢٦) مقارنة لمخططات مستويات الطاقة بالنسبة للموصلات (conductors) ، والعوازل (insulators) ، وأشباه الموصلات ذاتية النقص فى التركيب (intrinsic semiconductors) . وفى مخطط فلز مثل (Li) ، نرى أن شريط التكافؤ (من أوربيتالات 2s) ، قد تراكب عليه شريط توصيل فارغ (من أوربيتالات 2p) . وهذان الشريطان معزولان عن شريط التوصيل الأعلى ، والفارغ (والناتج من أوربيتالات الغلاف الثالث فى الذرة) بواسطة منطقة للطاقة محظورة (forbidden energy zone) . ويحدث التوصيل الكهربى عن طريق حركة الإلكترونات داخل شريط التوصيل الأدنى ، أى أنه ليس هناك حاجة لمدادها بالطاقة اللازمة لكى تعبر المنطقة المحظورة ، وتستخدم الشريط الأعلى للتوصيل . ولا يعتمد التوصيل الكهربى لفلز على الإثارة الحرارية للإلكترونات . ومن المحتمل أن يتسبب إرتفاع درجة الحرارة فى زيادة تنذب الأيونات الفلزية فى الشبكة البلورية ، التى بدورها تعوق سريان الكثرونات التوصيل .



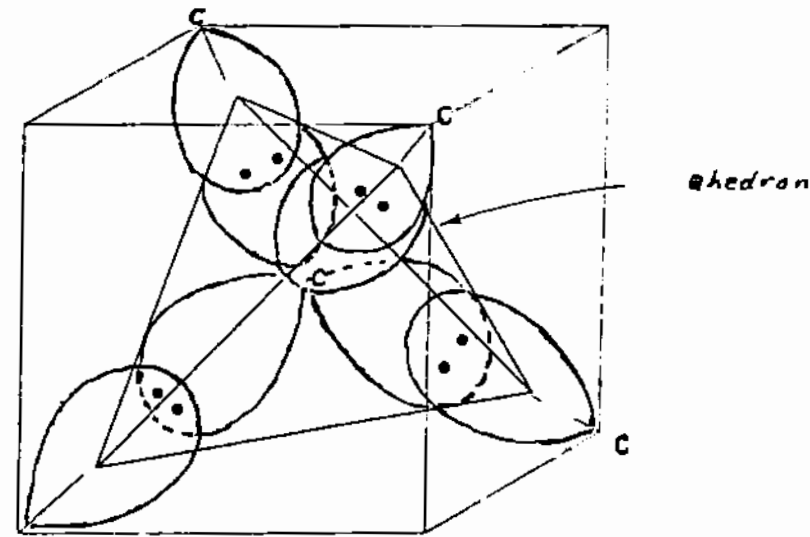
شكل (٢٦) مخططات شرائط مستويات الطاقة لثلاث أنواع من الأجسام الصلبة . ولكن ، يوضح المخطط بالنسبة للمادة العازلة ، شريط تكافؤ ممتلئ تماماً ، يفصله اتساع كبير عن شريط التوصيل ، وذلك بواسطة منطقة للطاقة محظورة . وتكون الحركة الالكترونية ، وبالتالي ، التوصيل الكهربى ممكنين فقط إذا أمد النظام بطاقة ، تعزز انتقال الإلكترونات عبر المنطقة المحظورة والكبيرة نسبياً ، الى شريط التوصيل . ومن الطبيعى أن هذا التعزيز لا يحدث ، وبالتالي يكون توصيل المواد العازلة ضئيلاً للغاية . ويتضح ذلك فى

المواد الصلبة اللافلزية شبكية التركيب .

٢ - المواد الصلبة اللافلزية شبكية التركيب Nonmetallic network solids

تكون المواد اللافلزية شبكية التركيب ، مثل الكربون والسيليكون ، عازلة ، ولا توصل التيار الكهربى. ويعزى ذلك إلى أن الذرات فى تلك المواد الصلبة شبكية التركيب ، عادة ما يكون لها عدد من الكترونات التكافؤ هو على الأقل نفس العدد من أوربيتالات التكافؤ ، وبالتالي فإنها تفضل اعداد تناسق منخفضة . ويمكن أن تكون روابط بسيطة من أزواج الكترونية بين كل ذرة ، وأقرب جيران لها . وبسبب أعداد التناسق المنخفضة ، فإن طاقة الوضع فى كل مكان من البلورة ، لا تكون ثابتة ، وبالأحرى فإنها تنخفض الى حد كبير فى المنطقة بين النويات ، ولا تكون الالكترونات حرة للتحرك فى كل مكان من البلورة ، كما هو الحال بالنسبة للفلزات .

ففى الماس ، مثلا ، يكون لكل ذرة كربون عدد تناسق قدره (4) ، وبهيةء نظام التهجين الأوربيتالى حدوث الترابط ، وذلك بتخصيص (4) أوربيتالات (sp^3) مهجنة ، متمركزة بشكل رباعى الأوجه (شكل ٢٧) . وتكون الكترونات التكافؤ الأربع لكل ذرة (C) ، كافية للمء تلك الأوربيتالات الرابطة .

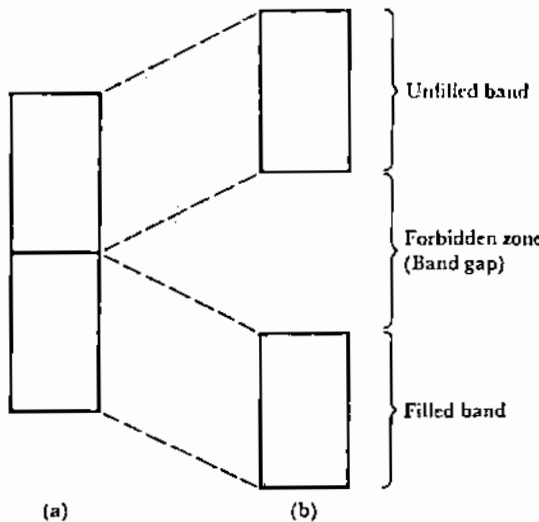


شكل (٢٧) تمثيل تخليطى لتراكب أوربيتالات (sp^3) الاربع لذرة الكربون ،

مع أوربيتالات مماثلة من اربع ذرات كربون فى بلورات الماس .

وبذلك ، فإن جميع الإلكترونات في الماس ، تكون مستقلة في عملية الربط ، دون أن تترك أي الكترون لكي يتحرك بحرية ، ويوصل الكهربائية .

ويمكن اتخاذ الكربون كمثال لتوضيح تأثير عدد التناسق على الشرائط الإلكترونية لجسم صلب. فقد أوضحت الحسابات أن الشرائط الإلكترونية للكربون ، سوف تكون مزاحه عن موضعها الصحيح إذا فرض وتبلر الكربون في تركيب ذي عدد تناسق عالي ، كما هو الحال بالنسبة للفلزات (شكل ٢٨) ونتيجة لذلك سوف يمكن أن يكون الكربون موصلاً للكهربية . لكن وجود عملياً أن للكربون عدد تناسق قدرة (4) . وهذا يؤدي إلى أن تنفلق (split) الأوربيتالات الرابطة الممتدة ، إلى شريط ممتلىء (filled band) ، يرادف الأوربيتالات الرابطة (bonding orbitals) ، وشريط غير ممتلىء (unfilled band) ، يرادف الأوربيتالات ضد الربط (antibonding orbitals) . كما توجد منطقة للطاقة محظورة (forbidden zone) أو فجوة شريطية (band gap) تفضل الشريطين (شكل 28- (b).



شكل (٢٨) تركيبان شريطيان محسوبان للكربون المتبلر . وينبني التركيب (a) على اعتبار أن الكربون يتبلر في تركيب مكعبى مركز الجسم ، تكون فيه كل ذرة كربون محاطة بثمان ذرات كربون أخرى ، وفى هذا التركيب سوف يسلك الكربون كموصل للكهربية . وفى (b) يعتمد التركيب على اعتبار أن الكربون يتبلر في التركيب المعروف للماس ، حيث تكون كل ذرة كربون محاطة بأربع ذرات كربون أخرى . وفى هذا التركيب سوف يسلك الكربون كعازل، وهذا هو الملاحظ عملياً بالنسبة للماس .

ولكى يمكن لعازل أن يقوم بعملية التوصيل ، فإنه يلزم طاقة كافية لإثارة الإلكترونات الموجودة فى الشريط الممتلىء ، لكى تمر عبر الفجوة المحظورة إلى داخل الأوربيتالات الجزئية غير الممتلئة . وتعرف هذه الطاقة ، بطاقة تنشيط عملية التوصيل . وإن مجالات كهربية قوية للغاية ، وأدرجات الحرارة العالية ، فى فقط التى تهيىء طاقة كافية بالنسبة لعدد يمكن ادراكه من الإلكترونات لكى يحدث التوصيل ، وتكون قيمة طاقة التنشيط بالنسبة للفجوة الشريطية (أو الفجوة المحظورة) فى الماس (من قمة الشريط الممتلىء ، أو شريط التكافؤ، إلى قاع الشريط غير الممتلىء ، أو شريط التوصيل) مساوية (5.2 eV) أو (502 kJ mole^{-1}) .

٢ - أشباه الموصلات Semiconductors

توجد بعض المواد العنصرية الصلبة التى تعتبر خواصها وسطا بين المواد الموصلة، والعازلة ، مثل السيليكون والجرمانيوم ، والقصدير الرمادى من نوع α - (gray tin) ، ولجميعها تركيب الماس . ولكن الفجوة المحظورة (أو الشريطية) والموجودة بين الشريطين : الممتلىء ، وغير الممتلىء ، بالنسبة لهذه المواد الصلبة ، تكون أصغر بكثير بالمقارنة بالفجوة الشريطية فى الكربون . فطاقة التنشيط بالنسبة لفجوة السيليكون تساوى (105 kJ mole^{-1}) ، (وسبق أن رأينا أنها بالنسبة للكربون تساوى 502 kJ mole^{-1}) . وهى تساوى (59 kJ mole^{-1}) بالنسبة للجرمانيوم ، وللقصدير الرمادى من النوع α - تساوى (7.5 kJ mole^{-1}) . وتعرف أشباه الفلزات تلك (metalloids) . - السيليكون ، والجرمانيوم بأنها اشباه موصلات .

ويمكن لشبه موصل أن يوصل تياراً ، إذ أمد بطاقة صغيرة نسبياً لإثارة الإلكترونات من شريط التكافؤ الأدنى الممتلىء ، إلى شريط التوصيل الأعلى (شكل ٢٦) . وحيث أن عدد الإلكترونات المثارة يزداد بزيادة درجة الحرارة ، فإن توصيل شبه الموصل ، يزداد بزيادة درجة الحرارة ، وهو سلوك عكس ما يحدث فى الفلزات ، بالضبط .

فالسيليكون ، والجرمانيوم فى حالتيهما النقية يؤديان وظيفة شبه موصل (نتيجة لحركة كل من الفجوات والإلكترونات الحرة الناتجة عن كسر الروابط التساهمية). (Intrinsic semiconductor) ويتبلر كل من هذين العنصرين فى شبكة بلورية من نوع الماس، الذى تكون فيه كل ذرة مرتبطة بأربع ذرات أخرى . وعند درجة حرارة الغرفة ، يكون توصيل أى من السيليكون ، أو الجرمانيوم منخفضاً للغاية ، حيث أن الإلكترونات تكون مثبتة لغرض الربط فى البلورة . ولكن عند درجات حرارة أعلى يبدأ الربط فى الشبكة البلورية فى التحطم ، وتنتقل الإلكترونات التى تصبح قادرة على التحرك فى كل مكان من التركيب مسببة

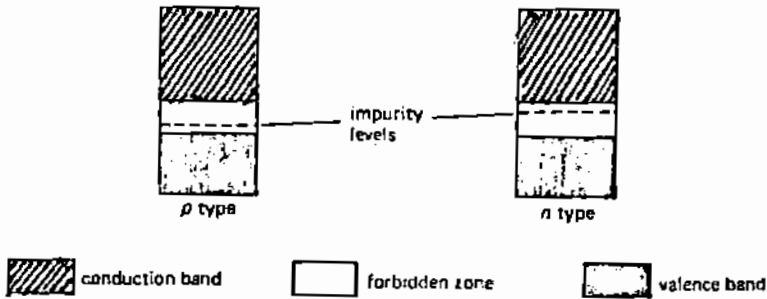
بذلك زيادة فى التوصيل وهذا النوع من شبه الموصل عبارة عن مادة منخفضة التوصيل الكهبرى ، (وهى عبارة عن خاصية وسط بين الموصلات ، والعوازل) . ويزداد توصيلها لدرجة ملحوظة بزيادة درجة الحرارة . وفيه تكون المنطقة المحظورة ضيقة لدرجة تكفى لانتقال الإلكترونات المعززة بالاشارة الحرارية من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل. والفراغات المتروكة نتيجة لازاحة الإلكترونات من شريط التكافؤ ، سوف تسمح للإلكترونات المتبقية فى شريط التكافؤ، لكى تتحرك تحت تأثير مجال كهبرى . ويحدث التوصيل عن طريق حركة الإلكترونات فى شريط التكافؤ، وكذلك فى شريط التوصيل .

ومن ناحية أخرى فإن إضافة آثار قليلة من بعض الشوائب المعينة إلى السيليكون، أو الجرمانيوم ، تؤدي إلى حفز توصيل تلك المواد للكهربية، وينتج ما يعرف باشباه الموصلات المحتوية على شوائب - الشوائب المضافة (impurities) ، ليست من نفس مادة البلورة (extrinsic semiconductors) - فمثلاً إذا أضيف البورون إلى السيليكون النقى بمعدل ذرة واحدة من (B) لكل مليون ذرة من (Si) ، فإن التوصيلية سوف تزداد بمعدل قدره (100000) مرة تقريباً (أى من 4×10^{-6} ohm cm إلى 0.8 ohm cm عند درجة حرارة الغرفة) . والمعروف أن كل ذرة من (Si) لها (4) الكترونات تكافؤ تستقل فى عملية الربط فى الشبكة البلورية ، فى حين أن كل ذرة (B) لها (3) الكترونات تكافؤ فقط ، أى أنه لاتمام الترابط التساهمى ينقصها الكترون ، أو بعبارة أخرى ، يوجد فراغ واحد فى الأوربيتال الرابط . وإن كل ذرة (B) التى تحتل موقع ذرة (Si) ، يمكنها أن تكون ثلاث روابط فقط من الأربع ، اللازمه لتكوين شبكة مثالية . وبذلك ينشأ فراغ الكترونى (أو ثقب) فى التركيب . ومن الممكن حفز الكترونات التكافؤ فى ذرات السيليكون لكى تنتقل إلى تلك الأوربيتالات المحتوية على فراغات فى ذرات البورون ، وبذلك تتم الروابط الأربع الخاصة بذرة البورون ، مسببة بذلك إمكانية تحرك للإلكترونات فى كل مكان فى البلورة . ولكن فى نفس الوقت يكون قد ترك فراغاً فى الموقع الاصلى للإلكترون . وبعبارة أخرى ، فإنه لاتمام ذلك التوصيل فإن الكترونا من ذرة سيليكون مجاورة ، سوف يسقط فى أوربيتال البورون غير مكتمل الملء . ثم يأتى الكترون من ذرة سيليكون ، تبعد عن ذرة (B) بمقدار ذرتين ، لكى يملأ الفراغ الذى تكون حديثاً فى ذرة (Si) الاولى . والنتيجة المحصلة هى تآثر يشابه الشلال ، حيث أن كل ذرة من الذرات الموجودة فى الصنف سوف ينتقل منها الكترون إلى الذرة المجاورة لها . وتتحرك الفراغات (أو الثقوب) فى اتجاه مضاد لاتجاه توصيل الإلكترونات . ويعرف مثل هذا النوع من شبه الموصلات ذات الشوائب من خارج البلورة ، والتى تقوم فيها الثقوب بمساعدة التحرك الإلكتروني، بشبه الموصل من النوع p- (p-type) . وبالرغم من أن الحرف (p) يدل على اشارة موجبة ، إلا أن تلك التسمية تعتبر مضللة . ويفضل علماء الفيزياء تسمية هذا النوع بلغة تحرك الفراغات (أو الثقوب) ، فى اتجاه مضاد لاتجاه توصيل الإلكترونات . ولكن

نظراً لأن البلورة تكونت كلية من ذرات متعادلة ، فإن البلورة تعتبر متعادلة كهربياً . ويعتبر التركيب ناقصاً بالنسبة للإلكترونات فقط ، من وجهة نظر الترابط التساهمي في البلورة ، وأنها لا تحتوي إطلاقاً على زيادة عدد الشحنات الموجبة .

وبالإضافة إلى البورون ، فإن عناصر أخرى في المجموعة (III A) مثل (Al , Ga أو In) يمكن إضافتها بكميات ضئيلة إلى السيليكون ، أو الجرمانيوم ، لتنتج أشباه موصلات من النوع p- . وأن الشوائب التي يعزى تأثيرها إلى قابليتها على استقبال الإلكترونات عن طريق الثقوب التي تنتجها الشبكة البلورية ، تعرف بالشوائب المستقبلة (acceptor impurities) .

ويوضح الشكل (٢٩) مخطط مستوى طاقة الشريط الخاص بشبه موصل من النوع p- . وتكون الفراغات الإلكترونية فيه ناتجة عن مستويات من شوائب بها فراغات أو غير ممتلئة (unfilled) ، أضيفت فوق شريط التكافؤ الممتلىء مباشرة ، وذلك في مخطط كان يميز شبه موصل من النوع ذاتية النقص في التركيب (intrinsic) . وتحدث حركة (أو تعزيز حركة) الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى المستويات غير المشغولة في الشائبة ، نتيجة لإمداد البلورة بطاقة بسيطة نسبياً ، وبذلك يحدث التوصيل .



شكل (٢٩) مخططا مستويات الطاقة لبلورات شبه موصلة بها شوائب (من النوع p- ، والنوع n-) (extrinsic)

ومن ناحية أخرى ، تؤدي إضافة أثار من عناصر المجموعة (VA) . مثل (Si, Sb , As , P) إلى السيليكون أو الجرمانيوم ، إلى ما هو عكس تأثير إضافة البورون إلى السيليكون ، أو الجرمانيوم ، وبالتالي إنتاج نوع آخر من شبه الموصل المحتوي على شوائب

(extrinsic) ، ويعرف بالنوع n- (n type) ، حيث يعنى الحرف (n) اشارة سالبة . وفى هذه الحالة ، يكون لكل ذرة من الشائبة خمس (5) الكترونات تكافؤ ، يكون أحدها زائداً عما يلزم للربط فى البلورة المضيئة . ويمكن للألكترون الزائد أن يتحرك فى كل مكان فى تركيب البلورة ، ويؤدى وظيفة الكترون التوصيل . وتعرف الشوائب من هذا النوع بالشوائب المعطية (donor impurities) نظراً لأنها تمد البلوره بالكترون التوصيل . ويمكن لهذا الإلكترون أن يتحرك بتأثير مجال كهربي . فمثلاً يلزم $(1.05 \text{ kJ mole}^{-1})$ لتحرير الإلكترونات المعطاه ، مما تهىء موصلا من السيليكون المضاف اليه كمية ضئيلة من الفسفور . ويوضح شكل (٢٩) مخطط مستوى الطاقة بالنسبة لشبه موصل من النوع (n) حيث أدخلت مستويات الطاقة الخاصة بالشائبة ، أسفل شريط التوصيل الفارغ مباشرة ، وكانت الشائبة المضافة معطية . وعند التسخين تصبح الالكترونات فى تلك المستويات سهلة الإثارة داخل شريط التوصيل ، وبذلك يحدث التوصيل . ويكون شبه الموصل من النوع n- سالبة فقط من وجهة نظر وجود زيادة من الالكترونات اللازمة لمخطط الربط فى البلورة ، ولكن تكون المادة متعادلة كهربياً . ولاشبه الموصلات استخدامات فى الخلايا الكهروضوئية ، والترانزيستور .

أسئله وتمارين

- ١ - (أ) عرف المصطلحات التالية ، وشرح كل منها .
 البلورة الأيونية الصلبة - المواد الصلبة الجزيئية - التركيب المكعبى محكم الرص - التركيب السداسى محكم الرص - قانون التماثل - رص الذرات فى تركيبات متلاصقة الرص - قانون براج - الرص المكعبى ممرکز الوجه .
- (ب) أحسب طول حرف الخلية الوحده لمادة تتبلر لتكون تركيباً بلورياً من نوع (NaCl) ، إذا كانت كثافة المادة 1.984 g / cm^3 ، ووزنها الجزيئى 74.56 .
 (الإجابة 6.296 \AA)
- ٢ - (أ) وضع أن حجم كل كرة ذات نصف قطر قدره (r) موجودة فى :
 i - رص سداسى محكم الرص يساوى $(4\sqrt{2} r^2)$.
 ii - شبكة مكعبية ممرکزة الوجه محكم الرص يساوى $(4\sqrt{2} r^2)$.
 iii - شبكة مكعبية بسيطه محكم الرص يساوى $(2 r^2)$.

(ب) وضع أن الحجم الذي تشغله كرات متساوية الحجم في تركيب محكم الرص المكعبى

مركز الوجه يساوى (0.47) من حجم الخلية الوحدة .

٢ - (أ) يكون كلوريد السيزيوم بلورة مكعبية يكون فيها كل أيون (Cs^+) محاطاً بثمان أيونات (Cl^-) ، وبالمثل يكون كل أيون (Cl^-) محاطاً بثمان أيونات (Cs^+) . وإذا كانت كثافة كلوريد السيزيوم (3.97 g / cm^3) . إحسب المسافة بين أقرب أيونى (Cl^-) ، وكذلك بين أيونى (Cs^+) ، (Cl^-) . (الإجابة 4.13Å , 3.57Å)

(ب) أشرح ما يلى :

تعدد التشابه البلورى - التآصل - درجة حرارة التحول .

٤ - (أ) صنف كل من المواد الصلبة الأربعة التالية :

(i) كلوريد الروبيديوم (ii) مملغم الاسنان. (70% Hg , 30% Cu)

(iii) التفثالين $C_{10}H_8$ (iv) كربيد التنجستين (WC) .

(الإجابة : (i) أيونى ، (ii) فلزى ، (iii) جزيئى (iv) تساهمى)

(ب) إحسب قيمة عدد أفوجادرو إذا علمت أن المسافة بين مركزى أيونين فى بلورة

(NaCl) هو (2.82 Å) ، وكثافة (NaCl) الصلب فى (2.17 g / cm^3)

٥ - (أ) وضع فى الرص المكعبى مركز الجسم لكرات متماثلة أن قيمة نصف القطر

$(r = \sqrt{3} a/4)$ ، حيث (a) طول حرف المكعب .

(ب) عند انعكاس حزمة من أشعة (x) من بلورة معينه كان الانعكاس من المرتبة الاولى

بزاوية 15° ، أوجد زاوية إلانعكاس من المرتبة الثالثة (الأجابة $56^\circ 15'$) .

٦ - (أ) وضع أنه عند رص كرات متماثلة فى رص مكعبى محكم مركز الوجه أن

$(D = a/\sqrt{2})$ ، حيث D قطر الكرة ، (a) طول حرف المكعب .

(ب) عند ما أستخدمت أشعة (x) ذات $(\lambda = 1.540 \text{ Å})$ حدثت نهايه عظمى

للانعكاس من البلورة عند $(\theta = 22^\circ 25')$ ، أوجد المسافة العمودية بين المستوى العاكس ، والمستوى الأول .

(ج) اكتب نبذه مختصره عن : الشبكة البلورية - الشبكات الفراغية - المجموعة

الفراغية .

٧ - (i) استخدم مخططات مستويات الطاقة في شرح الفرق بين المواد الموصلة ، وأشباه الموصلات ، والعازلة.

(ب) يتبلر (Xe) في شبكة مكعبية ممرزة الوجه . وطول حرف الخلية الوحدة (6.20

A° . أوجد كثافة (Xe) المتبلر .

(ج) أكتب نبذه مختصره عن الكرات المتماثلة والمنتظمة - نظرية الشريط للترابط الفلزى .

٨ - (i) ما هو عدد التناسق لذره فلزية في تركيب مكعبى محكم الرص ؟ وفى تركيب سداسى

محكم الرص ، وفى تركيب مكعبى ممرز الجسـم .

(ب) ما هو الفرق بين الفسفور الأبيض ، والفسفور الأسود .

(ج) اشرح تأثير كميات ضئيلة من البورون أو الفسفور عند اضافتها للسيليكون على خواصه التوصيلية .

(د) إذا كانت المسافة بين أيون K^+ وأيون F^- فى البلورة KF هي ($r = 2.67 A^\circ$)

علماً بأن KF يتبلر فى شبكية مماثلة لشبكية كلوريد الصوديوم (وثابت ماديلونج = 1.75) احسب :

(i) طاقة الوضع الكهروستاتيكية لكل مول من KF المتبلر .

(قيمة $e = 4.86 \times 10^{-10} e.su$ أو $4.80 \times 10^{-10} g^{1/2} cm^{3/2} / sec$, $1 J = 10^7 g cm^2 / sec^2$, $1 cal = 4.18 J$)

(ii) طاقة الشبكة لبلورة KF هي $194 K cal / mol$ - (أو $- 812 kJ / mol$)

قارن نتائجك بتلك القيمة .

(هـ) لماذا يكون البريليوم مادة عازلة إذا لم يتراكم الأوربييتان $2p$, $2s$.

٩ - (i) لماذا يكون الماس مادة عازلة ، ما هى خواص الكربون لوتبلر فى تركيب مكعبى ممرز الجسـم .

(ب) أيهما له أكبر فراغ واقع بين شريط التكافؤ ، وشريط التوصيل : مادة عازله ، مادة

متبلرة ، مادة شبه موصلة .

(ج) عند انعكاس أشعة (X) من مستويات بلورة فيها ($d = 1.80 A^\circ$) ، أمكن

الحصول على أنعكاس من المرتبة الأولى عند زاوية قدرها (22°) - إحسب طول موجة أشعة

(X) المستخدمة (علماً بأن $\sin 22^\circ = 0.375$) .

- 10 - (i) إشرح الفرق بين عملية التبلر . وعملية الانصهار .
(ب) إشرح القوانين الأساسية التي يعتمد عليها علم البلورات .
(ج) أكتب نبذة عن نظرية الشريط للترايب الفلزى .
(د) رص الكرات غير المتماثلة فى البلورة الوحدة .
(هـ) الطاقة الشبكية .
(و) الأجسام الصلبة الذرية والتساهمية .
(ذ) السعة الحرارية للمواد الصلبة .

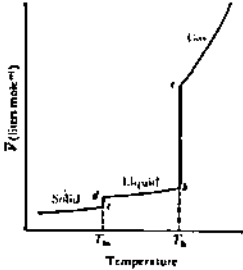
الباب الرابع

The Liquid State الحالة السائلة

عند مناقشة النظرية الحركية للغازات ، اعتبر أن التعامل المتبادل بين الجزيئات المفردة مهملا ، بالمقارنة بطاقتها الحركية الانتقالية . وقد أدى ذلك إلى بعض النتائج المفيدة ، التي فسرت كثيرا من خواص جسم الغاز ككل ، بطريقة مقنعة .

وعند دراسة تأثير زيادة الضغط ، وخفض درجة الحرارة ، وبصفة خاصة ، عند إسالة الغازات ، تطورت معاملة النظرية الحركية للغازات ، عندما أخذ بعين الاعتبار ، الحجم الدقيق للجزيئات ، وتعاملاتها المتبادلة مع بعضها البعض . ومن جهة أخرى ، فقد اعتبرت الحالة الصلبة ، أنها عبارة عن ترتيبات منتظمة من جسيمات ، رصت معا في تركيب بلورى ، وأن الحركة الوحيدة المتاحة للجسيمات فى صلب ، هى الاهتزاز بالنسبة لأماكن ثابتة .

أما الجزيئات فى سائل ، فإنها تكون حرة فى الدوران ، وكذلك الاهتزاز . وبالإضافة إلى ذلك فإنها قادرة على أن تنتقل من نقطة إلى أخرى ، ولو أن هذه الحركة تحدث بطريقة أكثر تحديدا بالمقارنة بالحالة الغازية . وبذلك ، فإن الجزيئات فى سائل ليست مثبتة تماما ، كما هو الحال فى الحالة الصلبة . كما أنها لا تتمتع بأى نوع من الحرية الكاملة للحركة مثل ما هو موجود فى الحالة الغازية . ومن الممكن إعطاء صورة بسيطة عن الحالة السائلة على أساس الدلائل الثلاث التالية :



شكل (١)

مخطط العلاقة بين الحجم المولارى (V) مقابل درجة الحرارة لمادة تنصهر إلى سائل ثم تتبخر إلى غاز ، مع حدوث زيادة فى الحجم عند كل تحول صنفى .

١ - التغيرات فى الحجم التى تصاحب التغيرات فى الطور الصنفية .

تنصهر المواد الصلبة النقية عند درجة حرارة محددة لكل مادة ، وعندما تكون قيمة الزيادة الفجائية فى الحجم حوالى (10 %) (ويعتبر الماء استثناء لهذه القاعدة ، حيث يحدث نقص بسيط فى الحجم بالمقارنة بحجم نفس الكتلة من الثلج) ، وينطوى ذلك بداهة على أن الصلب يحتفظ بترتيبه المنتظم بون تغير حتى لحظة الانصهار . ولكن على أساس تلك بزيادة الطفيفة التى تحدث فى الحجم ،

فإنه يمكن الاقتراح بأن السائل أيضا يحتفظ بدرجة عالية الى حد ما من الانتظام . ويؤيد ذلك حدوث زيادة مفاجئة وكبيرة في الحجم (وعند درجة حرارة محددة أيضا) عندما يغلي السائل (حوالي 100 - 1000 ضعف) وتتكون حالة غازية غير منتظمة إلى حد كبير .

٢ - الانحلال المولاري الكامن للانصهار ، والتبخير .

تعرف كمية الحرارة اللازمة لتحويل واحد مول من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة ، عند نقطة انصهاره ، وعند ضغط واحد جو بالحرارة المولارية الكامنة للانصهار (أو انثالي انصهار) . وبالمثل ، فإن كمية الحرارة اللازمة لتحويل واحد مول من سائل إلى بخار ، عند نقطه غليانه ، وضغط واحد جو ، بالحرارة المولارية للتبخير (او انثالي التبخير) .

ويوضح الجدول التالي بعض قيم هاتين الكميتين ، وكذلك الانتروبي (ΔS°) المصاحب

لهما .

انثالي ، وانتروبي الانصهار ، والتبخير لبعض المواد

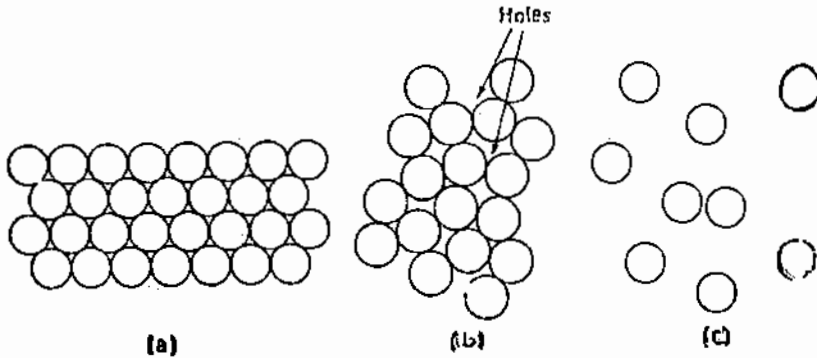
نقطة	التغير في	انثالي	انثالي	الصفة الجزيئية
المادة .	انتروبي التبخير .	التبخير .	الانصهار .	
الغليان .	$\Delta S_{\text{vap}}^\circ$	$\Delta H_{\text{vap}}^\circ$	$\Delta H_{\text{fus}}^\circ$	
$\Delta H_{\text{vap}}^\circ / \Delta S_{\text{vap}}^\circ$ T_b (K)	(e.u mole ⁻¹)	(kJ mole ⁻¹)	(kJ mole ⁻¹)	
626	629.7	97.5	2.3	Hg
372	373.15	118.8	6.02	H ₂ O
348	351.7	121.3	4.60	C ₂ H ₅ OH
352	353.3	96.2	9.83	C ₆ H ₆
337	338.1	110.9	37.4	CH ₃ OH
333	331.9	80.80	30.7	Br ₂

ويتضح من تلك القيم أنه ، لكي يمكن تحويل صلب إلى سائل ، فإنه يلزم كمية من الطاقة اقل بكثير من تلك التي تلزم لتحويل سائل الى غاز . ويبدو من المعقول بداهة ، أن يدل ذلك على أن امتصاص كمية كبيرة من الحرارة ، يكون مصحوبا بحدوث مقدار كبير من

عدم الانتظام. وإذا كان هذا التفسير لتلك القيم صحيحا ، لأصبح لدينا مرة ثانية دليل على أن السوائل تمتلك قدرا يمكن أخذه في الاعتبار بالنسبة للانتظام في ترتيب الجسيمات المكونة له .

٣ - حيود أشعة (x) بواسطة السوائل ،

إن إحدى الخواص المميزة للمادة الصلبة البلورية ، هي قدرتها على أحداث تأثيرات حيود حادة لأشعة (x) . وتدلل حدة الخطوط الناتجة على الألواح الفوتوغرافية ، على ترتيب منظم للذرات ، أو الأيونات في البلورة . ومن ناحية أخرى ، لا تبدى الغازات تأثيرات حيود لأشعة (x) نظراً لأن ترتيبات الذرات ، أو الجزيئات في الغاز عشوائية تماماً . ولكن لوحظ أن السوائل تعطى نماذج حيود باستخدام أشعة (x) تشابه إلى حد كبير تلك التي تنتج بالنسبة لمسحوق مادة صلبة . ولكن مع وجود اختلاف هام جداً ، هو أن خطوط الحيود تكون منتشرة . وحيث أن حدة الخطوط يصحبها اتساع ثابت بين الجسيمات في المواد الصلبة ، إلا أنه اتضح عدم وجود مثل هذا الاتساع الثابت بين جسيمات السائل . ففي لحظة ما قد يوجد جسيमान متلاصقان جدا في السائل كما هو الحال في الصلب ، بينما في لحظة أخرى قد يتحركان بعيدا عن بعضهما إلى مسافة يمكن ادراكها .



شكل (٢) نموذج في متجهين (a) لصلب (b) لسائل (c) لغاز

ويوضح الشكل (٢) نموذجا ثنائي المتجه لسائل ، بالمقارنة بنموذجي الصلب ، والغاز . فبينما نجد في الصلب أن كل جسيم يكون محاطا بستة أخرى في ترتيب

متماثل (في اتجاهين) ، إلا أننا نجد بالنسبة لسائل ، أن كل جسيم يكون محاطاً بعدد أقل من الجيران الأكثر قرباً منه . ويعنى العدد المتغير من الجيران الأقرب ، أنه توجد فجوات (holes) في بعض مناطق السائل ، التي يمكنها أن تتحرك بسرعة في كل مكان من التركيب . وبذلك تظهر في أماكن عشوائية في السائل .

ويمنع وجود تلك الفجوات امكانية حدوث ترتيب متواصل في السوائل الى مسافة بعيدة ، مثل حالة الاجسام الصلبة . ويمكن تفسير ذلك ، بأنه عند نقطة انصهار المواد الصلبة ، المحددة ، تنشأ مثل ذلك النوع من الفجوات ، والتي تعنى نهاية فجائيه للترتيب الموجود على مسافة بعيدة في الاجسام الصلبة .

ويعرف السائل بأنه مائع ، جزئياته حرة في تحركها بالنسبة لبعضها البعض ، بحيث تبقى في حالة انزلاق متلامس . وتعزى الحالة الاستثنائية بالنسبة للماء ، والتي ينقص فيها الحجم المولارى ، عندما ينصهر الثلج بخلاف ما يحدث بالنسبة لمعظم المواد الأخرى ، إلى أن جزيئات H_2O في الثلج تكون متماسكة بالنسبة لبعضها البعض بواسطة ترابطات هيدروجينية على شكل تركيب قفصى مفتوح ، والذي يبدأ في الانهيار عند الانصهار . وبذلك ، فإنه في بادئ الأمر يستمر الحجم المولارى للثلج في التناقص بزيادة درجة الحرارة ، كلما تلاشت زيادة من هيكل الترابط الهيدروجينى المتبقى في الصنف الثلجى . ولكن بعد ذلك سوف يصبح تمدد سائل الماء بتأثير الحرارة هو الغالب . وبذلك ، فإنه عند $(4^\circ C)$ يكون للماء نهاية صغرى للحجم المولارى ، ونهاية عظمى للكثافة ،

وعند الانصهار سوف يزداد كل من انثالپى الانصهار أو حرارة الانصهار

(ΔH_{fus}°) ، وكذلك انتروپى الانصهار (ΔS_{fus}°) . فبالنسبة للثلج عند $(273 K)$ تكون

$$\Delta H_{fus}^\circ = + 6.01 \text{ kJ mole}^{-1} ; \text{ and } \Delta S_{fus}^\circ = + 22.2 \text{ e.u. mole}^{-1}$$

(1 e.u. or entropy unit = 1 J K^{-1}) وتمثل هاتان القيمتان على الترتيب كمية الحرارة ، ومقدار الإنتروپى اللازم . لكسر الترتيب المنتظم في الثلج المتبلر . وتميل الجزيئات إلى حالة ينزلق فيها أحدهما على الآخر .

وبمقارنة تلك القيم ، بالقيم المرادفة لكل من انثالپى ، وانتروپى تبخير سائل ، أى عندما تنزع جزيئات السائل بعيداً عن بعضها البعض لتنشئ الحالة الغازية ، نجد أنه بالنسبة للماء عند $298K$ يكون

$$\Delta H_{vap}^\circ = 44.01 \text{ kJ mole}^{-1} ; \text{ and } \Delta S_{vap}^\circ = + 118.8 \text{ e.u. mole}^{-1}$$

نلاحظ أنه يلزم طاقة أكبر ، وينشأ عدم انتظام (انتروبي) أكبر عند التبخير ، بالمقارنة بالانصهار وإذا اعتبرنا عملية التبخر أنها تفاعل بين مكونتين :



وأنة يمكن حساب قيمة حرارة التبخير لكل مول ، باعتبارها الفرق بين قيمتي الحرارة القياسية لتكوين (H_2O) في الحالتين السائلة ، والغازية ، وذلك عند ضغط جزئي قدره (1 atm) ، ودرجة حرارة . (298 K)

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} &= \Delta H_f^{\circ}(\text{g}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{l}) = -241.83 - (-285.84) \\ &= +44.018 \text{ kJ mole}^{-1} \end{aligned}$$

وبالمثل ، يمكن حساب قيمة انتروبي التبخير (عند 298K) كما يلي

$$\Delta S_{\text{vap}}^{\circ} = \Delta S_f^{\circ}(\text{g}) - \Delta S_f^{\circ}(\text{l}) = 188.72 - 69.94 = 118.78 \text{ e.u mole}^{-1}$$

وبالرغم من أن هذا الرقم (مثله مثل الانتالبي) ليس حساسا جدا لدرجة الحرارة ، إلا أننا سوف نرى فيما بعد أن تأثير الانتروبي على التفاعل الكيميائي ، يعتمد الى حد كبير على درجة الحرارة .

ويوضح الجدول السابق ، أن قيم انتروبي التبخير هي نفسها تقريبا بالنسبة لجميع السوائل ، أو بعبارة أخرى أن عملية فصل عدد من الجزيئات قدره (6.022×10^{23}) كانت ملاصقة لبعضها البعض في الحالة السائلة ، وتحولها الى غاز لا يعتمد نسبيا على طبيعة الجزيئات . ويعرف هذا التعميم بقاعدة تروتن (Trouton's rule) . ولكن يتضح من الجدول كذلك أن سوائل H_2O ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، CH_3OH ، تتميز بقيم انتروبي مولاري للتبخير أعلى بمقدار (10) أو (20 e.u) . وتعزى تلك القيم الأعلى للانتروبي ، إلى أن جزيئات تلك السوائل تكون ممسوكة معا بواسطة تجاذبات قطبية ، وترايبات هيدروجينية .

وتعنى الدرجة الزائدة من انتظام السائل ، أن عدم الانتظام اللازم لانتاج غاز يكون أكبر قليلا . حيث أنه يلزم طاقة أكثر لنزع تلك الجزيئات (التي يوجد بينها تعامل متبادل في الحالة السائلة) بعيدا عن بعضها ، ولذلك تكون حرارة التبخير أعلى قليلا أيضا . أما بالنسبة لحرارة تبخير الزئبق ، العالية ، فإن تفسير ذلك هو أن ذرات الزئبق المفردة ، ثقيلة ، ويصعب جعلها تتحول في الحالة الغازية . ولكن لا يعنى ذلك أن انتروبي

التبخير يكون أكبر مثلما هو الحال في السوائل القطبية الثلاثة .

وعند ضغط منخفض لدرجة كافية، يمكن للصلب أن يتحول مباشرة إلى الحالة الغازية . وتعرف تلك الظاهرة بالتسامي (sublimation) . ويعتبر التسامي مسلكا عاديا لثاني اكسيد الكربون الصلب ، عند ضغط (1 atm) . ولذلك ، يعرف عادة بالثلج الجاف (dry ice) . كما أن الثلج المائي الذي ينصهر عادة إلى سائل يمكنه أن يتسامى . ففي صباح شتاء بارد ، عندما يكون الهواء جافا ، يمكن مشاهدة الثلج المتجمد في وعاء ، أنه يتسامى مباشرة إلى بخار ماء دون أن يمر بمرحلة السائل . وحيث أن الانثاليبي ، والانتروبي دالتين لحالة ، فإن حرارة ، أو انتروبي التسامي يجب أن يكون كل منهما مساويا لمجموع قيمتين (حرارة الانصهار + حرارة التبخير) ، أو (انتروبي الانصهار + انتروبي التبخير) عند نفس درجة الحرارة .

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} = \Delta H_{\text{fus}}^{\circ} + \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = 6.01 + 44.01 = 50.02 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sub}}^{\circ} = \Delta S_{\text{fus}}^{\circ} + \Delta S_{\text{vap}}^{\circ} = 22.2 + 118.8 = 141.1 \text{ e.u. mole}^{-1}$$

وذلك باعتبار أن ΔH ، ΔS ، لا يتغيران بتغير درجة الحرارة من 273 K ، إلى

298 K

الطاقة الحرة للتبخير ، والضغط البخاري

يمكن تعيين الطاقة الحرة للتبخير من العلاقة التالية :

$$\Delta G_{\text{vap}}^{\circ} = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} + T\Delta S_{\text{vap}}^{\circ} \quad (\text{at constant } T) \quad (1)$$

ويعكس قيمتي $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ ، $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$ ، اللتين يمكن اعتبارهما لا يتغيران بتغير درجة الحرارة ، فإن ΔG° ، حساسة جدا لدرجة الحرارة ، وذلك لأن (T) موجودة بوضوح في المعادلة (١) . وإذا اخذنا في الإعتبار (لأغراض توضيحية) أن قيم الانثاليبي ، والانتروبي تكون ثابتة ، فإنه يمكن تمثيل (ΔH) ، (ΔS) ، (ΔG) بالنسبة للماء في الشكل (٣) .

فعند درجات حرارة عالية ، تكون ($\Delta H^{\circ} > T\Delta S^{\circ}$) ، وتكون اشارة الطاقة الحرة للتبخير سالبة ، وبذلك تكون عملية تبخير الماء ، عند ضغط جزئي قدره (1 atm) ، تلقائية ثيرموديناميكيا .

وعند درجات حرارة منخفضة تكون ($\Delta H^{\circ} > T\Delta S^{\circ}$) ، وبالتالي تكون اشارة (ΔG°) بالموجب ، وتصبح العملية التلقائية هي التكثيف .

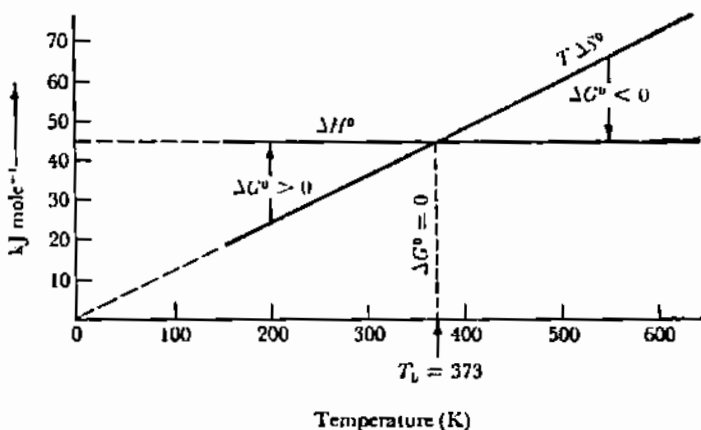
وعند درجة حرارة ما فيما بين الحالتين السابقتين ، سوف يلغى تأثير الانتالبي ، والانتروبي كل منهما الآخر بالضبط ، وتصبح ($\Delta G^\circ = 0.0$) ، ويكون الماء السائل فى حالة اتزان ديناميكى مع بخار الماء ، عند ضغط جزئى قدره (1atm) . وتعرف درجة الحرارة تلك ، بدرجة الغليان العادية (T_b) (أو درجة غليان مستوى سطح البحر) ، وهى تساوى (100°C) أو (273.15 K) بالنسبة للماء .

وعند ارتفاعات عاليه (أى عند ضغوط جوية أقل من 1atm) ، سوف يغلَى الماء عند درجات حرارة أقل من (100°C) .

وحيث أن ΔG يجب أن تساوى الصفر عند نقطة الغليان ، حيث يكون السائل ، والغاز ، فى حالة اتزان فإن ($\Delta H = T\Delta S$) . ومن حيث المبدأ فإنه يمكن تعيين (T_b) من العلاقة التالية :

$$T_b = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{\Delta S_{\text{vap}}^\circ} \quad (2)$$

والعلاقة (2) صحيحة بالضبط فقط بالنسبة لقيم الانتالبي ، والانتروبي عند نقطة الغليان . وبالرغم من أن تلك القيم غير متاحة بسهولة عند تلك الظروف ، إلا أنه حيث أن أيا من (H) أو (S) لا يعتبر حساسا جدا للتغير فى درجة الحرارة ، فإنه يمكننا الحصول على قيم تقريبية لنقاط الغليان ، من قيم $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ ، $\Delta S_{\text{vap}}^\circ$ المتاحة عند 298 K .
وعند درجات حرارة أدنى من نقطة الغليان ، لا يكون الماء السائل فى حالة اتزان مع بخار الماء ، عند ضغط قدره (1 atm) ولكن لا يعنى ذلك أن بخار الماء (أو بخار أى سائل آخر) لا يمكنه أن يتواجد عند درجات حرارة أدنى من نقطة الغليان . ولكن الذى يحدث هو أن خفض درجة الحرارة يعزز التكثيف ، وينشأ اتزان جديد يكون فيه البخار عند ضغط أقل .



شكل (٣) تأثير اسهامات الانثالبي (ΔH°) ، والانثروبي في قيمة ($T\Delta S^\circ$) على قيمة التغير في الطاقة الحرة ، لتبخير سائل الماء . فعند أقل من (373 K) يكون الانثالبي سائدا ، وتكون الحالة السائلة هي الشكل الثابت تيرموديناميكيًا ، بالنسبة للبخار عند ضغط جزئي قدره (1atm) . وعند أعلى من (373 K) يسود الانثروبي عند ضغط (1atm) ويصبح البخار هو الشكل الثابت تيرموديناميكيًا . وعند نقطة الغليان (373 K) تكون ($\Delta G^\circ = 0.0$) ، ويصبح السائل ، والبخار في حالة اتزان معا .

وإذا نظرنا لعملية التبخير أنها تفاعل كيميائي ، يكون لدينا التعبير التالي بالنسبة للطاقة الحرة :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{(g)}}{a_{(l)}} \quad (3)$$

وحيث أن الحالة القياسية للسائل هي مجرد السائل النقي نفسه ($a_{(l)} = 1$) ، فإنه بالتالي يكون ($a_{(g)}$) رقما ليس له وحدة ، ويساوي عدديا الضغط الجزئي لبخار الماء فوق السائل . ويستعمل عادة الرمز $P_{(g)}$ بالنسبة للضغط الجزئي ، بدلا من $a_{(g)}$ ، وبذلك يكون

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_{(g)} \quad (4)$$

ويعرف الضغط الجزئي لبخار متزن مع سائل ، عند درجة حرارة محددة ، بضغط البخار المتزن (equilibrium vapour pressure) (P_r) . وحيث أن ($\Delta G^\circ = 0.0$) عند الاتزان ، فإن المعادلة (4) تصبح كما يلي :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln P_v \quad , \text{ or} \quad P_v = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (5)$$

ومن تعريف درجة الحرارة العادية ، تكون ($P_v = 1 \text{ atm}$) للماء ، عند (298 K) .
ويوضح المثال التالي كيفية تعيين قيمة (P_v) عند درجة حرارة الفرقة (298 K) .

مثال (٩) احسب قيمة $\Delta G_{\text{vap}}^\circ$ ، والضغط البخارى للماء عند (298 K) علماً بأن

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ = 44.010 \text{ KJ mole}^{-1} \quad , \quad \Delta S^\circ = .118.8 \text{ e.u. mole}^{-1}$$

الحل ،

$$\Delta G_{\text{vap}}^\circ = + 44.010 - 298 (+ 118.8) = 8602 \text{ J mole}^{-1}$$

وقيمة الضغط البخارى عند الاتزان عند (298 K)

$$P_v = e^{-8600 / 8.314 \times 298} = e^{-3.47} = 10^{-3.47 / 2.302} = 0.0311 \text{ atm}$$

ولكى يمكن حساب قيمة (P_v) عند درجة حرارة أخرى يلزم معرفة كيف تتغير قيمة (ΔG°) بتغير درجة الحرارة واستعمال معادلة جيبس هيلمهولتز .

وبطريقة أخرى يمكن رسم علاقة بيانية بين قيم الضغط البخارى للبخار المتزن مع السائل ، كنوال لدرجات الحرارة (باعتبار أن انثالبي ، وانتروبى التبخير لا يعتمدان على درجة الحرارة) ، واعتبار أن درجة الغليان ، هي تلك الدرجة التى يكون عندها (P_v) مساوية للضغط الخارجى .

وعند درجات حرارة أدنى من (T_b) ، يمكن للجزيئات أن تتبخر من على سطح السائل ، وإذا تكونت أية فقائيع غازيه داخل السائل ، فإنها سوف تنفلق بتأثير الضغط الخارجى على قمة (سطح) السائل .

ولكن عند (T_b) ، فإن الضغط داخل تلك الفقائيع سوف يصبح فى مثل كبر الوسط المحيط ، وأن الفقائيع الغازية التى تبدأ فى التكون فى داخل السائل ، سوف ترتفع الى السطح ، فى حركة تقليبيه . وتلك هى حالة الغليان .

الضغط البخارى للسوائل The vapour Pressure of liquids

إذا وضع سائل فى إناء مفتوح ، فإنه سوف يتبخر لكى ينشئ ضغطا بخاريا فوق السائل . ويعتمد الضغط الناشئ على طبيعة السائل ، ويكون ثابتا عند حالة الاتزان التى تحدث عند درجة الحرارة المعطاه ويعرف هذا الضغط البخارى الثابت بضغط البخار المشبع للسائل عند درجة الحرارة المعنية . ومادام هذا الضغط البخارى باقيا دون تغيير ، فإن السائل سوف لا يبدئ قابلية تالية لكى يتبخر . وعند أى ضغط بخارى خارجى أقل فإن السائل يتبخر فى الصنف الغازى ، وعند أى ضغط بخارى خارجى أعلى سوف يميل السائل لكى يتكثف حتى يتهيأ حالة إتزان .

ومن المعلوم أن تبخر السائل عملية ماصة للحرارة . وبالنسبة لأى سائل عند درجة حرارة معطاه ، فإن كمية الحرارة اللازمة لكل كتلة معينة من سائل ، هى عبارة عن كمية محددة ، تعرف بحرارة التبخير للسائل . وهى عبارة عن الفرق بين انتالبي الحالة البخارية (H_v) ، وانتالبي الحالة السائلة (H_l) ، وتكون (ΔH_v) هى حرارة التبخير ، أى أن

$$(\Delta H_v = H_v - H_l)$$

وبالنسبة لعملية التبخير تكون (ΔH_v) دائما موجبة الإشارة ، وهى تساوى عدديا كمية الحرارة المنطلقة اثناء عملية التكثيف ، والتي تكون اشارة (ΔH_v) لها دائما سالبة . وكما هو متوقع من تعريف (ΔH) ، فإن ΔH_v تمثل الفرق فى الطاقة الداخلية للبخار ، والسائل ، أى ($\Delta E_v = E_v - E_l$) بالإضافة الى الشغل المتضمن فى التمدد من سائل الى بخار ، أى أن

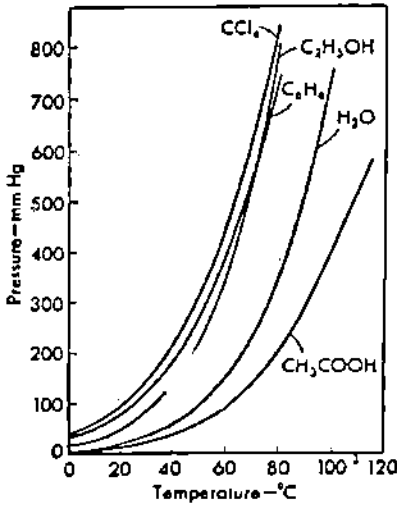
$$\Delta H_v = \Delta E_v + P\Delta V_v$$

حيث P - الضغط البخارى ،

$$\Delta V_v = V_v - V_l$$

وبالرغم من أن الضغط البخارى لسائل ، عند درجة حرارة معطاه يكون ثابتا ، إلا أنه يزداد ، بصفة متواصلة بزيادة درجة الحرارة ، حتى الوصول الى النقطة الحرجة للسائل . وفوق درجة الحرارة الحرجة ، سوف لا يكون هناك وجود للحالة السائلة . ولا يعتبر مفهوم ضغط البخار المشبع حينئذ قائما .

وبلغة النظرية الحركية ، فإنه يمكن بسهولة تفهم الزيادة التى تحدث فى الضغط البخارى بزيادة درجة الحرارة . إذ أنه بزيادة درجة الحرارة ، فإن نسبيا أعلى من الجزيئات



سوف تمتلك طاقة كافية لكي تهرب من السائل ، وتبعاً لذلك سوف يصبح هناك ضرورة لضغط أعلى لكي يهيبء اتزاناً بين البخار ، والسائل .

وفوق درجة الحرارة الحرجة ، فإن قابلية الجزيئات للهرب ، سوف تصبح كبيرة ، لدرجة لا يكفي معها أى ضغط مؤثر ، لكي يبقى على أى منها فى الحالة السائلة . وتواصل الكتلة الكلية بقاءها فى الحالة الغازية .

ويوضح الشكل (٤) كيفية تغير الضغط

البخارى لبعض السوائل بتغير درجات الحرارة . فعند درجات حرارة منخفضه يزداد الضغط البخارى ببطء ،

ثم بعد ذلك بسرعة كبيرة الى حد بعيد ، كما يوضحه الارتفاع الحاد للمنحنيات .

وقد أمكن فى الجزء الخاص بالديناميكا الحرارية ، التعبير عن التغير فى الضغط

البخارى بتغير درجة الحرارة ، رياضياً ، باستخدام معادلة كلاوزيوس كلايبيرون .

$$d(\ln P) / dT = \Delta H / RT^2 \quad (6)$$

وبتكامل العلاقة (6) بين حدين ، باعتبار أن ΔH لا تعتمد على درجة الحرارة

$$\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P) = (\Delta H / R) \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT$$

$$\therefore \ln (P_2 / P_1) = (\Delta H / R) (1 / T_1 - 1 / T_2) \quad (7)$$

حيث ΔH حرارة التبخير المولارية .

ويمكن الاستفادة من العلاقة (7) فى تحديد قيمة الحرارة الكامنة (latent heat)

وفى الحقيقة ، فإن معظم قيم حرارة التبخير ، نتجت من قياس الضغوط البخارية عند

درجات حرارة متتالية وإيجاد قيم ΔH إما بيانياً ، أو حسابياً .

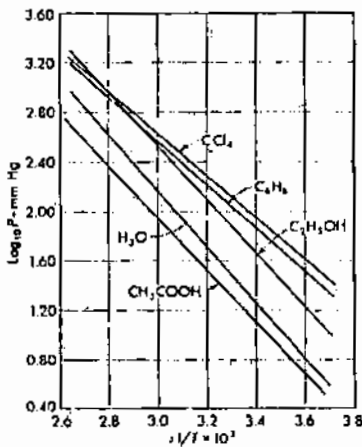
وتعتمد الطريقة البيانية على تكامل العلاقة (6) ، وتحولها الى اللوغاريتم العادى :

$$\lg P = \frac{-\Delta H}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{C}{2.303} \quad (8)$$

حيث C - ثابت التكامل ، ويرسم علاقة بيانية بين $\log P$ مقابل مقلوب درجة الحرارة (كلفن) على المحور السيني ، سوف نحصل على خط مستقيم ميله $-\Delta H / 2.303 R = (\text{slope})$ ، ومنها تكون

$$\Delta H = - 2.303 R \times \text{slope}$$

وإن نقطة التقاطع على محور (y) = (C) . ويتضح مثل هذا المخطط بالشكل (٥)



شكل (٥) تخطيط العلاقة بين $\log_{10} P$ مقابل $(\frac{1}{T})$ لعديد من السوائل

مثال (٣) المعلوم أن الزئبق من المواد

السامة ، سواء دخل الجسم عن طريق الفم ، أو الرئتين . إذ أنه يسبب تحطيمًا لا إنعكاسيًا للكليتين . وإن مقدارًا قدره 0.1mg في المتر المكعب من الهواء ، يعتبر بداية لحدوث الضرر الناتج عنه . ولنفترض أن كمية من الزئبق قد سكبت على الأرض ، وتداخلت في شقوق الغرفة كميته منه . وبعد تنظيف الغرفة تبقى منه جزء لا يمكن التخلص منه فيها ، وهذا الجزء غير المتاح يشكل 10% من ضغط البخار المتزن في هواء الغرفة . وضح أنه عند درجة حرارة الغرفة (25 °C) تعتبر كمية البخار الناتجة من

الزئبق غير المتاح في الغرفة ، قد تجاوزت ذلك الحد المسموح به (أم لا) ، علما بأن نقطة غليان الزئبق 357 °C ، وأن القيمة المتوسطة لانتالبي التبخير $14.56 \text{ k cal mol}^{-1}$.

الحل ، بالتعويض في العلاقة (7) ، يمكن تحديد الضغط البخاري للزئبق عند

(25 °C)

$$2.303 \lg \left(\frac{760 \text{ mm}}{P_1} \right) = \frac{14560.0 \text{ cal}}{1.99 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{630} \right)$$

$$\lg 760 - \lg P_1 = \frac{14560}{2.303 \times 1.99} (33.56 - 15.87) \times 10^{-4}$$

$$\lg P_1 = 2.881 - (3180) (17.69 \times 10^{-4})$$

$$\lg P_1 = -2.744 = -3 + 0.256$$

$$P_1 = \text{antilog} (-3 + 0.256) = 0.00181 \text{ mm at equilibrium.}$$

ومن معادلة الغاز المثالى $PV = (w / M) RT$ ، يمكننا حساب كتلة الزئبق فى متر

مكعب من الهواء المشبع بهذا البخار احادى الذرية .

$$w = \frac{MPV}{RT} = \frac{(201 \text{ g mol}^{-1}) (0.00180 \text{ mm}) (1000 \text{ l m}^{-3})}{(760 \text{ mm at m}^{-1}) (0.0821 \text{ l. at m deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ deg})}$$

$$w = 0.0195 \text{ g} = 19.5 \text{ mg m}^{-3} \text{ at equilibrium.}$$

ونتيجة لتهوية الحجرة . فإن الزئبق فى الأجزاء غير المتاحة فى الغرفة يشكل ١٠٪ فقط من الضغط البخارى المتزن فى الغرفة ، ولا زالت تلك الكمية الناتجة منه وهى غير المتاحة وقدرها 1.95 mg m^{-3} أكثر بمقدار 20% مرة مما يمكن احتماله .

مثال (٣) إذا كان ميل منحنى العلاقة بين $(\log_{10} P)$ مقابل $\left(\frac{1}{T}\right)$ هو

(slope = - 1149) بالنسبة لكوريد الميثيل ، وذلك بين درجتى $(- 47^\circ \text{C})$ ، $(- 10^\circ \text{C})$ ،

احسب حرارة تبخير السائل بالسعر / جرام .

$$\Delta H_{\text{vap}} = -2.303 \times 1.987 \times (-1149) \quad \text{، الحل}$$

$$= 5258 \text{ cal/mole}$$

وحيث أن الوزن الجزيئى لكوريد الميثيل

50.5 = \therefore حرارة التبخير لكل جرام من السائل ، تساوى

$$= \frac{5258}{50.5} = 104.1 \text{ cal}$$

مثال (٤) إذا كان الضغط البخارى للايثانول عند (40°C) هو (135.5 mm Hg)

عند (70°C) ، يساوى (524.5 mm Hg) احسب الحرارة المولارية للتبخير ، وكذلك الضغط

البخارى للايثانول عند (50 °C) .
الحل : حيث أن

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$R = 1.987 \text{ cal} \quad , \quad P_1 = 135.5 \text{ mm Hg} \quad \text{حيث}$$

$$T_2 = 273 + 70 = 343 \text{ K} \quad , \quad T_1 = 273 + 40 = 313 \text{ K}$$

وبالتعويض بهذه القيم :

$$\log \frac{542.5}{135.5} = \frac{\Delta H_v}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{343 - 313}{343 \times 313} \right)$$

∴ الحرارة المولارية لتبخير الايثانول هي

$$\Delta H_v = 9877 \text{ cal}$$

ولحساب الضغط البخارى للايثانول عند 50 °C ، نعوض في نفس المعادلة :

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\Delta H_v = 9877 \text{ cal} \quad , \quad P_2 = 542.5 \text{ mm Hg} \quad , \quad T_2 = 343 \text{ K} \quad ,$$

$$R = 1.987 \text{ cal}$$

$$\therefore \log \frac{542.5}{P_1} = \frac{9877}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{343 - 323}{343 \times 323} \right)$$

∴ الضغط البخارى للايثانول عند (50 °C) هو

$$P_1 = 221.2 \text{ mm Hg} .$$

The boiling point of liquids **نقطة الغليان للسوائل**

نقطة الغليان العادية لسائل ، هي درجة الحرارة التي يكون عندها الضغط البخارى

للسائل مساويا (760 mm Hg) أو (1 atm) . ولكن يمكن لسائل أن يغلى عند أى درجة حرارة ، تقع بين نقطة تجمده ، ودرجة حرارته الحرجة ، وذلك مجرد زيادة الضغط الخارجى

الواقع على السائل ، أو انقاصه ، وبذلك ، فإنه يمكن الإعلان بصفة عامة أن نقطة غليان سائل ، هي درجة الحرارة التي يكون عندها الضغط البخارى للسائل ، مساويا للضغط الخارجى المؤثر على سطح السائل . وتتميز حالة الغليان بتكوين فقائيع من البخار داخل السائل ، والتي ترتفع إلى أعلى ، وتهرب فى الصنف البخارى .
وفيما يلى بعض العلاقات الهامة بالنسبة لنقطة الغليان

(i) نقطة غليان سائل (T_b) عند ضغط (1atm) تساوى حوالى $\frac{2}{3}$ من درجة

الحرارة الحرجة للسائل ، أى أن

$$T_b = \frac{2}{3} T_c \quad ; \text{ or } \quad T_b = 0.667 T_c$$

ويعبر عن (T_b) ، (T_c) بالدرجات المطلقة (K) .

(ب) النسبة بين الحرارة المولارية لتبخير سائل بالسعر الى نقطة غليانه العادية (T_b) على تبريح كلفن ، تساوى مقدارا ثابتا تقريبا ، لجميع السوائل . (ويمكن أيضا القول بأن انتروپى التبخير ، لجميع السوائل ، يساوى مقدارا ثابتا ، عند نقطة غليانها العادية)

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = \text{constant} \approx 21 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

حيث تعرف الكمية $\frac{\Delta H_v}{T_b}$ بانتروپى التبخير (entropy of vaporization) وتعرف هذه العلاقة بقاعدة تروتن (Trouton's Rule) والتي سبق ذكرها . وتعتبر هذه القاعدة تقريبية ، حيث تكون تلك القيمة أقل فى حالة الهيدروجين ، والاحماض ، وتكون اعلى بالنسبة للماء ، الكحولات ، وبعض الفلزات . ولكن هناك بعض السوائل القليلة التي تطيعها ، وليس لهذه القاعدة اثبات نظرى .

(ج) يمكن حساب التغير فى نقطة الغليان نتيجة لحدوث تغير فى الضغط الخارجى ، وذلك باستخدام معادلة كلاوزيوس - كلايبيرون . فإذا كانت (ΔH_v) معلومة للسائل أو يمكن حسابها باستخدام قاعدة تروتن () ، وكانت درجة الغليان (T_1) معلومة عند ضغط (P_1) ، فإنه يمكن حساب نقطة الغليان (T_2) عند ضغط آخر (P_2) ، باستخدام العلاقة (9) .

مثال (٥) ، إذا كانت نقطة غليان البنزين هي (353.3K) ، وباعتبار انطباق قاعدة تروتن ، احسب نقطه غليان السائل عند ضغط قدره (25 mm Hg) **الحل** ، طبقا لقاعدة تروتن ، فإن

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = 21$$

$$T_b = 353.3 \text{ K} \text{ - حيث}$$

$$\therefore \Delta H_v = 353.3 \times 21 = 7419.3 \text{ Cal. mole}^{-1}$$

ولتحديد نقطة غليان البنزين عند ضغط قدره (25 mm Hg) تستخدم العلاقة

التالية :

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

حيث

$$T_2 = 353.3 \text{ K} \quad , \quad P_1 = 25 \text{ mmHg} \quad , \quad P_2 = 760 \text{ mmHg}$$

$$\Delta H_v = 7419.3 \text{ cal / mole} \quad , \quad R = 1.987 \text{ cal}$$

$$\therefore \log \frac{760}{25} = \frac{7419.3}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{353.3 - T_1}{T_1 \times 353.3} \right)$$

$$\therefore T_1 = 267.1 \text{ K} = -6 \text{ }^\circ\text{C}$$

ضغط التسامي للاجسام الصلبة Sublimation Pressure of Solids

تبدى كثير من الاجسام الصلبة ضغطا بخاريا يمكن إدراكه ، وقياسه . ويعرف الضغط البخارى المتزن لجسم صلب ، بضغط التسامى ، وهو يماثل تماما الضغط البخارى المشيع لسائل . وبالنسبة لى جسم صلب ، تحت الدراسة ، يكون ضغطه البخارى ثابتا ، عند أى درجة حرارة معطاه . ويصحب عملية التسامى تلك ، امتصاص حرارة ، تعرف بحرارة التسامى (ΔH_s) (Heat of sublimation) ، وكذلك تغير فى الحجم ($\Delta V_s = V_g - V_s$) ، حيث V_s - الحجم المولارى للصلب .

وإذا اعتبرنا أن (V_s) صغيرة لدرجة يمكن إهمالها ، بالمقارنة بالمقدار (V_g) ، وأن البخار يسلك كغاز مثالي ، فإنه يمكن دراسة التغير في ضغط التسامي أيضا ، بتغير درجة الحرارة ، باستخدام معادلة كلاوزيوس - كلايبيرون ، حيث درجة حرارة التسامي هي (T) ، والتغير الحراري هو (ΔH_s) .

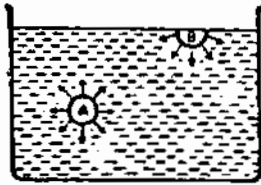
ومن الجدير بالذكر ، أنه عند درجة حرارة معطاء ، يكون تسامي الجسم الصلب مكافئا لعمليتي انصهار الصلب ، وتبخير السائل الناتج . وحيث أن ΔH للعملية لا تعتمد على المسار ، فإنه عند درجة حرارة معطاء يكون :

$$\Delta H_s = \Delta H_f + \Delta H_v$$

وإذا عرفت اشتتان من تلك المقادير ، فإنه يمكن حساب المقدار الثالث .

التوتر السطحي Surface Tension

يعتبر التوتر السطحي إحدى خواص السوائل التي ترتبط بقوى التجاذب بين الجزيئية . إذ أن الجزيء (A) في داخل سائل ، يكون منجذبا في جميع الاتجاهات بالتساوي بواسطة الجزيئات المجاورة ، وتصبح محصلة القوى المؤثرة عليه مساوية للصفر



(شكل ٦) . ولكن تكون الجزيئات الموجودة على سطح السائل (مثل الجزيء B) واقعة تحت تأثير قوى تجاذب فقط نحو داخل السائل ، ونتيجة لتعرض الجزيئات السطحية لكي تنسحب نحو الداخل ، فإن المساحة السطحية للسائل تميل الى أن تنقص حتى الحد الأدنى . ويعتبر التوتر السطحي مقياسا لتلك القوة الواقعة على سطح السائل والمتجهة نحو داخل السائل ، وهي تلك القوة التي يلزم التغلب عليها لكي يتمدد سطح السائل . ونتيجة لذلك يسلك السطح الخارجي للسائل كما لو كان مقلبا بفشاء .

شكل (٦)
التأثير الواقع على جزيء داخل سائل ،
وعلى سطح السائل

ويعرف التوتر السطحي لسائل بأنه تلك القوة بالداين التي تؤثر بزاوية عمودية على خط طوله (1cm) من سطح السائل .

وبسبب التوتر السطحي ، فإن قطيرات الماء الساقطة في فراغ ، وكذلك جسيمات الزئبق الموجوده على سطح ناعم تتخذ شكلا كرويا ، نظرا لقابليتها لكي تشغل أقل مساحة ممكنة لذلك الحجم من القطرة .

ونظرا لأن أى سائل له قابلية إنقاص مساحته السطحية ، فإنه من الضروري عمل شغل ضد ذلك السحب نحو الداخل ، بحيث يقوم ذلك الشغل بإحضار الجزيئات من داخل السائل الى سطحه ، بحيث يزيد من المساحة السطحية للسائل . ولكي يمكن التوصل الى تعبير لهذا الشغل ، نعتبر لدينا غشاء من سائل ممطوط على إطار من سلك على هيئة مستطيل ، بحيث يكون أحد جوانب المستطيل قابلا للتحرك .

ولنفرض أن F هي القوة المؤثرة عموديا على الجانب المتحرك ، بحيث تحركه ضد قوة التوتر السطحي فإذا تحرك هذا الجانب مسافة (dx) ، فإن الشغل المبذول يساوي :

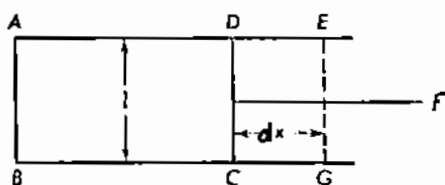
$$w = F dx \quad (9)$$

والزيادة الناتجة في المساحة السطحية للغشاء (ΔA) تساوي

$$\Delta A = 2 (I \cdot dx) \quad (10)$$

حيث I - طول الجانب المتحرك . وقد وضع المعامل (2) نظرا لموجود غشائين على جانبي الإطار .

وحيث أن القوة (F) المؤثرة ، تضاد قوة التوتر السطحي المؤثرة على الغشاء ، وإذا كانت " γ " هي القوة المؤثرة على كل cm من الجانب المتحرك ، فإن :



شكل (٧)

$$F = \gamma \cdot 2I \quad (11)$$

$$\therefore \gamma = \frac{F}{2l} = \frac{\text{Force}}{\text{unit length}} \quad (12)$$

وبذلك يكون

$$\begin{aligned} W &= \gamma \cdot 2l \, dx \\ &= \gamma \Delta A \\ \text{or } \gamma &= \frac{w}{\Delta A} = \frac{\text{work}}{\text{area}} \end{aligned} \quad (13)$$

ونرى من المعادلة (11) أن التوتر السطحي يعرف بأنه تلك القوة بالداين التي تؤثر على وحدة الأطوال من سطح السائل . وتستنبط من المعادلة (13) أنه يعرف بالشغل بالأرج اللازم لإحداث زيادة في مساحة سطح السائل قدرها وحدة المساحات ، أى الشغل اللازم لدفع جزئيات السائل بعيدا ناحية السطح ضد قوى الجذب الداخلية ، ولذلك يشار إليها أيضا بالطاقة الحرة لسطح السائل (surface free energy) لكل سنتيمتر مربع من المساحة . وبذلك فإن وحدات التوتر السطحي هي (dynes / cm) ، أو (ergs / cm²) .

قياس التوتر السطحي (Measurement of surface tension)

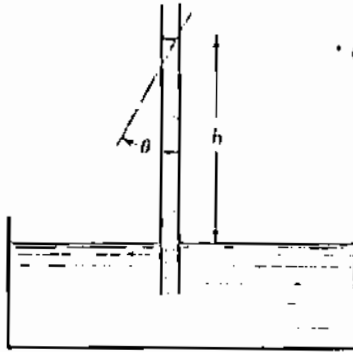
توجد عدة طرق متاحة لقياس التوتر السطحي لسائل ، منها استخدام جهاز التنسيوميتر (tensiometer) ، ووزن نقطة السائل (drop weight method) ، وضغط الفقاعة (bubble pressure) ، وأهم الطرق المتاحة هي طريقة ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية ، وهي تعتبر طريقة قياسية .

طريقته ارتفاع السائل في أنبوبة شعرية (capillary rise method) .

تعتمد هذه الطريقة على حقيقة أنه عندما يتلامس سائل مثل الماء ، مع جدران أنبوية شعرية زجاجية ، فإنه يرتفع بسطح مقعر الى مستوى أعلى من مستوى سطح السائل خارج الأنبوية . ويحدث ذلك عندما يبيل السائل الزجاج ، أى عندما تكون هناك قوى تلاصق بينهما .

ومن ناحية أخرى ، فإن سائلا مثل الزئبق لا يبيل جدران الأنبوية الشعرية ، سوف لا يرتفع الى أعلى ، ولكنه يكون سطحا محدبا ، مع انخفاض مستوى سطح الزئبق في الأنبوية

الشعرية ، بالنسبة لمستواه في الوعاء الخارجى . ويعتمد ارتفاع سطح السائل ، أو



شكل (A)

طريقة الارتفاع في الأنبوية الشعرية

لتحديد التوتر السطحي

ويستمر السائل في الارتفاع الى أعلى ، حتى تتزن قوة التوتر السطحي المؤثرة إلى

أعلى (f_1) مع القوة الناتجة عن وزن عمود السائل (f_2) ، والمؤثرة إلى أسفل . وعندئذ يقف ارتفاع السائل في الأنبوية الشعرية .

وإذا رمزنا للتوتر السطحي بالداين لكل سنتيمتر من المحيط الداخلى بالرمز γ .

وأن القوة الناشئة عن التوتر السطحي تؤثر بزاوية (θ) تعرف بزاوية التلامس (contact angle) ، مع الوضع العمودى للأنبوية ، فإن القوة الناتجة عن التوتر السطحي

هي (f_1)

$$f_1 = 2 \pi r \gamma \cos \theta$$

والقوة المتزنة معها (f_2) هي تلك الناتجة عن ارتفاع عمود السائل (h) ، أى أن

$$f_2 = \pi r^2 h d g$$

حيث d - كثافة السائل ، g - عجلة الجاذبية الأرضية بالسنتيمتر لكل ثانية .

$$f_1 = f_2 \quad \text{وعند الاتزان تكون :}$$

$$\therefore 2 \pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h d g$$

$$\therefore \gamma = \frac{r h d g}{2 \cos \theta}$$

وبالنسبة لمعظم السوائل التى تبلل الزجاج تعتبر θ أساسياً مساوية للصفر ، وأن

($\cos \theta = 1$) ، وبذلك ، فإن :

$$\therefore \gamma = \frac{r h d g}{2} \quad (i)$$

ومن معرفة قيم نصف قطر الانبوبة الشعرية (r) ، وكثافة السائل (d) ، والارتفاع

الذى وصل إليه سطح السائل فى الانبوبة الشعرية (h) ، فإنه يمكن حساب قيمة γ .

وبالنسبة لحسابات دقيقة ، يلزم إدخال التصحيحين التاليين :

(a) تصحيح بالنسبة لسطح السائل (meniscus) فى الانبوبة الشعرية .

(b) تصحيح بالنسبة لكثافة البخار المتجمع فوق السائل ، ولذلك تعدل العلاقة (i) الى

العلاقة (ii) التالية الاكثر دقة ، لحساب التوتر السطحي لسائل

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(h + \frac{r}{3} \right) (d_l - d_v) r g \quad (ii)$$

حيث d_l - كثافة السائل ، d_v - كثافة البخار الموجود فوق سطح السائل .

وعندما لا يحدث تبلل الزجاج بواسطة السائل ، مثل الزئبق ، فإن العلاقة (i) لا تزال

ممكنة التطبيق. ولكن (h) هى عبارته عن مقدار الانخفاض فى مستوى سطح السائل فى

الانبوبة الشعرية ، اسفل مستوى السائل خارجها

مثال (٦) ، إذا كان نصف قطر انبوبة شعرية هو (0.0335 cm) ، وارتفع سائل

كثافته (0.866 g/cm^3) فى الانبوبة إلى ارتفاع قدرة (2.0cm) عندما وضعت رأسياً

فى السائل . احسب التوتر السطحي للسائل .

$$\gamma = \frac{1}{2} \times 0.0335 \times 2.0 \times 0.866 \times 981 \quad \text{، الحل}$$

$$= 28.46 \text{ dynes/cm}$$

مثال (٧) ، إذا كان التوتر السطحي للكحولوفورم عند 20°C يساوى

(16.2 dynes/cm) ، وكانت كثافتا السائل ، وبخاره عند نفس درجة الحرارة هما

(0.9188 g/cm^3) ، (0.0110 g/cm^3) على الترتيب ، ونصف قطر الانبوية

الشعرية 0.105 mm . احسب ارتفاع السائل فى الانبوية الشعرية ، علماً بأن زاوية

التلامس تعتبر صفراً . .

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(h + \frac{r}{3} \right) (d_1 - d_v) g r \quad \text{الحل .}$$

$$16.2 = \frac{1}{2} \left(h + \frac{0.0105}{3} \right) (0.9188 - 0.0110) 931 \times 0.0105$$

$$\therefore h = 3.46 \text{ cm}$$

(ii) طريقة وزن النقطة The drop - weight method

تستخدم هذه الطريقة أساساً في مقارنة قيمتى التوتر السطحي لسائلين . وفى هذه الطريقة يسمح للسائل المطلوب تحديد توتره السطحي بالمرور نقطة ، نقطة خلال أنبوبة شعيرية مثبتة عمودياً . وكل نقطة خارجة من الأنبوبة الشعيرية سوف تنمو لتصبح كروية الشكل ، وتكتسب وزناً محدداً معيناً . ومن الجدير بالذكر أن سقوط النقطة ، يحدث عندما يصبح وزنها مساوياً لقوة التوتر السطحي المؤثرة على طول المحيط الداخلى للأنبوبة الشعيرية . ويعبر عن العلاقة بين وزن النقطة الساقطة (w) ، والتوتر السطحي (γ) كما يلي :

$$\gamma = \frac{w g}{2 \pi r \phi} \quad \text{(iii)}$$

$$\text{حيث } \phi = \frac{r}{\sqrt{1/3}} \quad \text{، } V - \text{ حجم النقطة ، } r - \text{ نصف قطرها}$$

ونظراً لصعوبة تحديد جميع العوامل الموجودة على يمين العلاقة (iii) ، فإنه بدلاً من ذلك ، يمكن المقارنة بين قيمتى التوتر السطحي (γ_A ، γ_B) لسائلين مختلفين A ، B ، يمر كل منهما على انفراد عبر نفس الأنبوبة الشعيرية ، مع تعيين كتلتى القطرتين w_B ، w_A ، وبذلك فإن :



شكل (٩)

جهاز الاستالاغوميتر

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{w_A}{w_B} \quad \text{(iv)}$$

ويعرف الجهاز المستخدم لهذا الغرض بالاستالاغوميتر (Stalagmometer) . وهو عبارة عن أنبوبة شعيرية ذات فقاعة ، وموضحة بالشكل (٩) . وبعد أن تغسل الأنبوبة جيداً ،

وتجفف ، تملأ بالسائل المراد تعيين توتره السطحي (بواسطة السحب) حتى العلامة A ، ثم يسمح للسائل بالسقوط ببطء جدا على هيئة نقط تجمع في زجاجة معلومة الوزن . ويحصى عدد النقط الساقطة (بمعدل نقطة في كل ثانيتين) ويعين وزنها .

وتعبر w_B ، w_A عن متوسط وزن نقطة من السائل A ، والسائل B ، γ_B ، γ_A - التوتر السطحي لهما على الترتيب ، ويتحدد العلاقة بينهما بالمعادلة (iv) .

والاكثر ملامسة ، بدلا من تحديد نقطة من كل سائل هو تحديد عدد النقط التي تتكون من حجم محدد من السائل ، ولنفرض أن n_B ، n_A هما اعداد النقط الناتجة من حجمين متساويين من السائلين (A) ، (B) وكثافتهما d_B ، d_A على الترتيب . ويتحدد متوسط وزن النقطة من السائل (A) من العلاقة التالية :

$$w_A = \frac{V}{n_A} \cdot d_A$$

وكذلك الحال بالنسبة للسائل (B)

$$w_B = \frac{V}{n_B} \cdot d_B$$

وحيث أن وزن النقطة = حجم النقطة \times كثافة السائل ، فإن العلاقة (iv) تصبح

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{w_A}{w_B} = \frac{\frac{V}{n_A} \cdot d_A}{\frac{V}{n_B} \cdot d_B}$$

أو

$$\therefore \frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{d_A n_B}{d_B n_A} \quad (v)$$

وبمعرفة التوتر السطحي لأحد السائلين ، والذي يعرف عادة بالسائل المرجع ، فإنه يمكن تعيين التوتر السطحي للسائل الآخر ، وذلك بمعرفة كثافة كل منهما ، وعدد النقط المتكونة من حجمين متساويين من السائلين .

مثال (٧) : عند تعيين التوتر السطحي لسائل (A) ، باستخدام طريقة وزن النقطة

باستخدام الاستتالاجموميتر اعطى السائل (A) 55.0 نقطة ، وأعطى نفس الحجم من الماء (السائل B) 55.0 نقطة . وكانت كثافتهما على الترتيب 0.800 , 0.996 ، والتوتر السطحي للماء = 72.0 dynes / cm . احسب التوتر السطحي للسائل A .

الحل .

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{d_A n_B}{d_B n_A}$$

وبالتعويض

$$\therefore \gamma_A = 72 \frac{0.800 \times 25}{0.996 \times 55} = 26.3 \text{ dynes / cm}$$

تغير التوتر السطحي بتغير درجة الحرارة

Variation of Surface Tension With Temperature

يقبل التوتر السطحي لجميع السوائل بزيادة درجة الحرارة ، ويصبح صفرا عند درجة الحرارة الحرجة ، وذلك لأنه عند درجة الحرارة الحرجة ، سوف لا يوجد سطح فاصل بين السائل ، وبخاره . وقد اقترحت كثير من المعادلات للتعبير عن تغير التوتر السطحي لسائل بتغير درجة الحرارة . وفيما يلي بعض منها .

(A) معادلة إيوتفوس (1886) Eotvos Equation

طبقا لهذه المعادلة ، فإن

$$\gamma \left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3} = k (t_c - t) \quad (vi)$$

حيث γ - التوتر السطحي للسائل عند درجة الحرارة T .

k - مقدار ثابت لا يعتمد على درجة الحرارة .

M ، d_l ، t_c - الحجم الجزيئي ، والكثافة ، ودرجة الحرارة الحرجة

للسائل .

وحيث أن $\left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3}$ - الحجم المولارى ، فإن المعامل $\left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3}$ يتناسب مع

المساحة السطحية المولارية للسائل ، وأن المقدار $\gamma \left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3}$ - يعطى الطاقة السطحية المولارية (molar free surface energy) . وتتبع العلاقة بين الطاقة السطحية المولارية ، ودرجات الحرارة ، الخط المستقيم ، وتساوى الصفر عند درجة الحرارة الحرجة .

(B) معادلة رامساي شيلدنز (1893) Ramsay - Shields Equation

هي عبارة عن تطوير لمعادلة ايبوتفوس ، ويعبر عنها كما يلي

$$\gamma \left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3} = k (t_c - t - 6) \quad (\text{vii})$$

وتصلح هذه المعادلة بصفة جيدة لكثير من السوائل. وطبقا لهذه المعادلة ، فإن قمة (γ) تصبح صفرا عند درجة حرارة أدنى من الدرجة الحرجة بمقدار (6°) ، وتصبح سالبة الاشارة عند درجة الحرارة الحرجة .

(C) معادلة كاتاياما Katayama's Equation

لكي يمكن تفادي الصعوبة بان قيمة (γ) تساوى الصفر عند درجة حرارة $(t_c = t - 6)$ ، فقد استبدل كاتاياما المقدار (t_c) بدلا من $(t_c - 6)$ ، في معادلة رامساي شيلدنز ، واقترح المعادلة التالية :

$$\gamma \left(\frac{M}{d_l - d_v} \right)^{2/3} = K (t_c - t) \quad (\text{viii})$$

حيث d_v كثافة البخار الموجود فوق السائل ، عند درجة الحرارة t .

(D) معادلة ماكليود Macleod's Equation (1923)

وصيغة هذه المعادلة هي

$$\gamma = c (d_l - d_v)^4$$

حيث d_l - كثافة السائل ، d_v - كثافة البخار الموجود فوق السائل - كل منهما مقيسا عند نفس درجة الحرارة ، c مقدار ثابت يميز كل سائل ، ولكنه لا يعتمد على درجة الحرارة .

وتتميز هذه المعادلة بدقة نتائجها بالنسبة للسوائل سواء كانت متجمعة الجزيئات ، أو غير متجمعة ، وذلك في مدى كبير من درجات الحرارة . وقد وجد بالنسبة للمعادلات (vi - viii) ، أن قيمة الثابت (k) تساوى (2.12) بالنسبة لجميع السوائل ذات السلوك العادى . ولكن وجد بالنسبة لبعض السوائل مثل الماء، الكحولات ، والاحماض الكاربوكسيلية ... الخ ، والتي تكون متجمعة الجزيئات ، أنها تعطى قيما منخفضة ، وشاذة للمقدار (k) . كما أنها توضح تغيرا في قيمة المقدار (k) بتغير درجات الحرارة ، وكذلك فإنها تعطى قيما أعلى من (2.12) بالنسبة لبعض السوائل متفككة الجزيئات .

التوتر بين السطحي ، وانتشار السوائل

Interfacial Tension , and Spreading of Liquids .

وجد عندما يتلامس سائلان (B , A) عديما الامتزاج ، أو محدودا الامتزاج ، أنه يحدث توتر بين سطحي عند الحد الفاصل بين الطبقتين ، ويمكن قياس ذلك التوتر بين السطحي (γ_{AB}) باستخدام طرق شبيهه جدا بتلك المستخدمة لقياس التوتر السطحي للسوائل النقية . وعادة ما تكون قيمته وسطاً بين قيمتى التوتر السطحي للسائلين (γ_B) ، (γ_A) ، ولكنها عادة ما تكون اقل من أى منهما .

وإذا تصورنا نزع عمود من سائل نقى مساحة مقطعة (1 cm^2) الى جزئين بعيدا عن بعضهما البعض سوف ينشأ سطحان ، مساحة مقطع كل منهما (1 cm^2) . وحيث أن التوتر السطحي هو أيضا عبارة عن الشغل اللازم لاحداث وحدة مساحه سطحية ، فإن الشغل المبذول في نزع السائل إلى جزئين بعيدا عن بعضهما يساوى

$$w_c = 2\gamma \quad (14)$$

حيث w_c - شغل التماسك (Work of cohesion) بالنسبة للسائل . وبطريقة معادلة ، فإنه إذا تصورنا عمودان سائل ، مكون من سائلين عديمي الامتزاج ، أو محدودى الامتزاج ، فإن الشغل اللازم لفصل احد السائلين عن الآخر ، والمؤثر ضد قوة التوتر السطحي يتضح من المعادلة التالية

$$w_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (15)$$

حيث w_a - شغل الالتصاق (work of adhesion) .

ويمكن من هذين النوعين من الشغل ، الحصول على كمية هامة جدا ، تعرف بمعامل الانتشار (spreading coefficient) ، وتمثله العلاقة التالية :

$$S_{BA} = w_a - w_{CB} \quad (16a)$$

$$= \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (16b)$$

حيث S_{BA} - معامل انتشار (spreading coefficient) السائل (B) على سطح السائل (A) .

w_{CB} - شغل التماسك في السائل (B) .

وتدل القيمة الموجبة للمقدار (S_{BA}) على أنه إذا وضعت كمية صغيرة من السائل (B) على سطح (A) ، فإنها سوف تنتشر فوق السطح ، مثل إنتشار زيت على الماء . ومن ناحية أخرى ، فإنه عندما تكون (S_{BA}) سالبة الاشارة ، سوف لا يحدث انتشار ، ويبقى السائل المضاف على هيئة نقطة على السطح . ولظاهرة التوتر السطحي ، أهمية يمكن ادراكها ، بالنسبة لخواص المستحلبات ، والمنظفات ، والرغاوى الخ .

مثال (A) احسب t_c لثاني اكسيد الكربون ، مستخدما معادلة رامساي ، علما بأن

قيمتي الكثافة (g/cm^3) 0.927 ، 0.772 ، والتوتر السطحي (dynes/cm) ، 1.16 ، 4.5 عند درجتى الصفر ، $20^\circ C$ ، $M = 44$.

الحل ، بالتعويض في معادلة رامساي

$$\gamma \left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3} = k (t_c - t - 6)$$

عند 273.16 K

$$4.5 \left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3} = k [t_c - (273.16 + 6)]$$

$$4.5 \left(\frac{44}{0.927} \right)^{2/3} = k (t_c - 279.16)$$

$$140.85 = k (t_c - 279.16)$$

وعند 293.16 K

$$1.16 \left(\frac{44}{0.772} \right)^{2/3} = k [t_c - (293.16 + 6)]$$

$$36.31 = k (t_c - 299.16)$$

وبأخذ النسبة بين المعادلتين

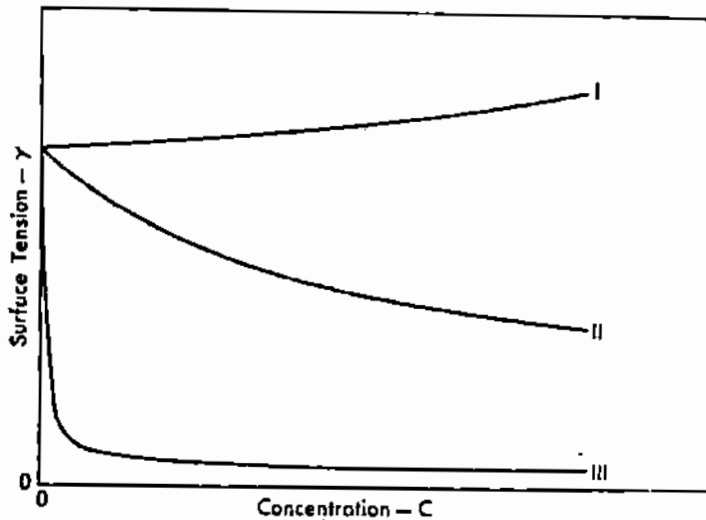
$$\therefore \frac{140.85}{36.31} = \frac{(t_c - 279.16)}{(t_c - 299.16)}$$

$$\therefore t_c = 306.1 \text{ K}$$

$$= 33 \text{ }^\circ\text{C}$$

التوتر السطحي للمحاليل Surface Tension Of Solutions

توضح الأنواع الثلاث المختلفة للمنحنيات بالشكل (١٠) تأثير المواد الذائبة على التوتر السطحي للمذيب . ففي المحاليل من النوع (I) تؤدي إضافة المذاب الى زيادة في قيمة التوتر السطحي ، ولكن عادة لا يكون الزيادة كبيرة . ويتضح مثل هذا السلوك بالنسبة للالكتروليتات القوية ، ومحاليل السكروز ، وأمينوحمض البنزويك في الماء ، أو الانيلين في السيكلوهكسان .



شكل (١٠) تغير التوتر السطحي للمحاليل بتغير تركيز المذاب

ومن ناحية أخرى ، فإن اللاإلكتروليات ، أو محاليل الألكتروليتات الضعيفة في الماء ، غالبا ما تبدى سلوكا يتفق مع منحنى من النوع (II) ، حيث تبدى المحاليل قيما للتوتر السطحي ، تقل بانتظام ، وإلى حد ما تدريجيا بزيادة تركيز المذاب .

وأخيرا ، فإن المنحنى من النوع III تبديها المحاليل المائية للصابون ، وبعض أحماض السلفونيك ، والسلفونات وأنواع أخرى من المركبات العضوية . وتعرف هذه المواد النشطة سطحيا (surface active agents) ، وهي تتميز بقدره على خفض التوتر السطحي للماء ، إلى قيمة منخفضة ، حتى عند تركيزات منخفضة جدا . وبذلك ، فإن تركيزا قدره (0.0035 mole) من أوليات الصوديوم لكل لتر من الماء ، يكفي لخفض التوتر السطحي للماء من 72 إلى حوالي 30 داين / سم عند 25°C .

وتعرف المواد المذابة التي تؤدي إلى إنخفاض في التوتر السطحي بزيادة التركيز ، بأنها تبدى فعالية (أو نشاط) سطحية موجبة ، بينما تلك التي تتسبب في زيادة التوتر السطحي ، تعرف بأن لها فعالية (أو نشاط) سطحية سالبة .

وفي عام (1878) أوضح ويلارد جيبس ، أن الفعالية السطحية تعزى إلى توزيع غير متساوي للمذاب بين سطح المحلول ، وجسمه . فإذا وزع مذاب نفسه ، بحيث يحتوى السطح على كمية من المذاب في كل (1 cm^3) من مساحة السطح ، أكبر من تلك الموجودة في جسم المحلول بمقدار (q moles) ، فإنه بالنسبة للمحاليل المخففة ، تنتج قيمة (q) عند الاتزان من العلاقة التالية :

$$q = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (17)$$

حيث C - تركيز المحلول ، T - درجة الحرارة المطلقة ، R - ثابت الغازات .

$$- \frac{d\gamma}{dC} \text{ معدل تغير التوتر السطحي للمحلول بتغير التركيز.}$$

وعندما تكون موجبة ، أى عندما يزداد التوتر السطحي بزيادة التركيز ، فإن

q يجب أن تكون سالبة ويكون جسم المحلول أغنى من السطح ، كما هو الحال بالنسبة لكثير من الألكتروليتات .

ولكن ، عندما يقل التوتر السطحي لمحلول بزيادة التركيز ، فإن $\frac{d\gamma}{dC}$ تكون سالبة ، وتكون q موجبة ، ويكون سطح السائل محتويا على تركيز من المذاب أعلى منه في جسم المحلول . وهذا هو الحال بالنسبة للعواد النشطة سطحيا (أو الفعالة سطحيا) . وبذلك ، فإن الفعالية السطحية الموجبة ، تكون مرتبطة بما يمكن اعتباره إدمصاص سطح المحلول للمذاب من جسم المحلول ، بينما تعزى الفعالية السالبة إلى طرد المذاب من السطح . وتعرف المعادلة (17) بمعادله جيبس للإدمصاص .

الأغشية السطحية عديمة الذوبان Insoluble Surface Films

من المعروف أن حمض البالمتيك ($C_{15}H_{31}COOH$) عديم الذوبان في الماء . فإذا وضعت كمية صغيرة من حمض البالمتيك المذابة في مذيب طيار ، فوق سطح نظيف للماء ، فإن المذيب سوف يتبخر ، وينتشر حمض البالمتيك فوق السطح ، بحيث ينتج غشاء سمكه جزئي واحد فقط . والتوتر السطحي (γ) لهذا السطح المغطى بذلك الغشاء أحادي الجزئية ، يكون أقل منه للماء النقي (γ_0) ، ويعرف الفرق بينهما (f) ، بالضغط السطحي (surface pressure) .

حيث :

$$f = \gamma_0 - \gamma \quad (18)$$

وهو عبارة عن القوة المؤثرة لكل وحدة أطوال من الغشاء .

ويمكن الحصول على أغشية أحادية الجزئية ، ماثلة لتلك التي تنتج من حمض البالمتيك ، من كثير من المواد غير القابلة للذوبان أو شحيحة الذوبان . ويعتمد الضغط السطحي للغشاء على المساحة (σ) التي يشغلها كل جزئي على السطح .

وقد أمكن لانجمور استخدام ميزان السطح (surface balance) ، وإيجاد العلاقة بين (f) ، (σ) . وُجد أنه عند مساحات جزئية كبيرة ، يكون الضغط السطحي صغيرا ، حيث تكون الجزيئات منفصلة عن بعضها لدرجة كافية تسمح لها بإمكانية الانضغاط دون حدوث زيادة يمكن ادراكها في الضغط السطحي .

وعندما يصبح الغشاء السطحي مترابعا بإحكام ، وتلزم قوة أكبر لانقاص المساحة

الجزئية بمقدار أكبر ، فإنه يقال ان الضغط السطحي يزداد بحدّة ، لدرجة أن أى محاولة تالية لاحداث انقاص أكبر فى المساحة السطحية سوف تؤدى إلى إلتواء الغشاء السطحي ، وعندئذ يمكن تحديد المساحة التى يشغلها جزيء حمض البالميتيك فى طبقة أحادية الجزيئات محكمة الرص على سطح الماء .

وقد وجد أن هذه المساحة (21 \AA^2) ترادف مساحة مقطع جزيء حمض البالميتيك طولى الشكل . وبذلك ، فإن الجزيئات فى طبقة محكمة الرص أحادية الجزيئات ، يجب أن تكون قد رصت رأسياً مثل القش فى حزمة ، وبحيث تكون المجموعة الهيدروفيلية (COOH^-) المحبة للماء ، موجهة ناحية الماء ، وتكون المجموعة الهيدروفوبية (أى النهاية الهيدروكربونية) الكارهة للماء ، بارزة إلى أعلى .

كما تبين أيضا أن كثيرا من مثل هذه المواد التى توجد عند ضغوط منخفضة وعلى السطح ، تسلك كما لو كانت تلك الأغشية عبارة عن غاز مثالى يطبع العلاقة التالية :

$$f \sigma = k T \quad (19)$$

حيث $k = \frac{R}{N}$ - ثابت بولتزمان .

ومن ناحية أخرى ، فإن هناك أفلاما (أغشية) تسلك كأنها غازات غير مثالية ، ثنائية المتجه ، كأنها سوائل ، أو حتى اجسام صلبة . والمدهش أنه تبين أن بعض مخططات العلاقة ($f - \sigma$) لبعض المواد ، تماثل ايزوثيرمات ثانى اكسيد الكريون التى نوقشت من قبل .

هذا ، وقد تأيدت الصورة الخاصة بالغشاء أحادى الجزيئات متلاصقة الرص بحسابات عن طول الجزيء ، وكذلك من قياسات طول الرابطة ($C - C$) ، والتى بدورها اتفقت إلى حد بعيد مع قيم طول الرابطة ($C - C$) المستنبطة من انعكاسات أشعة (X) . ولقد كان للمعلومات التى اتاحت عن حجم الجزيء ، وطول كل منها أهمية كبيرة فى تفسير كثير من المركبات العضوية ، وطبيعة الأغشية نفسها .

اللزوجة Viscosity

تتميز الغازات ، والسوائل بخاصية تعرف باللزوجة (viscosity) ، والتى يمكن تعريفها بالمقاومة التى يمكن أن يبديها جزء من مائع لسريان جزء آخر منه . وتنشأ اللزوجة نتيجة للتأثير القطعى (أو القصى) الناتج عن طبقة متحركة من مائع ، بالنسبة لطبقة

أخرى. وهذا التأثير مميز تماما عن التجاذب المتبادل بين الجزيئات . ويمكن اعتباره ناشئا عن الاحتكاك الداخلي بين الجزيئات نفسها . وهذا الاحتكاك موجود في الغازات الحقيقية ، والسوائل ، كما أنه غير مهم في حالة الغازات المثالية .

ولتعريف اللزوجة ، نتصور مانعا قد صف في طبقات، أو مستويات من جزيئات . ولنفترض أن مساحة الطبقة هي (A) ، وأن المسافة بين طبقتين متاليتين هي (dy) . ولنعتبر أيضا أن كل طبقة من هذه الطبقات تتحرك نحو اليمين ، بحيث تكون سرعاتها على التوالي هي v_1, v_2, \dots الخ ، حيث تكون سرعة الطبقة التالية ، أكبر من سرعة الطبقة السابقة بمقدار (dv) .

ويعرف السريان الذي يحدث بهذه الطريقة بالاندفاق على هيئة صفائح (أغشية) رقيقة (Laminar flow) ، لتمييزه عن الاندفاق المضطرب الذي لا يحتفظ بتوازي المستويات.

وبالنسبة للاندفاق على هيئة صفائح رقيقة ، فإن القوة اللازمة للبقاء على فرق ثابت في السرعة قدره (dv) بين طبقتين متوازيتين ، يتناسب طرديا مع (A) ، (dv) ، وعكسيا مع dy ، وبذلك فإن

$$f = \eta A \left(\frac{dv}{dy} \right) \quad (20)$$

حيث η - ثابت التناسب ، وهو يعرف بمعامل اللزوجة (viscosity coefficient)

للمائع ، ويشار للمقدار $\left(\frac{dv}{dy} \right)$ في المعادلة (20) بمعدل القطع ، أو معدل القص (\bar{v}) (rate of shear) حيث $\left(\bar{v} = \frac{dv}{dy} \right)$.

بينما تعرف الكمية $\frac{f}{A}$ بالقوة لكل وحدة مساحات ، أو إجهاد القص (τ) حيث

$$\tau = \frac{f}{A} \quad (\text{shear stress } \tau = \frac{f}{A}) \quad \text{وذلك ، يعبر عن المعادلة (20) بالعلاقة التالية}$$

$$\eta = \frac{f/A}{dv/dy} = \left(\frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2} \right) \cdot \frac{1}{(\text{cm}/\text{sec})} \cdot \frac{1}{(1/\text{cm})} = \frac{\tau}{\bar{v}} = \text{dynes cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \quad (21)$$

ويعبر عن (η) بأى من المعادلتين (20) أو (21) .

ويمكن اعتبار معامل اللزوجة أنه عبارة عن القوة لكل وحدة المساحات اللازمة لتحريك طبقة من مائع ، عند فارق في السرعة قدره (1cm) في الثانية ، بالنسبة لطبقة أخرى موازية تبعد عن الأولى مسافة قدرها 1cm .

وفي نظام (cgs) يعبر عن اللزوجة بالبواز (poise) ، وهو عبارة عن معامل اللزوجة الذي يتطلب قوة قدرها واحد داين (dyne) عندما تكون كل من dy, dv, A مساويا للوحدة (في العلاقة 20) . وحيث أن هذه الوحدة كبيرة الى حد ما ، فإنه يعبر عن لزوجة الغازات بالميكروبواز ($\text{micropoise} = 10^{-6}\text{poise}$) ، بينما يعبر عن لزوجة السوائل بالبواز ، أو السنتيبواز ($\text{centipoise} = 10^{-2}\text{poise}$)

لزوجة الغازات Viscosity of gases

أوضحت القياسات التي أجريت على الغازات أن معامل لزوجة الغاز يزداد بزيادة درجة الحرارة . فيالنسبة للكلور عند ضغط (1atm) عند 20°C تكون ($\eta = 132.7 \text{ m.p.}$) وعند 100°C تكون ($\eta = 169.9 \text{ m.p.}$) ، وعند 200°C تكون (208.5m.p.) .

ومرة ثانية ، بالرغم من أن (η) لا تعتمد تقريبا على الضغط ، عند ضغوط منخفضة ، إلا أن الحال ليس كذلك عند ضغوط عالية . فمثلا تكون قيمه (η) لثاني أكسيد الكريون عند (35°C) ، وضغط (1atm) مساوية (156 m . p.) ، الا أنها تساوى (361 m . p .) عند ضغوط (80 atm) ونفس درجة الحرارة .

وطبقا للنظرية الحركية تعزى لزوجة الغازات إلى نقل كمية التحرك من طبقة متحركة إلى أخرى . وقد أوضحت دراسات الأخذ بانتقال كمية التحرك بعين الاعتبار ، بين المستويات أنه بالنسبة لغاز مثالي ، ترتبط (η) بكثافة الغاز (d) ، ومتوسط المر الحر (I) ، والسرعة المتوسطة لجزيئات الغاز (v) وذلك بالعلاقة التالية :

$$\eta = \frac{1}{3} v I d \quad (22)$$

وبذلك فإن اللزوجة ، تتغير بطريقة مباشرة بتغير (v) ، ويجب أن تزداد بزيادة درجة الحرارة . ويكون ذلك صحيحا مادام انتقال كمية التحرك هو العامل الغالب في تحديد الاحتكاك الداخلي ، وليست قوى التعامل المتبادل بين الجزيئات .

وحيث أن متوسط المر الحر يتغير عكسيا مع تغير كثافة الغاز ، فإنه يمكن الاستنتاج بأن لزوجة الغاز المثالي يجب الا تعتمد على الكثافة ، وبالتالي أيضا الضغط . وقد تأيد هذا الاستنتاج عند ضغوط منخفضة نسبيا .

ويمكن تطبيق المعادلة (22) لحساب قيمة متوسط المر الحر مباشرة من قياسات معامل اللزوجة ، وذلك من العلاقة التالية .

$$I = \frac{3 \eta}{v d} = \frac{3 \eta}{0.921 d \sqrt{3 R T / M}} = \frac{1.88 \eta}{d \sqrt{R T / M}} \quad (23)$$

إذا علمت I ، فإنه بالتعويض في العلاقة $I = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n'}$ (حيث

$n' = N n = N \frac{P V}{R T}$ عدد الجزيئات في 1 cm^3) ، يمكن حساب قيمة القطر الجزيئي σ لجزيء الغاز .

لزوجة السوائل Viscosity of Liquids

تبدى السوائل مقاومة أكبر بكثير للسريان بالمقارنة بالغازات ، وبالتالي فإنها تتميز بمعامل لزوجة أكبر بكثير . وبينما يزداد معامل اللزوجة للغازات بزيادة درجة الحرارة ، فإنها تقل بالنسبة لمعظم السوائل . كما أننا سبق أن رأينا أنه عند الضغوط المنخفضة ، لا يعتمد معامل اللزوجة أساسا على الضغط ، بينما نجد أن زيادة الضغط تؤدي إلى زيادة معامل لزوجة السوائل . وتعزى هذه الفروق في السلوك بين الغازات ، والسوائل الى حقيقة أنه في السوائل ، يكون العامل الغالب في تحديد لزوجة السوائل هو التعامل المتبادل بين الجزيئات ، وليس انتقال كمية التحرك كما هو الحال في الغازات .

وبعبارة أخرى فإن مقاومة السوائل للتدفق تعزى بدرجة كبيرة الى التجاذبات المتبادلة بين الجزيئات ، وإن تحديد لزوجة سائل تعطى تقديرا مبسطا عن قوى هذه التجاذبات . ويمكن أيضا الاقرار بأن بعض العوامل مثل الوزن الجزيئي ، وتركيب الجزيئات ذات تأثير على معامل اللزوجة . فالسوائل ذات الجزيئات الكبيرة ، غير منتظمة الشكل تكون عادة أكثر لزوجة من السوائل ذات الجزيئات الكروية .

وتعتمد إحدى طرق تحديد معامل لزوجة سائل على قياس الزمن الذي تستغرقه كمية

محددة من سائل ، لكي تمر عبر أنبوية صغيرة القطر تحت تأثير ضغط معين . وسوف ندرس طريقة تعتمد على معادلة بواسيل (Poiseulle) وأخرى تعتمد على معادلة ستوكس (Stokes).

(١) طريقة تعتمد على معادلة بواسيل

تعتمد معادلة بواسيل على أن العلاقة بين معامل لزوجة سائل (η) ، ومعدل سريان حجم معين منه (V) ، عبر أنبوية شعيرية طولها (L) ونصف قطرها (r) وزمن خروجه منها (t) ، تحت تأثير ضغط دافع (P ، dynes / cm²) هي :

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8 L V} \quad (24)$$

وقد أمكن التحقق من صحة هذه المعادلة عدة مرات . ولكي يمكن تحديد لزوجة أى سائل ، ليس من الضروري قياس جميع الكميات الموضحة على يمين المعادلة (24) إذا علم معامل لزوجة أى سائل مرجع آخر بدقة ، / وليكن الماء .

وإذا أمكن قياس زمن سريان نفس الحجم من سائلين مختلفين عبر نفس الانبوية الشعيرية ، فإنه طبقا لمعادلة بواسيل ، تكون النسبة بين معاملي لزوجة السائلين

هي

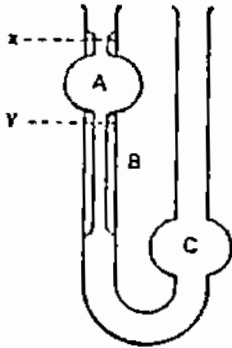
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\pi P_1 r^4 t_1}{8 L V} \cdot \frac{8 L V}{\pi P_2 r^4 t_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2}$$

وحيث أن P_2 ، P_1 تتناسبان مع كثافتى السائلين d_1 ، d_2 على الترتيب ، فإن

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad (25)$$

وإذا عرفت قيمتا d_2 ، d_1 ، فإن تحديد قيمتى t_1 ، t_2 تسمح بحساب قيمة أى

من η_2 ، η_1 إذا علمت احدهما .



شكل (١١)

فيسكوميترا أوستالدا .

والأكثر ملاءمة هو قياس الكميتين t_2 ، t_1 باستخدام فيسكوميتروستفالد (Ostwald Viscometer) شكل (11) ، حيث تصب كمية محددة من السائل المراد تعيين معامل لزجته في الفيسكومتر المغموس رأسياً في ترموستات عند درجة حرارة ثابتة . ثم يسحب السائل بالشفط عن طريق الفرع B ويرتفع خلال الإنتفاخ A حتى يصل سطح السائل الى أعلى العلامة (x) . وبعد ذلك يسمح للسائل بالسريان الى أسفل ، ويقاس الزمن الذى يستغرقه سريان سطح السائل من العلامة x الى y ، وذلك باستخدام ساعة إيقاف . ثم ينظف الفيسكومتر ويجفف ، وتعاد العملية السابقة بعد اضافة نفس الحجم من السائل المرجع . وبهذه الطريقة البسيطة نحصل على قيمتى t_2 ، t_1 وتحسب معامل لزوجة السائل باستخدام العلاقة (25) .

(ii) طريقة تعتمد على معادلة ستوك

يتعلق قانون ستوك بسقوط جسم صلب خلال سائل . فعندما يسقط جسم كروى نصف قطره r ، وكثافته d_s تحت تأثير الجاذبية الارضية خلال سائل كثافته d_l فإن المؤثر عليه هي قوة الجاذبية الارضية f_1 حيث

$$f_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_s - d_l) g \quad (26)$$

والذى يصاد سقوط الجسم تحت تأثير قوة الجاذبية الارضية ، هي قوى الاحتكاك خلال السائل . وبذلك فإنه سوف يسقط بزيادة متواصلة فى السرعة . اذ أن الجسم يكتسب سرعة ثابتة تعرف بالسرعة الانتهائية v (terminal velocity) عند مجرد اتزان قوة الجاذبية الارضية f_1 التى يسقط الجسم بتأثيرها مع قوة الاحتكاك f_2 ، التى تؤثر الى أعلى . وقد أوضح ستوكس أنه بالنسبة لجسم كروى ساقط تحت ظروف سرعة متماثله وثابته ، تكون قوة الاحتكاك f_2 هي

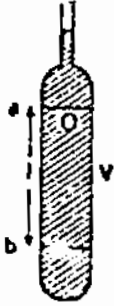
$$f_2 = 6 \pi r \eta v$$

وعند تساوى قوة الجاذبية الارضية ، وقوة الاحتكاك يكون

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (d_s - d_l) g = 6 \pi r \eta v$$

$$\therefore \eta = \frac{2 r^2 (d_s - d_l) g}{9 v} \quad (27)$$

وتطبيق المعادلة (27) التي تعرف بقانون ستوكس ، على نزول أجسام كروية ، في جميع أنواع الأوساط المائعة ، بشرط أن يكون نصف قطر الجسم النازل r أكبر بالمقارنة بالمسافة بين جزيئات المائع . وإذا كانت r أصغر من المسافة بين الجزيئات ، سوف يكون هناك ميل للجسم النازل لكي يسقط فجاه (أى يشق مجرى فى السائل) . وتصيح المعادلة (27) غير قائمة حينئذ .



شكل (١٢)

فسكوميتر الكرة النازله .

ويعتبر قانون ستوك أساس فسكوميتر الكرة النازلة والموضح بالشكل (١٢) . الذى يتكون من أنبويه اسطوانية رأسية حجمها V . تملأ بالسائل المراد تعيين معامل لزوجته ، ثم تغمس رأسيا فى ترموستات عند درجة حرارة معينة ، وثابته . ثم تمرر كرة صغيرة من الصلب ، قطرها مناسب لكي تنزل بمعدل بطيء ، خلال عنق الأنبوية ، ويقاس الزمن t الذى تستغرقه الكرة فى النزول بين العلامتين a ، b باستخدام ساعة إيقاف .

وإذا كانت المسافة بين هاتين العلامتين هى I ، فإن سرعة نزول الكرة هى $v = I/t$ وتصيح المعادلة (27) كما يلى :

$$\eta = \frac{2 r^2 (d_s - d_l) g}{9 I/t} \quad (28)$$

وإذا أعيدت التجربة باستخدام سائل معلوم الكثافة ، ومعامل اللزوجة ، فإن المعادلة

(28) تصيح

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(d_s - d_{l_1}) t_1}{(d_s - d_{l_2}) t_2} \quad (29)$$

وبذلك فإنه بمعرفة معامل لزوجة أحد السائلين ، وكثافة الكرة الصلب ، وكثافتى

السائلين ، فإنه يمكن حساب معامل لزوجة السائل الأخر بمعرفة قيمتى t_1 ، t_2 لهما .

وعادة ما يستخدم تعبير آخر مرتبط باللزوجة وهو السيولة ، أو الميوعة ϕ (fluidity) .

وببساطة فإن ميوعة المادة هى مقلوب معامل اللزوجة أى أن $\phi = 1/\eta$ وهى تعتبر

مقياسا للسهولة التي بها يتدفق السائل .

تغير اللزوجة بتغير درجة الحرارة

Variation of viscosity with temperature

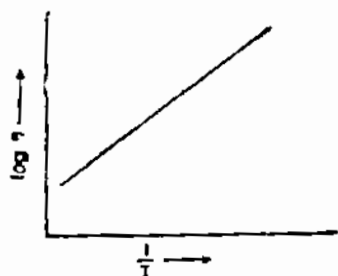
بخلاف الغازات ، تبنى السوائل نقصا في اللزوجة بزيادة درجة الحرارة . ويعبر عن تغير معامل لزوجة السوائل بتغير درجات الحرارة بواسطة معادلة تجريبية هي

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B$$

حيث A , B ثابتان للسائل المعين , T -

درجة الحرارة المطلقة . وطبقا لهذه المعادلة ، فإن

رسما بيانيا بين $\log \eta$ مقابل $\frac{1}{T}$ يجب أن



يكون خطا مستقيما كما هو موضح بالشكل (١٢) . شكل (١٣) علاقة بيانية بين $\frac{1}{T}$ مقابل $\frac{1}{T}$ وقد تاکد ذلك بالنسبة لعدد كبير من السوائل النقية .

مثال (٩) . إذا كان الزمن اللازم لسريان الماء خلال فسكوميتر أو ستفالد هو (1.52 min) . وبالنسبة لنفس المقدار من سائل عضوي ، كثافته (0.80 g / cm³) كان (2.25 min) . أوجد لزوجة السائل منسوبة إلى لزوجة الماء . ثم أوجد كذلك لزوجة المطلقة عند (20 °C) ، علما بأن قيمتي كثافة الماء ، ولزوجته هما (1.002 x 10⁻² poise) ، (1 g/cm³) على الترتيب .

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad \text{(i) الحل :}$$

$$= \frac{1.0 \times 1.52}{0.8 \times 2.25} = \frac{1.52}{1.8} , \text{ or } \frac{0.844}{1.0}$$

(ii) باعتبار η_1 هي لزوجة السائل ، η_2 لزوجة الماء

$$\therefore \eta_1 = \eta_2 \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} = \frac{1.002 \times 10^{-2} \times 0.8 \times 2.25}{1.0 \times 1.52}$$

$$= 1.187 \times 10^{-7} \text{ poise}$$

مثال (١٠) ، كره من الصلب كثافتها 7.99 g/cm^3 ، وقطرها 4 mm ، تتطلب زمنا قدره (53 sec) لكي تهبط مسافة قدرها (1 m) ، خلال زيت كثافته (1.10 g/cm^3) . احسب لزوجة الزيت بالبواز

$$\eta = \frac{2 r^2 (d_s - d_l) g}{9 l / t} \quad \text{الحل :}$$

$$= \frac{2 \times (0.2)^2 (7.99 - 1.1) 980}{9 \times 100 / 53} = 31.39 \text{ poise}$$

أسئلة وتمارين

- ١ - (أ) اشرح : قاعدة تروتن - التوتر السطحي لسائل ، ووحداته ، اشرح طريقة عملية لتعيينه - اللزوجة - الضغط البخارى - حرارة التبخير - حرارة الانصهار - درجة الغليان العادية .
- (ب) اشرح معنى معامل اللزوجة ، وكيف تتغير بتغير درجات الحرارة - و اشرح طريقه لتعيين معامل لزوجة سائل .
- (ج) إذا كانت نقطة الغليان العادية للكلوروفورم 334 K . وعند 328 K كان الضغط البخارى للكلوروفورم 0.823 . احسب حرارة التبخير فى هذا المدى من درجات الحرارة $(7.07 \text{ k.cal mole}^{-1})$.
- (د) إذا كان الضغط البخارى لثانى كبريتيد الكربون عند 301 K هو 0.526 atm . ما هو الضغط البخارى لذلك المركب عند 273 K ، علما بأن حرارة التبخير فى هذا المدى من درجات الحرارة $6.60 \text{ K. cal / mol}$.

- ٢ - (أ) كرة من الصلب كثافتها 7.90 g/cc ، وقطر 4 mm ، يلزمها 55 sec كي تسقط مسافة قدرها 1 m خلال سائل كثافته 1.1 g/cc - احسب لزوجة السائل بالبواز .
- (ب) كرة نصف قطرها $5 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ، وكثافتها 1.1 g/cc . تسقط بسرعة ثابتة خلال سائل كثافته 1.00 g/cc ولزوجته 1.00 poise - احسب سرعة سقوط الكرة .

- (ج) إذا كان زمن نزول H_2O خلال فسكوميترأً وستفالد هو 1.52 min. وبالنسبة لنفس الحجم من مركب عضوى كثافته 0.800 g/cc ، كان الزمن 2.25 min . احسب لزوجة السائل بالنسبة للزوجة الماء - ثم احسب قيمتها المطلقة بالملى بواز ، علما بأن درجة الحرارة $20^\circ C$.

- ٢- (أ) إذا كان معامل لزوجة غاز Cl_2 عند ضغط 1 atm ، ودرجة حرارة $20^\circ C$ هي 147.0 ميكروبواز - احسب متوسط الممر الحر للكور ، ثم احسب القطر الجزيئى لجزيء الكلور .

- (ب) إذا كانت لزوجة غاز الهيدروجين عند $0^\circ C$ هي 8.41×10^{-5} poise - احسب متوسط الممر الحر للجزيء عند هذه الدرجة من الحرارة ، وضغط 1 atm .
العلل ، إذا كانت η بالبواز ، والكثافة d بالجرام فإن C يجب أن تكون بالسم / ثانية واتحديد الكثافة (d) ، فإنه عند $0^\circ C$ ، وضغط 1 atm ، يشغل 2g (1mole) من الهيدروجين حجما قدره 22400 cc .

$$d = \frac{2.0}{22400} = 8.9 \times 10^{-5} \text{ g/cc}$$

$$C = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 10^7 \times 273}{3.41 \times 2.0}} = 1.7 \times 10^5 \text{ cm/sec.}$$

وبالتعويض عن قيم η ، d ، c فى العلاقة

$$\therefore 8.41 \times 10^{-5} = (1/3) 8.9 \times 10^{-5} \times 1.70 \times 10^5 \times l$$

$$l = 1.67 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

- (ج) ماذا تعنى بالتوتر البين سطحى (interfacial surface tension) كيف يمكن تحديده عمليا ؟

- ٤- (أ) هل من المتوقع للجزيئات ذات قوى التجاذب المتبادل العالية ، أن يكون لها ضغط بخار مرتفع ، أم منخفض ، ولماذا ؟
(ب) إذا كانت قيم الضغط البخارى عند الاتزان للمركبات التالية (mm Hg) عند

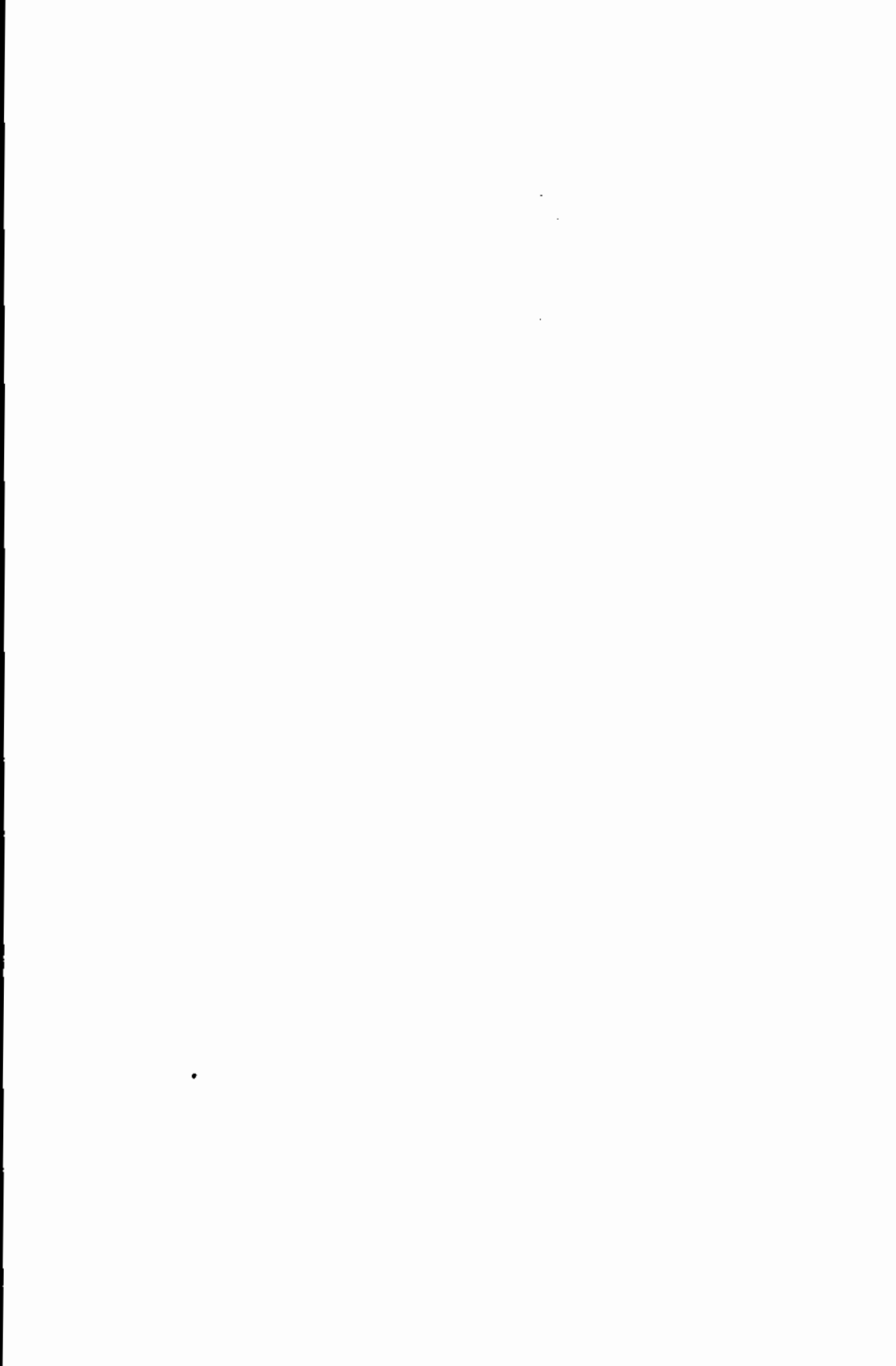
20°C هي 17.5) H₂O ، (91.0 mm) CCl₄ ، (160.0) CHCl₃ - اى

المركبات له أقل وزن جزيئى ، وأيها له أعلى وزن جزيئى ؟

(ج) اشرح كيف يتغير معامل اللزوجة بتغير درجة الحرارة .

(د) اكتب نبذة مختصرة عن الاغشية السطحية عديمة النويان - التوتر السطحي

للمحاليل - انعكاس أشعة (x) بواسطة السوائل - الضغط البخارى للسوائل .



الباب الخامس

الحركية (الكيناتيكية) الكيميائية

Chemical Kinetics

أولا - معدلات التفاعلات Reaction Rates

لقد أمدتنا دراستنا للديناميكا الحرارية ببعض الاجابات عن بعض التساؤلات الهامة جدا فى الكيمياء . فعلى أساس اعتبارات الطاقة الحرة ، أصبحنا قادرين الآن على التنبؤ بما إذا كان تفاعل معين ، يمكن حدوثه فعلا أم لا . كما أصبحنا أيضا قادرين على التنبؤ بالكميات النسبية للنواتج ، والمواد المتفاعلة عند الاتزان . وبالإضافة إلى ذلك ، أصبحنا قادرين على التنبؤ بما إذا كانت تغيرات فى الظروف التجريبية ، سوف تؤدي إلى زيادة التفاعل عند الاتزان أو الى نقصه . كما تمدنا أيضا الديناميكا الحرارية بالطرق الفعالة ، والمقيدة بالنسبة للتعامل مع العمليات الكيميائية .

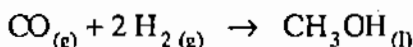
ولكن لا يمكن للديناميكا الحرارية أن تمدنا بجميع المعلومات التى نحن فى حاجة إليها . وبصرف النظر عن كلمة ديناميكية فى تعبير الديناميكا الحرارية ، إلا أنها تتعامل فى المقام الأول مع حالات اتزان غير متغيرة . فهى تأخذ فى اعتبارها التغيرات الكيميائية على أساس الحالتين الابتدائية ، والنهائية ، متجاهلة العمليات الديناميكية الميكروسكوبية (على مستوى الذرات والجزيئات) التى تحدث بين هاتين الحالتين . إذا يمكن للديناميكا الحرارية أن نخبرنا بأنه من الممكن لتفاعل أن يحدث ، ولكنها لا نخبرنا عن مدى سرعة حدوثه ، أو كيفية حدوثه . وكعلم ماكروسكوبى (على مستوى المادة ككل) فإن الديناميكا الحرارية ، لا تتفاعل مع عنصرين هما ميكانيكية التفاعل ، أو زمن حدوثه ، بما فيها الزمن اللازم لكى يصل النظام إلى حالة الاتزان .

ولكى يمكن أن نحصل على تفهم كامل للتفاعلية الكيميائية ، فإننا نحتاج إلى معلومات أكثر من تلك التى اكتسبت من اعتبارات ديناميكية حرارية . إذا أننا نحتاج إلى الطرق التى تسهل لنا تفحص تفاصيل ديناميكية العمليات الكيميائية ، كما أننا نحتاج إلى معلومات عن مدى سرعة سريان التفاعل ، وكيف ، ولماذا تؤدي التغيرات فى الظروف العملية ، وتركيز المواد المتعددة ، المشتركة فى التفاعل ، إلى تأثيرات على معدل تلك التفاعلات . وإن مجال الدراسة الذى يتعامل مع مثل هذه التساؤلات ، يعرف بالكيناتيكية ، أو

الحركية الكيميائية .

وهناك شائتان رئيسيان فى معظم الدراسات الخاصة بالعمليات الكيميائية ، الأول هو تحديد معدل التفاعل معمليا بواعتماد هذا المعدل على تركيزات المواد المتفاعلة . والثانى هو الاستعانة بالنتائج والمعطيات التى تحصل عليها فى محاولة لشرح المسار الجزيئى ، أو الميكانيكية التى يحدث بها التفاعل .

ولتوضيح أهمية دراسة الحركية الكيميائية (معدلات التفاعلات) بالنسبة للكيميائى الصناعى الذى يعنى بالحصول على منتج معين بطريقة اقتصادية ، إلى أبعد حد كلما كان ذلك ممكنا ، نعتبر مثلا لتفاعل تحضير الميثانول من أول اكسيد الكربون ، والهيدروجين :



وبالرغم من أن التفاعل ممكن ثيرموديناميكيا عند درجة حرارة 298 K ، إلا أنه يسرى عمليا ببطء متناهى فى الصغر عند تلك الدرجة من الحرارة . ولكى يمكن الوصول إلى معدل مقنع بالنسبة لهذا التفاعل ، لابد للكيميائى أن يأخذ بعين الاعتبار إمكانية زيادة تراكيز المواد المتفاعلة ، وزيادة درجة الحرارة ، لأن هذين هما المتغيران الذان يصحبهما زيادة فى عدد التصادمات بين جزيئات المواد المتفاعلة . وكملأذ أخير ، فإنه قد يلجأ إلى البحث عن عامل حفز ملائم بحيث يساعد على امكانية تتبع التفاعل لمسار أكثر سهولة ، مما يسمح بإمكانية حثوثة عند درجة حرارة أقل ونتيجة لاجراء مثل هذه التجارب عند ظروف مختلفة ، أمكن التوصل إلى أفضل الظروف الملائمة لتحضير الميثانول (درجة حرارة حوالى 400 °C ، وضغط حوالى 400 atm ، وعامل حفز يشتمل على اكسيد الخارصين أو اكسيد الكروم III) . وتتراوح التفاعلات فى سرعاتها . فهناك بعض التفاعلات السريعة جدا ، والتى تعتبر لحظية مثل الانفجارات ، والتفاعلات الأيونية ، وتفاعل تحلل رابع اكسيد النيتروجين $(\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2)$ ، وغيرها من التفاعلات الأخرى التى يبدو من المستحيل تحديد معدلها ، نون الاستعانة بطرق وأجهزة دقيقة خاصة بهذا النوع من التفاعلات .

كما توجد بعض التفاعلات الأخرى التى تبدو بطيئة جدا بحيث يلزمها شهر أو سنين، لكى يمكن ملاحظة أى تغيرات تعترتها عند درجات الحرارة العادية .

وبين هذين النوعين توجد التفاعلات التى يمكن قياس معدلها ، مثل عديد من التفاعلات الغازية ، وتفاعلات المواد العضوية أوغير العضوية التى تسرى فى محاليلها .

العوامل التي تؤثر على معدل التفاعل الكيميائي .

المقصود بمعدل ، أو سرعة تفاعل كيميائي هو التعبير عن تركيز إحدى المواد المتضمنة (سواء كانت متفاعلة ، أو ناتجة من التفاعل) في التفاعل في زمن معين . أو بعبارة أخرى هو معدل النقص في تركيز المواد المتفاعلة ، أو هو معدل الزيادة في تركيز المواد الناتجة ، فإذا رمزنا لتركيز مادة متفاعلة بالحرف C ، عند زمن معين قدره t (وعادة يعبر عن التركيز بالمول في اللتر) moles / liter ، وعن الزمن بالثانية second

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{التغير في الزمن}} = \text{فإن سرعة التفاعل عن طريق المواد المتفاعلة}$$

وتعنى الإشارة السالبة أن تغير التركيز هو في اتجاه التناقص.

أما إذا أردنا أن نعبر عن سرعة التفاعل عن طريق المواد الناتجة ، ورمزنا لتركيزها بالحرف X ، ، والزمن بالحرف t ، فإن : سرعة التفاعل $\frac{dx}{dt}$ وهو كمية موجبة ، نظرا لأن تركيز المواد الناتجة يزداد بمرور الزمن .

ويعبر في كلتا الحالتين عن سرعة التفاعل بوحدات التركيز مقسومة على وحدة زمن . ويرمز لوحدة سرعة التفاعل بالمول لكل لتر لكل ثانية . وفي التفاعلات الغازية تستعمل أحيانا وحدة الضغط بدلا من التركيز ، ووحدة سرعة التفاعل بالضغط الجوي في الثانية .

ويعتمد معدل التفاعل الكيميائي أو سرعته على عدة عوامل رئيسية هي :

١ - نوع التفاعل ، والحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة (مثل مساحة سطح المواد الصلبة المتفاعلة) .

٢ - التركيز ، أو الضغط .

٣ - درجة حرارة التفاعل .

٤ - إثارة الجزيئات أو الذرات المتفاعلة .

٥ - تأثير عامل الحفز .

وبالنسبة لنوع التفاعل ، نجد مثلا أن كثيرا من التفاعلات الأيونية تكون لحظية الحوث ، بينما يتحلل نصف كمية معينة من اليورانيوم U_{238} في زمن قدره 4.9×10^9 سنة .

كما يؤثر نوع الرابطة الكيميائية بين المواد المشتركة في التفاعل على سرعة التفاعل الكيميائي . إذ أنه لأبد لكي يسرى تفاعل ، أن يكون لدى المواد المتفاعلة ميل نحو تكوين

مواد جديدة ، ذات روابط جديدة بين ذراتها .

وبينما يحدث التفاعل بين المواد القطبية ، أو القريبة من الأيونية بسرعة كبيرة جدا خصوصا في محاليلها المائية ، فإن جزيئات المركبات ضعيفة القطبية (أو غير القطبية) ذات الروابط الأقوى بين ذراتها ، تتفاعل بسرعة بطيئة (مثل تفاعلات تكوين الاسترات ، أو تكوين النيتروبنزين) ، تختل فيها الروابط الداخلية في جزيئات المواد المتفاعلة ، وتتكون روابط جديدة بين الذرات في جزيئات نواتج التفاعل .

ومن الضروري لكي تتحد المواد مع بعضها ، أن تكون جزيئاتها أو ذراتها قد اكتسبت عند تصادمها على الأقل كمية معينة من طاقة تعرف بطاقة تنشيط التفاعل (energy of activation) . وبدونها لا يكون للتصادم بين الجسيمات أى فاعلية ، أو لا يحدث تفاعل . كما يؤثر شكل الجزيء ، وديورانه الهندسى فى الفراغ تأثيرا كبيرا على سرعة التفاعل الكيميائى .

وقد لا يؤدي كل تصادم بين جزيئين الى حدوث تفاعل . فقد اتضح عند مقارنه العدد الكلى المحسوب للاصطدامات فى وحدة الزمن بالمعدل الملاحظ للتفاعل ، أن الجزء الفعال يمثل كسرا بسيطا من العدد الكلى للاصطدامات .

وهناك سببان لعدم فاعلية بعض الاصطدامات : الأول هو أنه قد لا تكون الجزيئات مصفوفة بالنسبة لبعضها بالطريقة السليمة . والثانى هو أن التصادم قد يكون غير مؤثر ، بحيث ترتد الجسيمات بون تفاعل . إذ تنشأ عن السحابة الالكترونية سالبة الشحنة المحيطة بالجسيم ، قوى تنافر بينها ، ينتج عنها ارتداد الجسيمات (جزيء أو ذرة) منخفضة الطاقة ، قبل اصطدامها ، فى حين تكون طاقة الجسيمات النشطة (عالية الطاقة) كافية لكي تتغلب على قوى التنافر ، وإعادة ترتيب وضع الجسيم ، مما يؤدي إلى حدوث تفاعل . ولكى يكون الاصطدام فعالا ، يجب أن يكون مجموع طاقات الجسيمات مساويا أو يزيد قليلا عن قيمة معينة لكل تفاعل .

كما يؤدي انتشار المواد المتفاعلة فى المحاليل (خصوصا المواد الأيونية المذابة) ، وتقليب خليط التفاعل ، وتجزئة المواد المتفاعلة (مثل البنزين المتطاير ، أو بودرة القمح فى حجرة مملوءة بالهواء) ، إلى حدوث التفاعل بسرعة كبيرة ، وقد يصحبه انفجار .

تأثير التركيز على معدل التفاعل

عند دراسة تأثير تغير تركيز المواد المتفاعلة على تغير سرعة التفاعل ، من الضروري

أن تكون العوامل الأخرى ثابتة . فبالنسبة للتفاعل $A \rightarrow B$ ، إذا كان تركيز المادة A الابتدائي عند زمن t_1 هو $[A]_1$ ، وعند زمن t_2 هو $[A]_2$ ، فإن معادلة معدل التفاعل هي

$$\text{Rate (R)} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = \frac{-\Delta [A]}{\Delta t}$$

وتكون إشارة المعدل بالسالب لأن

ومعادلة معدل التفاعل عن طريق المنتج هي $\text{Rate (R)} = \frac{\Delta [B]}{\Delta t}$ وتكون إشارة المعدل في هذه الحالة بال موجب ، لأن المنتج يتزايد .

$$-\frac{\Delta [A]}{\Delta t} = \frac{\Delta [B]}{\Delta t} \quad \text{ومن الواضح أن}$$

وكما قل الجزء من الزمن Δt ، لكي يصبح dt فإن التغير في التركيز يصبح $d[A]$ ، أو $d[B]$. ويعبر حينئذ عن متوسط سرعة التفاعل القريبة من الحقيقة ، بالعلاقة التالية

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

أما بالنسبة لتفاعل أكثر تعقيدا $A \rightarrow 2B$ (حيث ينتج عن اختفاء واحد مول من A ، تكون 2 moles من B) فإنه يعبر عن معدل التفاعل ، من وجهة نظر اختفاء المادة المتفاعلة ، بالعلاقة :

$$R_1 = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

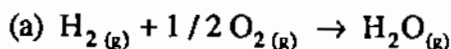
ومن وجهة نظر تكون منتج التفاعل بالعلاقة التالية

$$R_2 = \frac{d[B]}{dt} = -2 \frac{d[A]}{dt}$$

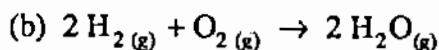
ومن الواضح أن $R_1 \neq R_2$ ، ولكن تكون $R_1 = \frac{1}{2} R_2$

مثال (١) : توضح معادلات التفاعل التالية ، كيف يمكن التعبير عن معادلة معدل

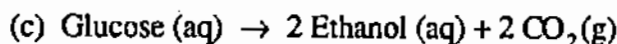
التفاعل عن طريق المواد المتفاعلة ، أو الناتجة من التفاعل .



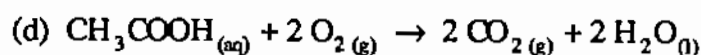
$$R = -d[\text{H}_2]/dt = -2d[\text{O}_2]/dt = d[\text{H}_2\text{O}]/dt$$



$$R = -1/2 d[\text{H}_2]/dt = -d[\text{O}_2]/dt = 1/2 d[\text{H}_2\text{O}]/dt$$



$$R = -d[\text{Glucose}]/dt = 1/2 d[\text{Ethanol}]/dt = 1/2 d[\text{CO}_2]/dt$$

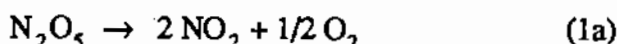


$$R = -d[\text{CH}_3\text{COOH}]/dt = 1/2 d[\text{O}_2]/dt = 1/2 d[\text{CO}_2]/dt = 1/2 d[\text{H}_2\text{O}]/dt$$

قانون فعل الكتلة Law of Mass Action

أعلن جولدمبرج (١٨٣٦) قانون فعل الكتلة الذى ينص على أن معدل التفاعل الكيميائى يتناسب طرديا مع التركيز الفعال للمواد المتفاعلة كل منها مرفوعا لقوى معينة تحددتها معادلة التفاعل . وقد وجد أن عددا كبيرا من التفاعلات تتبع هذه العلاقة :

فبالنسبة لتفاعل تحلل ثنائى النيتروجين خماسى الاكسجين ،



وجد عمليا ، أن معدل التفاعل يتناسب طرديا مع التركيز الفعال لمركب N_2O_5 .

$$R = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \propto [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (1a)$$

وعند تحويل التناسب إلى تساوى ، يدخل المقدار الثابت (k) الذى يعرف بثابت

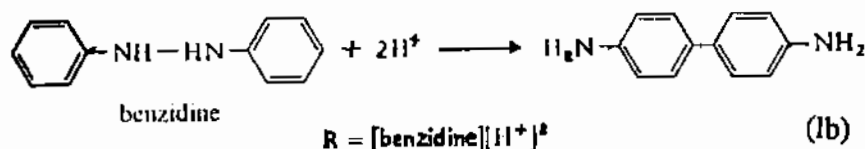
المعدل (rate constant) ، فى تعبير

$$R = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

يربط بين معدل التفاعل ، وتركيز المواد المتفاعلة . وتعرف هذه العلاقة بمعادلة

المعدل، أو قانون المعدل (rate law) . وبالنسبة لتفاعل إعادة ترتيب (rearrangement)

البنزئيدىن فى وجود أيونات H^+



وجد أن معدل التفاعل يتناسب طرديا مع تركيز البنزيدين ، ومع القوة الثانية لتركيز أيون الهيدروجين

$$R = k [\text{benzidine}] [\text{H}^+]^2$$

وبالنسبة لتفاعل عام من النوع $aA + bB \rightarrow \text{products}$ الذى يتبع قانون فعل الكتلة ، يعبر عن تعبير المعدل كما يلى :

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^m[B]^n \quad (2)$$

وليس من الضروري أن تساوى m ، n مرادفاتهما a ، b على الترتيب ، ولا أن تكون m أو n أعدادا صحيحة . ويقال إن مرتبة التفاعل (2) هى m بالنسبة للمركب A ، n بالنسبة للمركب B ، وأن المرتبة الكلية (overall reaction order) هى $(m+n)$ أو ببساطة مرتبة التفاعل (reaction order) .

وإذا كانت $(m+n)=1$ ، يقال إن التفاعل من المرتبة الأولى (first order) ؛ وإذا كانت $(m+n) = 2$ كان التفاعل من المرتبة الثانية .. وهكذا .

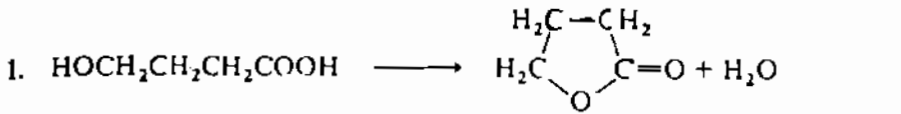
وبذلك ، فإن مرتبة ، أو درجة التفاعل تتحدد من أسس حدود التركيزات للمواد التى يتوقف عليها سرعة التفاعل . وقد وجد بالتجربة أن مرتبة التفاعل تتناسب مع أسس تركيز المكونات المؤثرة فى سرعة التفاعل .

مثال (٤) ، ما هى مرتبة التفاعل بالنسبة للمواد المتفاعلة كل على حدة ، وبالنسبة للتفاعل ككل فى المعادلتين (1a) ، (1b) .

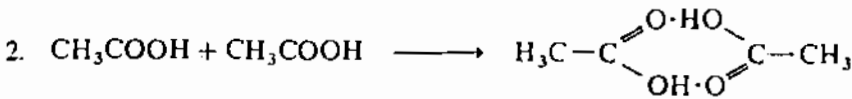
الاجابة ، التفاعل (1a) مرتبة أولى بالنسبة للمركب ثنائى النيتروجين خماسى الاكسجين ، والتفاعل ككل مرتبة أولى . والتفاعل (1b) مرتبة أولى بالنسبة للبنزيدين ، ومرتبة ثانية بالنسبة لأيون الهيدروجين . والتفاعل ككل مرتبة ثالثة .

ويجب التأكيد على أن معادلة المعدل ، بما تشتمل من ثابت المعدل ، ومرتبة التفاعل ، هى حصيلة نتائج تجريبية ، ولا يمكن التنبؤ بها من استيكومترية التفاعل المتزنة .

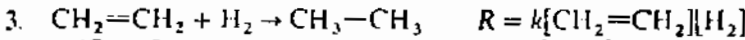
وبالنسبة لحالة خاصة تعرف بالتفاعلات البسيطة (elementary reactions) ، غالباً ما تكون معادلة المعدل على هيئة المعادلة (2) ، بحيث تكون n, m مساويتين للمقدارين a, b على الترتيب . والتفاعل البسيط هو ذلك الذى تكون ميكانيكية (الخطوات البنائية) فيه ، هى بالضبط ما يمكن أن تقترحة معادلة التفاعل الاستيكيومترية المخصصة له . فمثلاً ، إذا كانت التفاعلات التالية بسيطة ، فإن تعبيرات المعدل الناتجة سوف تكون هى تلك الموضحة قرين كل تفاعل .



$$R = k[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$$



$$R = k[\text{CH}_3\text{COOH}]^2$$



وإن مثل هذه التفاعلات البسيطة ، تحدث نتيجة لتكرار خطوة وحيدة ، تتلخص ميكانيكيتها ببساطة فى تقارب العدد الضرورى من الجزيئات المتفاعلة ، بعضها لبعض فى تصادم ، مما ينتج عنه تكوين المنتج .

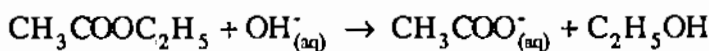
فمثلاً ، إذا كان التفاعل (١) بسيطاً ، سوف يحدث تعامل متبادل بين نهايتى جزيء حمض هيدروكسى البيوتيريك المنفرد لتكوين حلقة اللاكتون .

ويتطلب التفاعل (3) تقارب جزيئين من بعضهما البعض ، أحدهما الإيثيلين ، والآخر الهيدروجين . وتشتمل العملية المتواصلة (المستمرة) فى هذا التفاعل على تكرار خطوة وحيدة أساسية هى تفاعل جزيء من المادة الأولى مع جزيء من المادة الثانية . كما أنه بالنسبة للتفاعلات البسيطة ، يعرف المجموع $m+n = a+b$ بجزيئية التفاعل . وهو عبارة عن عدد الجزيئات التى تقترب من بعضها البعض فى خطوة تفاعل وحيدة ، ومتكررة . وإذا تضمنت مثل هذه الخطوة الواحدة مساهمة جزيء واحد ، فإن التفاعل يعرف بأنه أحادى الجزيئية (monomolecular) . وإذا تضمنت الخطوة الواحدة على ضم مجرد جزيئين

(من نفس النوع ، أو من نوعين مختلفين) كانت العملية ثنائية الجزيئية (bimolecular) .
وإذا اشتملت على ثلاث جزيئات كانت ثلاثية الجزيئية (termolecular) . والتفاعلات
رباعية الجزيئية نادرة ، والجزيئات الأعلى غير معروفة .

ولندرس تفاعل تحلل أسيتات الإيثيل في وجود قلوى ، ومعادلة التفاعل المناسبة من

حيث عدد الذرات هي



ويمكن التعبير عن معدل ذلك التفاعل ، عند درجة حرارة ثابتة ، بطرق عديدة ، إما

عن طريق النقص في تركيز أسيتات الإيثيل ، أو أيونات الهيدروكسيل ، أى أن

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = \frac{-d[\text{OH}^-_{(\text{aq})}]}{dt}$$

طريق الزيادة في تركيز أيونات الأسيتات ، أو الإيثانول ، أى أن

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt}$$

ويلاحظ أن الزيادة في تركيز كل من أيونات الأسيتات ، أو الإيثانول ، يساويان

النقص في تركيز كل من أسيتات الإيثيل ، وأيونات الهيدروكسيل .

ولقد أدت تجارب دقيقة على هذا التفاعل الكيميائى ، إلى الاعلان بأن معدل ذلك

التفاعل يتناسب طرديا مع تركيز كل من أسيتات الإيثيل ، وأيونات الهيدروكسيل ، أى أن :

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} \propto [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-_{(\text{aq})}]$$

or

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-_{(\text{aq})}] \quad (3.a)$$

وحيث أن معادلة المعدل (rate equation) ، والتي تم تحديدها معمليا ، وجد أنها

تعتمد على تركيز أسيتات الإيثيل ، و أيونات الهيدروكسيل (كل منها مرفوعا للقوة 1) .

فإنه يقال أن هذا التفاعل من المرتبة الثانية (second order) (أو مرتبة أولى

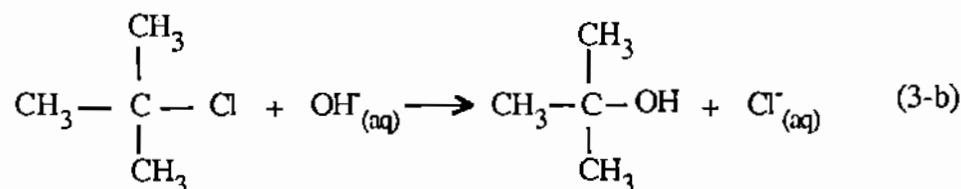
بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين) . ويعرف ثابت التناسب (k) فى المعادلة (١)

بمعامل المعدل (rate coefficient) ، أو ثابت المعدل (rate constant) . وهو ثابت للتفاعل

المعين ، عند درجة حرارة ثابتة . ومن معرفة ثابت المعدل ، ومرتبة التفاعل ، فإنه يمكننا حساب معدل التفاعل عند أى تركيز ، وعند تلك الدرجة من الحرارة .

وقد يبدو من المناقشة السابقة أنه يمكن استنباط شكل معادلة المعدل من المعادلة الاستيكيومترية (stoichiometric equation) (أى المتناسبة جزيئيا) لذلك التفاعل . ولكن نادرا ما يكون ذلك صحيحا .

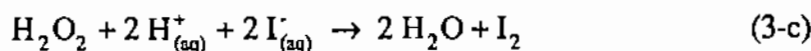
فيمكن مثلا تمثيل تفاعل التحلل المائى لمركب ٢ - كلورو ٢ - ميثيل بروبان $(CH_3)_3CCl$ بواسطة محلول مائى قلوئى ، بالمعادلة الاستيكيومترية التالية :



وقد يمكن ، على ضوء الصورة الاستيكيومترية لمعادلة التفاعل القول بأن هذا التفاعل من المرتبة الثانية ، والحقيقة أنه ليس كذلك . إذ تبين من النتائج العملية أنه تفاعل من المرتبة الأولى (مرتبة أولى بالنسبة لتركيز ٢ - كلورو ٢ - ميثيل بروبان ، ومرتبة الصفر بالنسبة لتركيز المحلول المائى القلوئى ، أى أن تركيز القلوئى لا يظهر فى معادلة المعدل) .

$$-\frac{d[(CH_3)_3CCl]}{dt} = k [(CH_3)_3CCl]$$

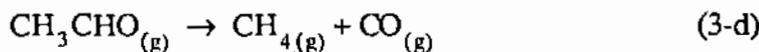
وبالمثل ، فإن تفاعل تاكسد محلول مائى لحمض الهيدريوديك ، بواسطة فوق اكسيد الهيدروجين لا يكون من المرتبة الخامسة ،



مثل ما قد يمكن أن يقترح من المعادلة الاستيكيومترية . والحقيقة أن هذا التفاعل من المرتبة الثانية (مرتبة أولى بالنسبة لتركيز كل من فوق اكسيد الهيدروجين ، والمحلول المائى لأيونات اليوديد) ، كما توضحه معادلة تحديد المعدل عمليا :

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = k [H_2O_2] [I^-_{(aq)}]$$

كما أن مرتبة التفاعل المعبر عنها بكسر معلومة أيضا . إذ يعبر عن تفاعل تحلل الاسيتالدهايد في الحالة الغازية ، عند درجة حرارة عالية ، بالمعادلة الاستيكيومترية البسيطة ظاهريا التالية ، ولكنها في الحقيقة مضللة .



أذ أن معادلة المعدل بالنسبة له هي

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

والتي توضح أن المرتبة هي 1.5

وكمثال آخر ننظر تفاعل تحضير بروميد الهيدروجين من عناصره :



وقد يبدو هذا التفاعل بسيطا ، إلا أن معادلة المعدل بالنسبة له معقدة

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k''([\text{HBr}] / [\text{Br}_2])}$$

وليس من السهل تصور ماذا تعنى مرتبة تفاعل ، له معادلة معدل بهذا التعقيد . ولكن ، عند بداية التفاعل ، فإن بسط معادلة المعدل يكون قريبا من الوحدة . وعند هذه الظروف ، سوف تقترب مرتبة التفاعل من 1.5 (مرتبة أولى بالنسبة للهيدروجين ، ومرتبة 0.5 بالنسبة للبروم) .

وسوف نتفحص بالتفصيل فيما بعد بعضا من التفاعلات ، لنرى ما يمكن استنباطه من المرتبة الخاصة بكل منها . وعند المرحلة الحالية ، فإن ما يقى بالفرض هو أن مرتبة التفاعل عبارة عن مقدار يحدد تجريبيا ، ونادرا ما يكون مرتبطا باستيكيومترية (التناسب الجزئى) التفاعل المعين . وبالنسبة للتفاعلات البسيطة يمكن التنبؤ بمعادلة المعدل على أساس معادلة التفاعل الاستيكيومترية .

الطرق العملية لتحديد مرتبة التفاعل

تتلخص المرحلة الأولى لتحديد مرتبة تفاعل معين في تهيئة التفاعل في تروموستات ،

عند درجة حرارة مختاره ، وثابتة . ثم تحدد التغيرات فى التركيز أثناء سريان التفاعل كدالة لزمان . والمقصود بالتركيز - الكمية الموجودة فى وحدة الحجم ، وليست الكمية الكلية للمادة . وحيث أن المعادلة الاستيكمترية معلومة بالنسبة للتفاعل الذى يجرى دراسته ، فإنه من الضرورى فقط تتبع التغيرات فى تركيز احدى المواد (سواء واحدة من المواد المتفاعلة ، أو من المواد الناتجة من التفاعل) . ويمكن بالنسبة لتفاعلات غازية ، دراسة التغير فى الضغط عند حجم ثابت ، أو دراسة التغير فى الحجم عند ضغط ثابت (الطريقة الديلاتومترية dilatometry) . وهناك العديد من الطرق المتاحة لتتبع مسار تفاعل كيميائى ، والذى من الضرورى أن يكون تاما فى فترة قدرها دقائق ، أو ساعات . ومن الجدير بالذكر أن الطرق التى تشتمل على تقنية تتبع التفاعلات السريعة جدا التى تنتهى خلال بضع ثوانى ، أو 1/100 من الثانية غير متضمنة فى الطرق الموضحة فى هذه الدراسة .

(أ) التحليل الحجمى Volumetric analysis

وفى هذه الطريقة ، يزاح حجم معلوم من خليط التفاعل ، على فترات زمنية متعددة ، ثم تضاف العينة بسرعة إلى حجم أكبر من ماء مبرد بالثلج ، لكى يساعد بفعالية على إيقاف التفاعل ، أو على الأقل أبطأه إلى حد كبير . وبعد ذلك يحدد تركيز إحدى المواد الموجودة فى خليط التفاعل بطريقة معايرة مناسبة . ويمكن استخدام هذه الطريقة فى تتبع معدل التحلل المائى لمركب ٢ - كلورو - ٢ - ميثيل بروبان (المعادلة b - 3) حيث يعاير القلوى مقابل حمض قياسى .

(ب) التغير فى الضغط . Pressure change.

إذا أجرى تفاعل فى وسط غازى ، فإنه يمكن تتبع التغير الحادث فى الضغط ، بتسجيل قيم الضغط عند فترات متعددة من الزمن . ويمكن استخدام هذه الطريقة فى دراسة التفكك الحرارى للبنزالدهايد فى الصنف الغازى . عند درجة حرارة عالية (المعادلة d - 3) نظرا لأن التفاعل يسرى مصحوبا بزيادة فى الضغط .

(ج) طريقة التوصيل الكهربى . Conductivity

إذا كان توصيل خليط التفاعل للكهربية يتغير بدرجة كافية أثناء سريان التفاعل ، فإن ذلك يهيم غالباً طريقة ملائمة للتحليل . وفى تفاعل التحلل المائى لمركب ٢ - كلورو - ٢ - ميثيل بروبان بواسطة محلول مائى لقلوى (المعادلة b - 3) ، سوف يحدث نقص فى التوصيل الكهربى للمحلول أثناء سريان التفاعل ، نظرا لأن أيون $\text{OH}^-_{(aq)}$ الأسرع تحركا ،

سوف يحل محله أيونات $Cl^-_{(aq)}$ الأبطأ .

$$\left(\Lambda^{\circ}_{Cl^-_{(aq)}} = 76.4 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} , \Lambda^{\circ}_{OH^-_{(aq)}} = 198 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \right)$$

(د) طريقة القياسات الطيفية (البكتروسكوبية) Spectroscopy

إذا كان أحد الأنواع المتضمنة في التفاعل ، يمتص اشعاعاً في جزء ملائم من الطيف الكهرومغناطيسى ، فإنه يمكن تتبع مسار التفاعل بتسجيل التغيرات في شدة الامتصاص . فبالنسبة لأكسدة محلول مائى لحمض الهيدروبيرويك بواسطة فوق اكسيد الهيدروجين (المعادلة 3) ، فإن اليود فقط هو الذى يمتص في المنطقة المرئية . وان شدة الامتصاص تزداد كلما سرى التفاعل .

وبالمثل ، فإنه في تفاعل التحضير المباشر لبروميد الهيدروجين (المعادلة 5) ، فإن البروم يمتص الضوء المرئى أوسوف تتناقص شدة ذلك الامتصاص اثناء سريان التفاعل . ويلاحظ أن هذا التفاعل لا يصحبه تغير في الضغط ، ولذلك ، فإنه لا يدرس بالطريقة (ب) .

(هـ) مطيانية الكتلة والكروماتوجرافى .

Mass Spectrometry and Chromatography

تتلخص الفكرة الأساسية لكل من هاتين الطريقتين في ازالة أجزاء من خليط التفاعل ، عند فترات زمنية متغيرة . ثم استخدام التقنية الخاصة بكل جهاز في هاتين الطريقتين . وهناك بعض الطرق الأخرى التى تتضمن دراسة التغير في معامل الانكسار (refractive index) ، واللزوجة (viscosity) ، وتشتت الضوء (light scattering) ، التغير في الرقم الهيدروجينى ، أو فى المقاومة الكهربائية ، أو التوصيل الحرارى . وتبنى هذه الطرق على أنه بالنسبة لأى تفاعل كيميائى ، فإن تراكيز ، وخصائص المواد المتضمنة فى التفاعل ، سواء كانت متفاعلة ، أو ناتجة من التفاعل ، تتغير مع الزمن . ويجب أن يكون التغير واضحاً طوال فترة التفاعل . حتى يكون القياس دقيقاً ، ويسمح بالترقية بين المواد المتضمنة فى التفاعل ، بمرور الزمن ، حتى ولو عن طريق نوع واحد منها . ولكل تفاعل ظروفه الخاصة به ، عند اختيار المتغير المناسب .

وبصرف النظر عن الطرق المستخدمة فى تتبع سير التفاعل الكيميائى ، فإنه يمكن تحويل معطيات القياسات الناتجة إلى تغير فى التركيز مع الزمن سواء بالنسبة للمواد

المتفاعلة ، أو الناتجة من التفاعل .

وتنقسم التفاعلات التي ندرس معدلها إلى تفاعلات متجانسة (homogeneous) ،
وهي التي تحدث في وسط واحد متجانس ، وتفاعلات غير متجانسة (heterogeneous)
وهي التي تشتمل على طورين (صنفين) أو أكثر ، مثل التفاعلات الغازية التي تحدث على
سطح عامل حفز صلب ، أو على جدران الوعاء الحاوي .

جزيئية التفاعل ، ومرتبته

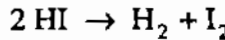
Molecularity and Order of Reaction .

تتعلق جزيئية تفاعل بميكانيكية الخطوات البينية ، وذلك من الوجهة النظرية . وحيث
أنه يمكن لتفاعل أن يتم على عدة خطوات منها السريع ، ومنها البطيء ، فإن الذي يحدد
سرعة تفاعل هي أبطأ خطوة في مساره ، وإذ ذلك فإنها تعرف بالخطوة المحددة لسرعة
التفاعل، ومرتبته (rate determining step) .

وتعرف جزيئية تفاعل ، بعدد الذرات ، أو عدد الجزيئات التي تشترك في التفاعل .
والجزيئية دائما عدد صحيح ، بينما ليس من الضروري أن تساوى مرتبة التفاعل عددا
صحيحا .

وبالرغم من عدم وجود ارتباط بين مرتبة التفاعل ، وجزيئته ، إلا أنه من المحتمل أن
تكون جزيئية التفاعل مساوية لمرتبته ، وسوف يتضح ذلك من الامثلة التالية :

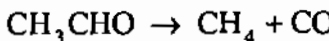
أ - اثبتت التجارب أن تفاعل تفكك يوديد الهيدروجين ، إلى اليود ، والهيدروجين



من المرتبة الثانية ، حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز يوديد الهيدروجين
مرفوعا للأس 2 أى مع $[\text{HI}]^2$. كما أن التفاعل ثنائي الجزيئية ، حيث يجب
أن يصطدم جزيئان من يوديد الهيدروجين مع بعضهما لكي يحدث التفاعل .

ب - كما وجد أن مرتبة تفاعل تفكك الاسيتالدهايد في الحالة الغازية ، عند

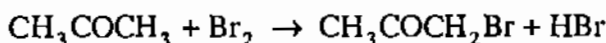
450°C ، هي $3/2$ (وهو أحادي الجزيئية) .



$$-\frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} = k (\text{CH}_3\text{CHO})^{3/2}$$

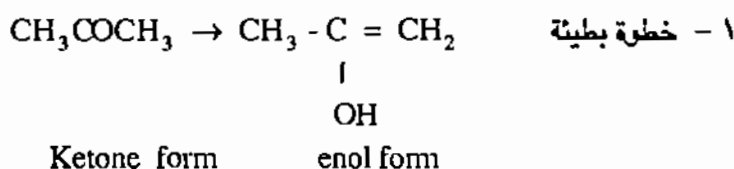
ج - كما أثبتت القياسات التجريبية أن تفاعل برومات الأستون في محلول مائي

مخفف ،

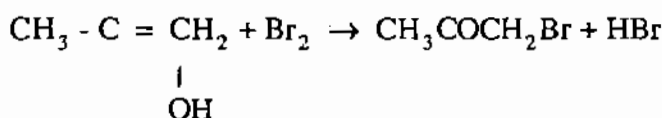


من المرتبة الأولى (بالرغم من أنه ثنائي الجزيئية bimolecular) ، حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز الأستون فقط ، ولا تعتمد على تركيز البروم . ويشتمل التفاعل الكلي على عدة خطوات :

الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ، ومرتبطة ، لا يشترك فيها البروم . والخطوات المقترحة لهذا التفاعل هي :



ب - خطوة سريعة



وبذلك نرى أن سرعة التفاعل تحكمها الخطوة البطيئة .

وبالرغم من أن التفاعل أحادي الجزيئية (unimolecular) هو ذلك التفاعل الذي ينقسم فيه جزيء واحد إلى أجزاء أصغر ، والتفاعل ثنائي الجزيئية (bimolecular) هو الذي يلزم فيه اصطدام جزيئين من مادة واحدة ، أو من مادتين مختلفين قبل أن يحدث التفاعل ، والتفاعل ثلاثي الجزيئية (trimolecular) هو الذي يجب فيه التقاء ثلاثة جزيئات في وقت واحد قبل أن يحدث التفاعل ، إلا أن التفاعل الكيميائي لا يكون عادة بالسهولة التي تبدو عليها المعادلة الاستوكيومترية المتزنة (stoichiometric equation) ، نظرا لإمكانية حدوث عدد من الخطوات البينية المعقدة التي تؤثر في التفاعل . كما أن المعادلة بصيغتها المكتوبة لا تمدنا بصورة كاملة لمجرى التفاعل بخطواته البينية ، وأبطأ تلك

الخطوات هي التي تحدد سرعة التفاعل .

فقد يحدث تفاعل بين النواتج لتعطي المواد المتفاعلة ثانية ، كما فى التفاعلات الانعكاسية ، أو قد يمكن أن يتفاعل جزء منها ليعطي مركبات أخرى كما فى التفاعلات المتسلسلة ، أو قد يحدث أحيانا أن يتم التفاعل بعدة طرق كما فى التفاعلات الجانبية . يتضح مما سبق أنه ماعداً بالنسبة للتفاعلات البسيطة ، فإنه لا يوجد ارتباط بين مرتبة التفاعل ، وجزئيةة . إذ أن مرتبة التفاعل تعتمد على السرعة التى يمكن قياسها تجريبيا للتفاعل ، بينما تعتمد الجزئيةة على ميكانيكية التفاعل من الوجهة النظرية .

نابت سرعة التفاعل النوعى "k" Specific Reaction Rate

هو تلك القيمة التى تظهر فى سرعة التفاعل عند تحويلها من التناسب إلى التساوى . وإن ثابت سرعة التفاعل يساوى عدديا سرعة التفاعل ، عندما تكون المواد المتفاعلة موجودة فى تركيز قدره الوحدة .

فبالنسبة للتفاعل $A + B \rightarrow \text{products}$ ، تتناسب سرعة التفاعل مع التركيز الفعال للمواد المتفاعلة $R \propto C_A \cdot C_B$ ومنها $R = k C_A \cdot C_B$ ، وعندما يكون تركيز كل من A ، B هو الوحدة ، فإن $R = k$ ولكن تعتمد وحدات ثابت التفاعل النوعى (k) على الوحدات المستعملة للتعبير عن سرعة التفاعل . وعندما تكون مرتبة التفاعل هى n ، فإن وحدات ثابت السرعة النوعى هى كالتالى :

$n = 1$	$n = 1/2$	$n = 0$	مرتبة التفاعل (n)
sec^{-1}	$M^{1/2} L^{-1/2} \text{sec}^{-1}$	$M L^{-1} \text{sec}^{-1}$	وحدات k

$n = 3$	$n = 2$	$n = 3/2$	مرتبة التفاعل (n)
$M^{-2} L^2 \text{sec}^{-1}$	$M^{-1} L \text{sec}^{-1}$	$M^{-1/2} L^{1/2} \text{sec}^{-1}$	وحدات k

وبصفة عامة ، فإنه بالنسبة لمرتبة تفاعل قدرها n فإنه يعبر عن وحدات k بوحدات $M^{1-n} L^{n-1} \text{sec}^{-1}$.

قوانين المعدل Rate laws

١ - مرتبة الصفر Zero Order

نعتبر التفاعل $aA + bB \rightarrow \text{products}$. ونفترض أنه عند تحديد مرتبة هذا

التفاعل عمليا ، وجد أنه يسرى طبقا لمعدل ثابت ، أى أنه

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_0 [A]^0 [B]^0 = k_0 \quad (4-a)$$

لا يعتمد على تركيز أى من المواد المشتركة فى التفاعل .

وتدل مقارنة هذه المعادلة بالعلاقة (2) على أن كلا من n, m تساوى الصفر .
وحيث أن مرتبة التفاعل تساوى الصفر . وتعرف العلاقة (4-a) بالقانون المتفاضل
لمعدل من مرتبة الصفر . ويمكن بالتكامل أن تقدم هذه العلاقة بصيغة أخرى . فعند زمن
ابتدائى قدره $t=0$ ، يكون تركيز المادة A الابتدائى هو $[A]_0$. وعند نهاية الفترة
الزمنية ، التى حدثت خلالها كمية من تفاعل قدرها x (أى أستهلك ax moles من A) ،
فإن

$$[A]_t = [A]_0 - ax \quad (4-b)$$

وبذلك يكون

$$-\frac{1}{a} d[A] = k_0 dt \quad (4-c)$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = a k_0 \int_0^t dt$$

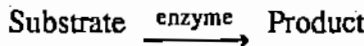
$$[A]_0 - [A]_t = a k_0 t \quad (4-d)$$

$$x = k_0 t \quad (4-e)$$

$$k_0 = \frac{x}{t} \text{ M L}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (4-f)$$

وتعرف هذه العلاقة ، التى توضح مقدارا ثابتا للتغير فى التركيز مع التغير فى
الزمن ، بالمعادلة المتكاملة لقانون معدل من مرتبة الصفر .

وبالرغم من أن التفاعلات ذات المرتبة صفر نادرة ، إلا أنه من الممكن أن نجد مرتبة
الصفر بالنسبة لتفاعل معين (حيث لا يعتمد معدل التفاعل على تركيز المادة المتفاعلة) .
وبالنسبة لبعض التفاعلات ، وعند ظروف معينة ، يعبر عن المعدل الابتدائى بالنسبة لتفاعل
يحقره انزيم كما يلى



$$\text{Initial rate} = k [\text{Enzyme}]$$

أى أن التفاعل يكون مرتبة أولى بالنسبة لتركيز الانزيم ، ولكنه مرتبة الصفر بالنسبة لتركيز المادة الخاضعة للتفاعل (substrate) . وبالنسبة لتلك الأنواع من التفاعلات الكيميائية التي تكون سرعة تفاعلها ثابتة ، ولا تتأثر بالتغيرات في تركيز واحدة أو أكثر من المواد المتفاعلة ، فإن معدل التفاعل يتأثر ببعض العوامل الأخرى (غير التركيز) ، التي تؤثر في سير التفاعل ، مثل كمية الضوء الممتص في بعض التفاعلات الفوتوكيميائية (photochemical reactions) ، أو كمية عامل الحفز في التفاعلات المحفزة (catalytic reactions) . وأغلب التفاعلات التي تحدث على سطوح (ولا سيما ذات درجة الامتزاز (adsorption) العالية) ، تكون من مرتبة الصفر ، مثل تفكك الامونيا على سطح التنجستن ، أو الموليبدنم ، أو النيكل . وكذلك تفكك الهيدروجين على سطح الذهب .

٢ - تفاعلات المرتبة الأولى First Order Reactions

في تفاعلات المرتبة الأولى يكون $m+n=1$. والحالة الأكثر شيوعا هي التي يتبين فيها بالتجربة أن معدل التفاعل يعتمد على القوة الأولى لتركيز متفاعل واحد فقط ، فبالنسبة لتفاعل من المرتبة الأولى $A \rightarrow \text{products}$ يمكننا أن نعبر عن القانون المتفاضل للمعدل كما يلي

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

وإذا رمزنا للتركيز الابتدائي للمادة A بالرمز a (بوحدات التركيز الملائمة) ،

فإن تركيزها بعد سريان التفاعل لفترة زمنية t يساوى (a-x) ، ولذلك يكون

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k (a-x)$$

أو

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)$$

وتعطي هذه المعادلة ، العلاقة بين معدل تفاعل المرتبة الأولى بمعرفة التركيز الابتدائي

a ، وكمية المادة المتفاعلة x . وبإعادة الترتيب ، والتكامل نجد أن :

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = \int k dt$$

أو

$$-\ln(a-x) = kt + \text{const.}$$

ويمكن تقييم ثابت التكامل ، بالإشارة إلى أن $x=0$ ، وعندما تكون $t=0$ (أى

أن $-\ln a = \text{const.}$) وبذلك تصبح المعادلة الكاملة كما يلي

$$\ln a - \ln(a-x) = kt \quad (5-a)$$

ومنها يمكن إيجاد العلاقة التالية

$$\ln \frac{a}{(a-x)} = kt \quad (5-b)$$

وبإعادة ترتيب العلاقة (5-b) نجد أن :

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a-x)} \quad (5-c)$$

أو

$$t = \frac{1}{k} 2.303 \log \frac{a}{(a-x)} \quad (5-d)$$

أو

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \quad (5-e)$$

وحيث أن اللوغاريتم ليس له وحدات (unitless) ، فإن وحدات k هي sec^{-1} .

ونرى من المعادلة (5-e) أن k تعبر عن الكسر المتفاعل في وحدة الزمن . فإذا

كانت قيمة $k = 0.02 \text{ sec}^{-1}$ ، فإن ذلك يعنى أن $\frac{2}{10}$ من مقدار 1% من المادة الموجودة

سوف يتفاعل أثناء الثانية الأولى لبدء التفاعل . وهذا صحيح بصرف النظر عن كمية المادة ،

وحدات التركيز .

وبمعرفة التركيز الابتدائي a ، وتركيز المادة المتفاعلة عند أزمنة مختلفة ، وبالتعويض

عن قيم a ، $(a-x)$ ، t ، يمكن التعويض في المعادلة 5-e . وإذا كان التفاعل من

المرتبة الأولى ، كانت قيم k الناتجة ، ثابتة في مدى نفة التجربة . ولكن إذا كانت القيم الناتجة تحيد عن بعضها بمقادير محسوسة ، لا يعتبر التفاعل من المرتبة الأولى ، ويجب المحاولة مع معادلات لمراتب أعلى . وإيجاد العلاقة التي تتناسب معها نتائج التجارب التي أجريت .

مثال (٩) ، عند درجة حرارة معينة ، كانت قيمة ثابت المعدل لتفاعل أحادي

$$k = 1.00 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ الجزيئية لتحلل ثنائي النيتروجين خماسي الاكسيد}$$

أ - احسب المعدل إذا كان تركيز N_2O_5 هو (i) 0.25 mol l^{-1} ، (ii) 0.5 mol l^{-1}

ب - إذا كان تركيز N_2O_5 الابتدائي هو 0.5 mol l^{-1} ، أحسب التركيز بعد 100 hrs

الأجابة أ - المعدل يساوى $k [\text{N}_2\text{O}_5]$ ، وبذلك فإن

$$(i) R = (1.00 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-5}) [0.25 \text{ mol l}^{-1}] \\ = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

$$(ii) R = (1.00 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-5}) [0.5 \text{ mol l}^{-1}] \\ = 5 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

ب - معادلة التفاعل هي $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ، والمعدل يساوى

$$R = -d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\therefore \ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]_t} \right) = kt$$

$$\ln \left(\frac{0.50}{[\text{N}_2\text{O}_5]_t} \right) = (1.00 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}) (360,000 \text{ sec})$$

$$\ln [\text{N}_2\text{O}_5]_t = \ln (0.50) - 3.60$$

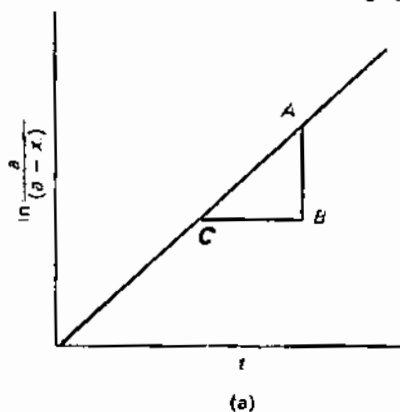
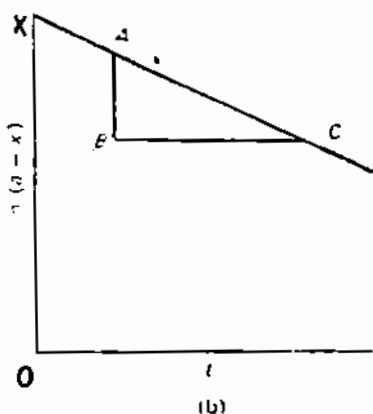
$$\lg [\text{N}_2\text{O}_5] = \lg (0.50) - 3.60 / 2.303$$

$$= -0.30 - 1.57 = -1.87$$

$$[N_2O_5] = 1.3 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

ويكون تفاعل معين من المرتبة الأولى ، إذا أعطت علاقة بيانية بين $\ln a / (a - x)$ مقابل t خطا مستقيما .

والطريقة التبادلية الأقل استهلاكاً للوقت هي رسم علاقة بيانية بين $\ln (a-x)$ مقابل t (انظر العلاقة 5-a) . وفي هذه الحالة الأخيرة يكون للخط المستقيم ميل سالب ، وإن نقطة التقاطع مع المحور y هي $\ln a$. ويعطى الميل قيمة ثابت المعدل k . ويكون $\text{slope} = (-k / 2.303)$ ، ومنه $k = -2.303 (\text{slope})$. ويوضح الشكل (١) هاتين الطريقتين



شكل (١) طريقتان لرسم مخطط نتائج قياسات تفاعل من المرتبة الأولى .

(b) $\ln (a-x)$ مقابل t

(a) $\ln a / (a-x)$ مقابل t

الميل (سالب) $AB / BC =$

الميل (موجب) $AB / BC =$

$k =$ (وحدات زمن^{-١})

$k =$ (وحدات زمن^{-١})

التقاطع $\ln a = ox$

وتعرف الطريقة الثالثة لتحديد ما إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى ، بطريقة الحياة الكسرية (fractional life method) وفيها يحدد الزمن اللازم لكي يحدث تفاعل كسر محدد من المادة المتفاعلة ، وهو عادة النصف بالنسبة لقيم مختلفة من تركيزات المادة المتفاعلة a . ولنعبر أن $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لكي يكتمل نصف تفاعل من المرتبة الأولى ،

وبذلك فإن $x = a/2$ ، وبالتعويض في العلاقة (5-d) نجد أن

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln (a / 1/2 a) = \frac{1}{k} \ln 2$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{0.6932}{k} \quad (5-f)$$

وتوضح العلاقة (5-f) أن الزمن المستغرق لكي يكتمل نصف تفاعل $(t_{1/2})$ ، أو

نصف الحياة (half - life) لا يعتمد على التركيز الابتدائي a .

وإذا حصلنا على نتيجة بأن نصف الحياه بالنسبة لتفاعل معين ، لا يعتمد على

التركيز الابتدائي ، فإن ذلك يعتبر دليلا على أن التفاعل من المرتبة الأولى . ويعنى ذلك أن

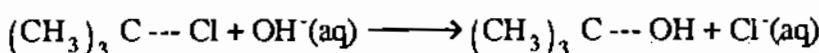
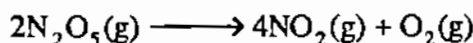
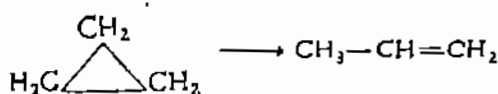
الزمن الذى يستغرقه تفاعل من المرتبة الأولى لكى يسرى من تحول قدره 0.0 إلى % 50

تحول ، هو بالضبط نفس الزمن اللازم لكى يسرى من تحول قدره 50 إلى % 75 تحول

..... وهكذا . وغالبا مايسمح الفحص البسيط لمعطيات النتائج العملية بالقرار السريع بما

إذا كان التفاعل مرتبة أولى أم لا . وتتضمن الأمثلة النموذجية لتفاعلات المرتبة الأولى

المعادلات المتناسبة جزئيا التالية :



والاضمحلال اشعاعى النشاط radio active decay

معدل الاضمحلال اشعاعى النشاط Rate of radioactive decay

تعتبر اضمحلال عنصر مشع عملية عشوائية ، ولا تتأثر بعوامل خارجية مثل

التغيرات فى درجة الحرارة . ويتناسب معدل الاضمحلال تناسباً طردياً مع عدد الذرات

الموجودة ، وتتبع قانون أسى (exponential law) يتناقص فيه معدل الاضمحلال مع

الزمن .

وكيناتيكيًا يكون التفاعل من المرتبة الأولى ، ويمكن التعبير عنه بالعلاقة التالية

$$\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (6 - a)$$

حيث N - عدد الذرات المشعة ، t - الزمن ، λ - مقدار ثابت وبعادة ترتيب

العلاقة (6-a) ، ثم التكامل ، نجد أن :

$$-\int \frac{dN}{N} = \lambda \int dt$$

$$\text{or} \quad -\ln N = \lambda t + \text{const.}$$

فإذا كان عدد الذرات المشعة الموجودة هو N_0 عند زمن $t = 0$ ، فإن

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

$$\text{and} \quad -\ln N = \lambda t - \ln N_0$$

$$\text{or} \quad \ln (N_0 / N) = \lambda t$$

ويتحول اللوغارتم للأساس e إلى اللوغارتم العادي ، نجد أن

$$2.303 \lg (N_0 / N) = \lambda t \quad (6 - b)$$

وانعتبر أن $t_{1/2}$ تمثل الزمن اللازم للفعالية الابتدائية لكي تقل إلى النصف

أي أن $N_0 = 2N$ ، فإن

$$2.303 \lg (N_0 / 1/2 N_0) = 2.303 \lg 2 = \lambda t_{1/2}$$

$$\text{or} \quad 0.6932 = \lambda t_{1/2}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{0.6932}{\lambda} \quad (6 - c)$$

وتوضح العلاقة (6-c) أن

الزمن الذي يستغرقه نصف الفعالية لكي

يتلاشى ($t_{1/2}$) ، أو نصف الحياة ، لا

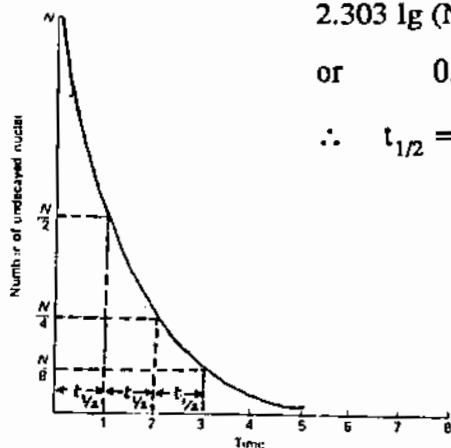
يعتمد على عدد الذرات النشطة إشعاعياً

الموجودة . ويعتبر نصف الحياة بالنسبة

لذرة مشعة ، ثابتاً يميز تلك الذرة ، وكذلك

أيضاً قيمة λ التي تعرف بثابت

الاضمحلال (decay constant) .



شكل (٢) الاضمحلال الأسي لعنصر نشط إشعاعياً .

وعمليا تتراوح قيمة نصف الحياة للعناصر ذات النشاط الاشعاعى بين ملايين السنين الى 1/100 من الثانية .

ويمكن كتابة العلاقة (6-c) بالصورة التالية

$$N_0 / N = e^{\lambda t}$$

$$\text{or } N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (6 - d)$$

وإن العلاقة البيانية بين N (عدد النويات غير المضمحلة) مقابل الزمن يعطى منحنى العلاقة الأسية (exponential) المألوفة والتي نجد منها أن فترات متساوية من الزمن تشير إلى نفس التغير الكسرى في N (انظر الشكل ٢) .

ويقاس dN / dt - عدد الاضمحلالات النووية لكل وحدة زمن . ووحدة النشاط الاشعاعى هى البيكورييل (bequerel, Bq) ، وإن اضمحللا نوويا فى الثانية قدره 3.7×10^{10} Bq يساوى 1 كيرى (Ci) والذي هو عبارة عن فعالية واحد جرام من الراديوم .

مسألة (٢) أمكن رصد تفاعل تفكك مادة غازية ، بقياس الضغط الكلى p فى

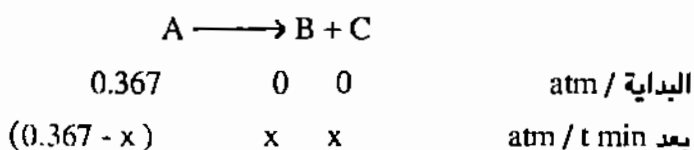
وعاء التفاعل .

time/s	0	300	600	900	1200
P/atm	0.367	0.526	0.604	0.662	0.691

وقد وصلت قيمة الضغط فى النهاية إلى قيمة تساوى تقريبا 0.736 atm . وضح أن ذلك التفاعل من المرتبة الأولى وقدر الأزمنة التى يكمل فيها التفاعل 50% ، 75% من التفاعل . أوجد قيمة ثابت المعدل لهذا التفاعل.

الحل : حيث أن الضغط النهائى هو الضغط الابتدائى (فى مدى خطأ التجربة)

فإنه يمكن أن يقال بأن الغاز المتفاعل يتفكك إلى غازين آخرين . ويمكن حينئذ التعبير عن التفاعل كما يلى



ضغط الخليط الغازي عند زمن t يساوي

$$(0.367 - x) + x + x = (0.367 + x) \text{ atm.}$$

ويمكن من هذه العلاقة حساب قيم x عند أزمنة مختلفة

فعند $t=300$ نجد أن

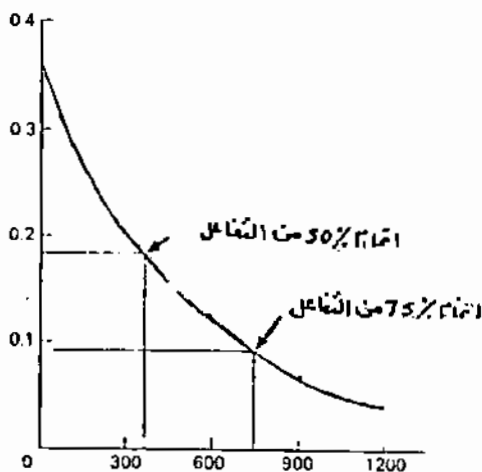
$$(0.367 + x) = 0.526 \quad ; \quad x = 0.159$$

وضغط الغاز A المرادف هو

$$(0.367 - x) = (0.367 - 0.159) = 0.208 \text{ atm}$$

ويمكن إيجاد القيم الثلاث الباقية بنفس الطريقة ، ومنها نحصل على العلاقة التالية

الزمن / ثانية	0	300	600	900	1200
ضغط الغاز المتفاعل (P,atm)	0.367	0.208	0.130	0.072	0.043



شكل (٣) مخطط العلاقة بين ضغط الغاز المتفاعل مقابل الزمن .

ويوضح الشكل (٣) المخطط الناتج

من رسم علاقة بيانية بين ضغط المادة المتفاعلة A مقابل الزمن t . ومنه نرى أن الزمن المستغرق لكي يصل التفاعل اكتمال 50% ، هو 375 s ، وأن الزمن الذي يستغرقه التفاعل لكي يصل إلى اكتمال 75% هو 750 s . وحيث أن الزمن اللازم للوصول من اكتمال قدره 50% إلى 75% هو 375 s ، وهو نفس الزمن الذي استغرقه التفاعل لكي يحدث (اكتمال من 0.0 إلى 50% ، فإن التفاعل من المرتبة الأولى . ويمكن حساب ثابت معدل التفاعل k بتطبيق العلاقة :

$$t_{1/2} = \frac{0.6932}{k}$$

وبالتعويض عن $t_{1/2}$ في هذه العلاقة نحصل على قيمة $k = 1.848 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

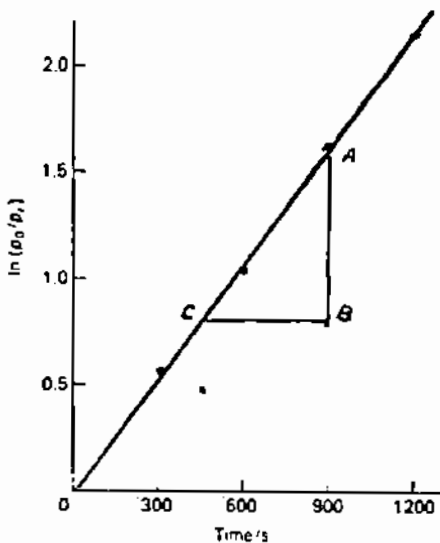
هل أضر : من الممكن حل هذا المثال بطريقة أخرى . إذا يمكن اعتبار الضغط الابتدائي P_0 للغاز المتفاعل A ، أنه يعبر عن حد التركيز في العلاقة (5-c) . وبالمثل يمكن اعتبار ضغط الغاز المتفاعل A عند زمن قدره t والذي يساوي P_1 ، أنه يعبر عن حد التركيز (a - x) . وبإعادة كتابة المعادلة (5-c) في الصورة الملائمة

$$\ln (P_0 / P_1) = kt$$

فإنه يمكن الحصول على P_0 / P_1 ، وقيم $\ln (P_0 / P_1) = kt$ عند أزمنة مختلفة .

1200	900	600	300	0	الزمن / s
8.535	5.097	2.823	1.764	1	P_0 / P_1
2.144	1.629	1.038	0.568	0	$\ln (P_0 / P_1)$

ووضح الشكل (٤) المخطط الناتج من رسم علاقة بيانية بين $\ln (P_0 / P_1)$ مقابل t ، ومنه نجد أن قيمة ميل الخط المستقيم AB/BC هي 1.778×10^{-3} or $0.8 / 750$.



وبذلك ، فإن قيمة ثابت المعدل k هي $1.778 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، والتي تعتبر أكثر دقة من القيمة المقترنة سابقا $1.848 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. نتيجة لاختلاف عند رسم المنحنى . وقيمة $t_{1/2}$ الناتجة من العلاقة هي

$$t_{1/2} = \frac{0.6932}{k} = \frac{0.6932}{1.778 \times 10^{-3}} = 390 \text{ s}$$

ومن خصائص تفاعلات المرتبة الأولى أن قيمة ثابت السرعة لا تتغير بتغير الوحدات المعبر بها عن التركيز . فإذا كانت وحدات تفاعل هي m مرة مثل الوحدات الأولى ، فإن

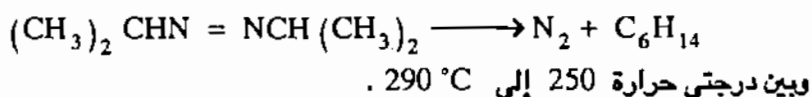
شكل (٤) العلاقة البيانية بين P_0/P_1

$$k = 1/t \lg \frac{ma}{m(a-x)}$$

$$t = 1/k \log \frac{a}{a-x}$$

ومنها

مثال (٣) لاستخدام الضغط في التغيير عن معادلة التفاعل من المرتبة الأولى ، مثل تفاعلات التفكك الحرارى لأكسيد النيتروز ، وخامس أكسيد النيتروجين ، والاسيتون ، وتفاعل تفكك مركب أزوايزوبرويان إلى هكسان ونيتروجين ، والذي تمت دراسته عند ضغط من 0.0025 إلى 40 mm Hg ،



وكانت النتائج الضرورية هي الضغط الابتدائى للمادة المتفاعلة P_i .
والضغط الكلى للنظام عند الخطوات المتعددة للتفكك p .
ويمكن من هذه النتائج حساب ثابت المعدل كما يلى :

ضغط الأزوايزوبرويان المتبقى P_A يساوى الضغط الابتدائى P_i - النقص فى ضغط المادة المتفاعلة x عند زمن t . وبذلك ، فإنه عند كل خطوة من خطوات التفاعل يكون

$$P_A = P_i - x , P_{\text{N}_2} = P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = x$$

$$P = P_A + P_{\text{N}_2} + P_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$$

$$\therefore P = (P_i - x) + x + x = P_i + x$$

ونرى من هذه العلاقة أن $x = P - P_i$ ، وبالتعويض عن هذه القيمة للمقدار x فى

$$P_A = P_i - x \quad \text{العلاقة}$$

$$P_A = P_i - x = P_i - (P - P_i) = 2P_i - P \quad \text{نجد أن}$$

وحيث أنه فى العلاقة $\ln a/a - x = kt$ نجد أن a تتناسب مع P_i ، وأن

$(a - x)$ تتناسب مع P_A ، فإن التعبير الخاص بثابت المعدل k يصبح

$$k_1 = 2.303/t \lg_{10} P_i/P_A = 2.0303/t \lg_{10} P_i / 2P_i - P$$

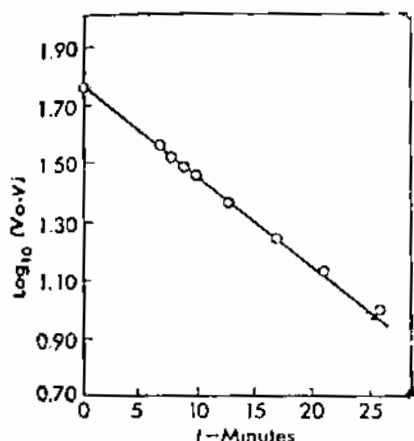
وقد وجد أن متوسط قيم k المحسوبة من النتائج ثابتة تقريبا وتساوى

$2.06 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، مما يوضح أن تفاعل تفكك الأزوايزوبرويان يجب أن يتبع المرتبة الأولى .

مثال (٤) لاستخدام التغيير فى الحجم اثناء التفاعل فى تحديد معدل تفاعل .

يتفكك مركب بنزين ثنائى ازونيوم كلوريد $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NCl}$ المعروف فقط فى محلول ، بسهولة عند تسخينه ليحرر النيتروجين . وأثناء تصاعد النيتروجين ، فإنه يمكن الاستفادة من حجمه المتحرر ، كمقياس للنقص فى تركيز ملح الديازو ، الموضوع فى وعاء التفاعل عند

درجة حرارة ثابتة (فى ترموستات) .
ويجمع الغاز الناتج فى سحاحة للغازات ، وتسجل
حجوم النيتروجين V المتصاعدة عند أزمنة
متعددة .



ولاكمال النتائج المطلوبة ، يعبر عن
التركيز الابتدائى ، بالسنتيمترات المكعبة من
لنيتروجين V_0 المتصاعدة . وذلك من كمية معلومة
من مركب الديازو ، الموجودة أولاً فى وعاء
التفاعل . وبمعرفة V_0 ، V ، يمكن حساب
سرعة التفاعل من العلاقة التالية

شكل (هـ) نتائج مخطط العلاقة بين
 $\lg_{10} (V_0 - V)$ مقابل t لتفكك مركب
بنزين ثنائى ازونيم كلوريد عند 50°C .

$$k = 2.303 / t \lg_{10} a / (a - x) = 2.303 t \lg_{10} v_0 / (v_0 - v)$$

ويوضح الشكل (هـ) نتائج تجربة أجريت عند 50°C باستخدام كمية من بنزين ثنائى

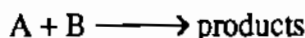
ازونيم كلوريد تكافى 58.3 cc من النيتروجين ، حيث رسمت العلاقة بين $\lg_{10} (v_0 - v)$
مقابل t . والمخطط عبارة عن خط مستقيم ميله هو $\text{slope} = -0.0308$

وبذلك ، فإن

$$k = -2.303 (\text{slope}) = -2.303 (-0.0308) = 0.0709 \text{ min}^{-1}$$

تفاعلات الرتبة الثانية Second Order Reactions

نفترض لدينا تفاعل مرتبة ثانية تمثله المعادلة العامة التالية



ويعبر حينئذ عن معدل التفاعل بالعلاقة

$$-d[A] / dt = k [A][B]$$

والحالة الأولى لهذا التفاعل هى عندما يكون التركيز ان الابتدائيان من A ، B

متساويين ، ويرمز للتركيز بالرمز a . وبعد زمن قدره t يصبح تركيز كل منها $(a - x)$ ، وبذلك

فإن

$$-d(a - x) / dt = k (a - x)^2 \quad , \text{ or}$$

$$dx / dt = k (a - x)^2$$

وبإعادة الترتيب ، والتكامل ، نجد أن

$$\int dx / (a-x)^2 = \int k dt \quad \text{or}$$

$$\left(\frac{1}{a-x} \right) = kt + \text{const}$$

ويمكن إيجاد ثابت التكامل ، باعتبار أن $x = 0$ ، عندما تكون $t = 0$

$$\therefore \frac{1}{a} = \text{const} .$$

$$1/(a-x) - 1/a = kt .$$

وتصبح المعادلة التامة كما يلي

وبذلك يكون

$$t = 1/k. x / a (a - x) \quad (7 - a)$$

ومن الضروري الحرص عند تعريف الظروف التي يمكن عندها تطبيق العلاقة (7 - a)

إذ أنه يجب أن يتضمن التفاعل استهلاك تركيزين متساويين من كل من المادتين المتفاعلتين A ، B ، أثناء سيرانه ، مالم توجد مادة متفاعلة واحدة ، وكذلك عندما يكون التركيزان الابتدائيان للمادتين A ، B متساويين .

ويأخذ هذه الاحتياطات بعين الاعتبار فإن التفاعل المعين يكون من المرتبة الثانية إذا

كان مخطط العلاقة بين $x/a (a - x)$ مقابل الزمن t ، يعطى خطا مستقيما . وإن ميل المخطط يعطى قيمة ثابت المعدل k ، ووحداته في هذه الحالة هي $\text{conc}^{-1} \text{time}^{-1}$.

وإن نصف الحياه لتفاعل المرتبة الثانية ، والذي تنطبق عليه المعادلة (7 - a) ،

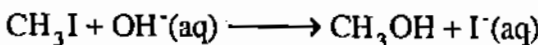
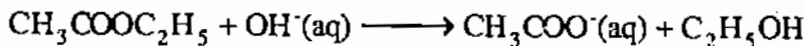
يمكن إيجاده بسهولة بالتعويض بالمقدار $x = a/2$ ، ويصبح التعبير النهائي كما يلي

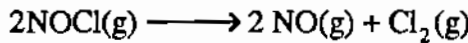
$$t_{1/2} = 1/ka \quad (7 - b)$$

أى أن نصف الحياه (half - life) يتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي موفوعا

للقوة الأولى . وفيما يلي بعض الامثلة النموذجية لتفاعلات من المرتبة الثانية ، والتي تتفق مع

المعادلتين (7 - a) ، (7 - b) .





وبلاحظ أنه في التفاعل الأخير توجد مادة متفاعلة واحدة، ويعبر عن معادلة

المعدل كما يلي :

$$-d[\text{NOCl}] / dt = k [\text{NOCl}]^2$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k (a - x)^2$$

وبالتكامل تصبح العلاقة

$$\left(\frac{1}{a - x} \right) = kt + 1/a \quad \text{or} \quad k = 1/at (x/a - x) \quad (7 - c)$$

وعند رسم علاقة بيانية بين $1/(a - x)$ مقابل t سوف ينتج خط مستقيم ميله

يساوى k ، ونقطة تقاطعة مع المحور (y) تساوى $1/a$. ومرة ثانية، فإن المعادلتين (7 - a)،

(7-b) تنطبقان فقط على المثالين الأولين، إذا كان تركيزا المادتين المتفاعلتين الابتدائيتين

متساويين.

مثال (٥) محلول من استيات الميثيل، وهيدريكسيد الصوديوم في ترموستات عند

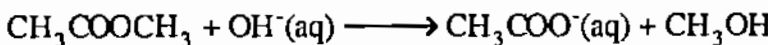
298K، تركيز كل منها 0.01 M. وكانت نتائج معايرة عينات من الخليط مقابل حمض

قياسي عند أزمنة مختلفة هي :

time / s	0	180	300	420	600	900	1260
$[\text{OH}^- (\text{aq})]$ m mol l^{-1}	10.0	7.40	6.34	5.50	4.46	3.63	2.88

وضح أن التفاعل من المرتبة الثانية

الحل: معادلة التفاعل الاستيكمترية هي



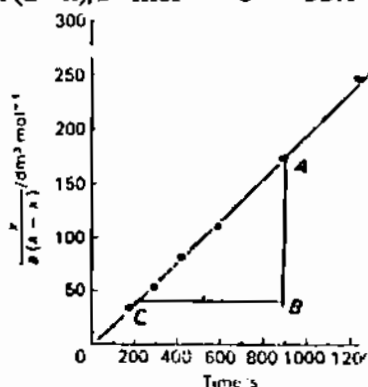
حيث أنه في بادئ الأمر كان تركيزا الاستر، والقلوى متساويين، وأن التركيزين

المستهلكين منهما أثناء التفاعل متساويين، فإنه يمكن تطبيق العلاقة (7 - a). وما نحتاجه

هو حساب كمية القلوى المستهلك x ، وكذلك المقدار x/a عند أزمنة مختلفة. وهذه

القيم موضحة فيما يلي

time / s	0	180	300	420	600	900	1260
$(a - x) \text{ m mol l}^{-1}$	10.0	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.88
$x/\text{m mol l}^{-1}$	0	2.60	3.66	4.50	5.36	6.37	7.12
$x/a (a - x)/\text{l}^3 \text{ mol}^{-1}$	0	35.1	57.7	81.8	115.1	175.5	247.2



ويوضح الشكل (٦) أن مخطط العلاقة

بين $x/a (a - x)$ مقابل t يعطى خطاً

مستقيماً ، دلالة على أن التفاعل من المرتبة

الثانية، وأن ميل الخط المستقيم AB/BC له قيمة تساوي $136/700$ أو 1.94×10^{-1} .

وبالتالي تكون قيمة ثابت المعدل

$$k = 1.94 \times 10^{-1} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

شكل (٦) مخطط العلاقة بين $x/a (a - x)$ مقابل t

والحالة الثانية لتفاعل المرتبة الثانية هي عندما يبدأ التفاعل بمقادير غير متكافئة

من A ، B ، فإذا كان النقص في تركيز كل منهما بعد زمن قدره t هو x ليصبحتركيزيهما $(a-x)$ ، $(b-x)$ على الترتيب ، فإنه يعبر عن معدل تفاعل المرتبة الثانية في

هذه الحالة بالعلاقة :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x)$$

وبتكامل هذه العلاقة ، مع الأخذ في الاعتبار أن $x = 0$ ، عندما تكون $t = 0$ ،

نجد أن

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg_{10} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (7-d)$$

وتصلح هذه العلاقة (7-d) للتطبيق على تفاعل يطبع المرتبة الثانية . ويمكن

اختيار هذه التعبيرات بالنسبة لتفاعلات المرتبة الثانية ، وذلك بواسطة الطرق التي شرحت

لتفاعلات المرتبة الأولى . إذ يعوض عن قيم a ، b ، x في العلاقة (7-d) ، أو عن قيم x ، a في العلاقات (7-c - 7-a) مع قيم الزمن t ، فإنه يمكن إيجاد قيمة k أو يمكنتقييم قيمة k بيانياً ، وبالنسبة للعلاقة الأخيرة (7-d) فإنه يستحسن كتابتها بالصورة

التالية

$$\frac{2.303}{(a-b)} \lg_{10} \left(\frac{a-x}{b-x} \right) = k_2 t - \frac{2.303}{a-b} \lg_{10} \left(\frac{b}{a} \right) \quad (7-e)$$

والتي نرى منها أنه ، حيث أن k_2 ، a ، b ثوابت بالنسبة لأي تجربة معطاه ، فإن رسما بيانيا للجانب الأيسر من هذه العلاقة مقابل t ، يجب أن يعطى خطا مستقيما ميله يساوى k_2 .

ولا يمكن استخدام طريقة نصف الحياه بالنسبة لتفاعلات يكون فيها تركيزا A ، B مختلفين ، نظرا لأنه سوف يكون للمادتين A ، B أزمنة مختلفة لنصف الحياه . ومع ذلك ، فإنها يمكن أن تستخدم حيث يكون التركيز ان متساويين ، أو حيث تكون المادتان المتفاعلتان متماثلتين .

ويمكن القول بصفة عامة أن فترة نصف الحياه لأي تفاعل ذي مرتبة n ، تتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي مرفوعا للقوة $(n-1)$ ، أي أن

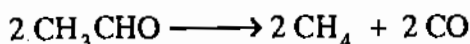
$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \quad (7-f)$$

ويعتمد ثابت التناسب في العلاقة (7-f) على مرتبة التفاعل ، وهو يساوى $\ln 2/k_1$ بالنسبة للمرتبة الاولى ، $1/k_2$ بالنسبة للمرتبة الثانية ، $3/2 k_3$ بالنسبة للمرتبة الثالثة .

وفي تفاعلات المرتبة الثانية ، تعتمد قيمة ثابت السرعة k ، على وحدات التركيز المستعملة ، فإذا عبرنا بوحدات قدر الوحدات الاولى m مرة فإن

$$\begin{aligned} k_2 &= 1/t \cdot mx / ma \cdot m (a - x) \\ &= 1/t \cdot x/a (a - x) \cdot 1/m \end{aligned}$$

وهناك عدد كبير من التفاعلات الغازية المتجانسة التي تتبع المرتبة الثانية ، ومن أمثلتها التفكك الحرارى ليوريد الهيدروجين ، ثانى اكسيد النيتروجين ، والأوزون ، وأول اكسيد الكلور ، نيتروزيل الكلوريد ، الفورمالدهايد ، والاسيتالدهايد ، وكذلك اتحاد اليود ، والهيدروجين لتكوين يوريد الهيدروجين ، ويلمرة الاثيلين ، ودرجة الاثيلين ، وغيرها .
مثال (٦) : يمكن توضيح سلوك التفاعلات التي تتبع المرتبة الثانية بدراسة تفاعل تفكك الاسيتالدهايد .



ويصحب هذا التفاعل عند حجم ثابت ، زيادة في الضغط ، تقاس بواسطة مانومتر متصل بالنظام ، بحيث يمكن استخدامه في تتبع مسار التفاعل . ويمكن حساب قيمة k_2

من قياسات الضغط كما يلي :

إذا كانت P_i - الضغط الابتدائي للاسييتالدهايد في الحالة الغازية .

x - النقص في الضغط بعد فترة من الزمن قدرها t

فإن ضغط المادة المتفاعلة عند زمن قدره t هو $(P_i - x)$

وبينما ينقص ضغط بخار الاسيتاايد بمقدار x ، فإن هناك زيادة في الضغط

نتيجة عن وجود كل من الميثان ، وأول اكسيد الكربون بنفس المقدار x لكل منهما . وتصبح

معادلة الضغط الكلي p للنظام هي :

$$P = P_{\text{CH}_3\text{CHO}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}}$$

$$P = (P_i - x) + x + x$$

$$P = P_i + x$$

ومنها يمكن إيجاد قيمة x على هيئة العلاقة التالية

$$x = P - P_i$$

وحيث أن $P_i \propto a$ وأن $(P_i - x) \propto (a - x)$

$$k_2 = 1/at \cdot x / (a - x) \quad \text{وبالتعويض في العلاقة}$$

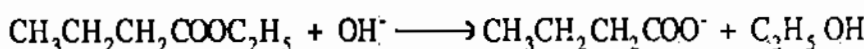
$$\therefore k_2 = 1/P_i t \cdot x / (P_i - x)$$

ومن أمثلة تفاعلات المرتبة الثانية التي تحدث في محاليل ، تذكر تفاعل تصبن عديد

من الاسترات في وجود قواعد ، والتحلل المائي للإسترات ، الأميدات ، والأسيتال ، وأسترة الاحماض العضوية .

مثال (٧) سوف ندرس تفاعل تصبن بيوتيرات الإيثيل بواسطة أيون الهيدروكسيل

في محلول مائي عند 20°C



ويحضر خليط التفاعل ، بمزج محلول بيوتيرات الإيثيل ، وهيدروكسيد الباريوم ،

لنحصل على تركيز ابتدائي للاسترة قدرة (a) وللقاعدة قدره (b). ويجري تتبع التفاعل

بإزاحة عينات من المحلول من أن لآخر ، ومعايرتها بمحلول قياسي لحمض ، لتحديد تركيز

بإزاحة عينات من المحلول من آن لآخر ، ومعايرتها بمحلول قياسي لحمض ، لتحديد تركيز هيدروكسيد الباريوم غير المتفاعل.

وتعبر القيم (a-x) عن المقدار (a) مطروحا منه كمية القاعدة المتفاعلة، وقيم (b-x)

عن تركيزات القاعدة في كل مرة ، ويمكن حساب قيمة k_2 من العلاقة

$$k_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

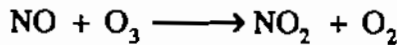
ويمكن التأكد من النتيجة برسم علاقة بيانية بين المقدار

$$2.303 / (a-b) \lg_{10} (a-x) / (b-x)$$

مقابل t لنحصل على خط مستقيم .

مثال (٨) . إذا كان ثابت المعدل عند 25°C بالنسبة لتفاعل من المرتبة الثانية بين

غازي NO ، O_3



$$1.20 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{هو}$$

(أ) وإذا كان التركيزان الابتدائيان لكل من غازي NO ، O_3 هو 0.10 mol l^{-1} .

أوجد تركيز O_3 بعد 1.0 sec في وعاء ثابت الحجم.

(ب) وإذا كان التركيزان الابتدائيان لكل من غازي NO ، O_3 هو 1.0 g l^{-1} ،

أوجد تركيز O_3 بعد 10^{-5} sec .

الاجابة

(أ) حيث أن التركيزان الابتدائيان متساويين فإنه يمكن استخدام العلاقة (7-a) .

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$\frac{1}{[\text{O}_3]_t} - \frac{1}{0.10 \text{ mol l}^{-1}} = \frac{1.20 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}} t$$

$$\frac{1}{[\text{O}_3]} = (1.20 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}) (1 \text{ sec})$$

$$[\text{O}_3] = 8.30 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$$

(ب) لا يمكننا استخدام العلاقة (7-a) لأن التركيزان الابتدائيان ليسا متساويين ،

ولكن حيث أن $a = b = 1$ ، فإنه يمكن استخدام العلاقة (7-d) .

$$\left[\frac{1}{(0.021 - 0.033) \text{ mol l}^{-1}} \right] \ln \left[\frac{0.033 (0.021 - x)}{0.021 (0.033 - x)} \right] \\ = (1.2 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}) (10^{-5} \text{ sec})$$

$$\therefore 2.303 \lg \left(\frac{6.3 \times 10^{-4} - 0.033 x}{6.3 \times 10^{-4} - 0.021 x} \right) = (1.2 \times 10^2 \text{ l mol}^{-1}) (-0.012 \text{ mol l}^{-1})$$

$$\lg \left(\frac{6.3 \times 10^{-4} - 0.033 x}{6.3 \times 10^{-4} - 0.021 x} \right) = -6.3$$

$$\therefore \frac{6.3 \times 10^{-4} - 0.033 x}{6.3 \times 10^{-4} - 0.021 x} = 0.23 \quad ; \quad x = 1.7 \times 10^{-2}$$

وحيث أن x هي تركيز O_3 فإنه يساوى $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ بعد 10^{-5} sec .

تفاعلات المرتبة الثالثة Third order reactions :

النوع العام لتفاعلات المرتبة الثالثة $A + B + C \rightarrow \text{Products}$ هو الذى

يتفاعل فيه ثلاث جزيئات مختلفة. وإذا كانت المواد المتفاعلة موجودة جميعها بتركيزات

إبتدائية مختلفة a, b, c وكان x هو النقص فى تركيز كل منها عند زمن قدره t ، فإن

معادلة المرتبة الثالثة هي :

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x) (b - x) (c - x) \quad (8 - a)$$

وتكامل هذه العلاقة معقد .

وإذا تساوى التركيزان الإبتدائيان لمادتين، أى أن $a = b$ ، فإن العلاقة (8-a)

تختصر الى الصورة التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)^2 (c - x) \quad (8 - b)$$

وإذا كان هذان التركيزان المتساويان لجزيئين من نفس النوع حيث $2A + B \rightarrow \text{Products}$ ،

فإن التركيزات عند أى زمن تساوى $(a - 2x)$ ، $(b - x)$ ، وتصبح معادلة المعدل كما يلي

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)^2 (b - x)$$

وأبسط حالة هي بالنسبة لتفاعل من النوع $3A \rightarrow \text{Products}$ ، أي تفاعل فيه $a = b = c$ ومعادلة المعدل هي :

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)^3 \quad (8 - c)$$

وبالتكامل ، نجد أن

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} \right] \quad (8 - d)$$

$$= \frac{1}{2ta^3} \left[\frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} \right] \quad (8 - e)$$

ومن المعادلة (8-d) ، فإن فترة نصف الحياة لتفاعل من المرتبة الثالثة تساوى

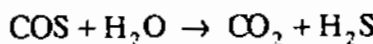
$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3a^3} \quad (8 - f)$$

وبذلك ، فإنه لمثل هذا التفاعل يتناسب نصف الحياه $t_{1/2}$ تناسباً عكسياً مع a^3 .
وبالنسبة لتفاعلات في وسط غازي تعرف فقط خمس تفاعلات غازية متجانسة ، تتبع
المرتبة الثالثة ، وهي تتضمن تفاعل NO مع الكلور أو البروم ، أو الأوكسجين ، أو الهيدروجين ، أو
الهيدروجين الثقيل .

أما التفاعلات في محاليل التي تبدو أنها من المرتبة الثالثة فهي أكسدة كبريتات
الحديدوز في الماء ، والتفاعل بين اليود وأيونات الحديدوز في محلول مائي ، والتفاعل بين
كلوريد البنزويل والكحولات في محلول إثيري .

التفاعلات الجزيئية الكاذبة Pseudo-molecular reactions :

يوجد كثير من التفاعلات التي تتبع معادلة معدل تفاعل من المرتبة الأولى ، بالرغم
من أنها في الحقيقة تفاعلات ثنائية الجزيئية أو ثلاثية الجزيئية ، ومثال ذلك تفكك كبريتيد
الكربونيل في الماء .



وطبقاً لقانون فعل الكتلة ، من المفروض أن يكون هذا التفاعل من المرتبة الثانية ، يعتمد فيه معدل التفاعل على تركيز كل من كبريتيد الكربونيل، والماء.

ولكن ، وجد بالتجربة أن معدل التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة لكبريتيد الكربونيل ، وأنه لا يعتمد على تركيز الماء. وتعرف مثل هذه الحالة بالتفاعل الجزيئي الكاذب.

ويمكن تفسير الطبيعة أحادية الجزيئية الكاذبة لهذا التفاعل من حقيقة أن

الماء موجود بكمية وفيرة لدرجة أن تركيزه يبقى عملياً ثابتاً أثناء التفاعل ، وعندئذ يكون :

$$(b - x) = b$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) b \quad (9 - a)$$

وينتج عن تكاملها العلاقة التالية

$$k = b k_2 \equiv \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a - x} \quad (9 - b)$$

والتي هي المعادلة بالنسبة لتفاعل من المرتبة الأولى.

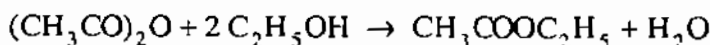
ولكن ، من الواضح أن الثابت الجديد k ليس غير معتمد على التركيز ، مثل ما هو الحال بالنسبة لثابت تفاعل المرتبة الأولى الحقيقية، ولكنه قد يتغير بتغير b تغيراً ملحوظاً. وعندما

يحدث ذلك، فإنه يمكن تعيين الثابت الحقيقي k_2 من قيمة k وذلك بقسمة k/b .

وتصادفنا التفاعلات الجزيئية الكاذبة أينما يبقى متفاعل أو أكثر ثابتاً أثناء مسار التفاعل.

وهذا هو الحال بالنسبة لتفاعلات تجرى في مذيبات، والتي تعتبر هي نفسها إحدى

التفاعلات ، مثل تفكك كبريتيد الكربونيل في الماء، أو أسترة أندريد الإسيستيك في الكحول.



ومرة ثانية ، فإن ذلك يكون صحيحاً بالنسبة للتفاعلات التي تخضع لوجود عامل حفز، حيث

لا يتغير تركيز عامل الحفز .

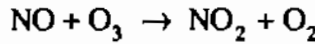
مثال (٨)، أكتب قانون المعدل المتكامل (integrated) ووحدة ثابت السرعة بالنسبة

لتفاعل من المرتبة الثالثة ($n = 3$) الذي له تعبير المعدل التفاضلي $-d[A]/dt = k_3[A]^3$

$$k_3 t = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \quad \text{أن (8-6)}$$

وحدات k_3 هي $\text{l}^2 \text{mol}^{-2} \text{sec}^{-1}$

مثال (٩) ، من معطيات قيم نصف الحياة ، أوجد مرتبة التفاعل التجريبية الصحيحة،
 وقيمة ثابت المعدل للتفاعل التالي



$[\text{NO}]_0 = [\text{O}_3]_0, \text{ Mol/l}$	10	0.10	0.010
$t_{1/2} \text{ sec.}$	8.3×10^{-8}	8.4×10^{-7}	8.3×10^{-6}

الحل ، من الواضح أن $t_{1/2}$ تعتمد على التركيز الابتدائي في هذا التفاعل. وبذلك فإن التفاعل ليس من المرتبة الأولى (المعادلة (5-f) . ويمكننا المحاولة بالنسبة للمرتبة الثانية، وحساب قيم k_2 باستخدام كل تركيز ابتدائي (المعادلة (7 - b)

$[\text{NO}]_0$	1.0	0.10	0.010
k_2	1.20×10^7	1.19×10^7	1.20×10^7

ذلك فإن التفاعل من المرتبة الثانية، وقيمة ثابت السرعة $1.2 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (أنظر المثال (٧) .

ثانياً ، ميكانيكية التفاعل Reaction Mechanism

يتعلق الجزء أولاً من هذا الباب أساساً ، بمعدلات التفاعلات الكيميائية، ومرتبة كل منها، عن طريق تجارب معملية، يمكن ملاحظتها، ومع ذلك فإنه كما هو الحال بالنسبة لنوال الحالة الثيرموديناميكية، يجب أن نهتم بالسلوك الجزيئي، الذي تتضمنه تلك الملاحظات. كما أنه يجب أن نفسر الحقائق التجريبية التي أجريت على نطاق كتلة المادة ككل، عن طريق نماذج ميكروسكوبية (أي عن طريق الجزيئات والذرات).

وبذلك ، سوف نتعامل مرة ثانية مع الذرات، والجزيئات، ونفترض أنواعاً، وتتابعات من تعاملات متبادله بينها لكي نفسر السلوك الملاحظ للمعدل. وكما سوف نرى، فإن هذه الافتراضات قد تؤدي إلى تنبؤات تتفق إتفاقاً جيداً مع النتائج المعملية. ولايعنى ذلك أنها بالتأكيد صحيحة، ولكن، بدلاً من ذلك، فإنه يمكن القول بأنها معقولة، ومتوافقة مع النتائج. وفي بعض الحالات قد يتطلب الأمر أن يفترض للتفاعلات ميكانيكيات بديلة، والتي تتلام جيداً مع المعطيات التجريبية. وأنه من الضروري أن نصل إلى ميكانيكية تفاعل تتفق مع النتائج التجريبية، ولكن قد لا تكون تلك ظروف كافية لكي تكون الميكانيكية المقترحة صحيحة تماماً.

كما سبق أن ناقشنا بإختصار مبدأ التفاعل البسيط (elementary reaction) ، وأنه يحدث عن طريق عملية متكررة الحدوث لحدث جزيئى من نوع واحد ، ففى التفاعل أحادى الجزيئية، يكون هذا الحدث عبارة عن تفكك تلقائى لجزئى واحد . وفى العملية ثنائية الجزيئية يقترب جزيئان من بعضهما إلى حد الإلتصاق (أى يتصادمان) مما ينتج عنه تكسير لبعض الروابط الجزيئية، وتكوين أخرى، ويمكن القول بأن حصيلة ذلك الحدث هو أنه حدث إعادة ترتيب للجزيئات المتفاعلة لتكوين نواتج التفاعل. كما تتطلب التفاعلات ثلاثية الجزيئية، حدوث تصادم فى نفس الوقت بين ثلاثة جزيئات. وعندما يتفق النموذج المقترح مع القوانين التجريبية للمعدل، فإنه يمكن أن يقال أنه فى التفاعلات البسيطة، تكون المرتبة، وجزيئية التفاعل متفتحتين.

وأينما نجد أن صورة التعبير التجريبى لمعدل التفاعل $aA + bB \rightarrow \text{products}$ هي (أنظر العلاقة 2)

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{[dB]}{dt} = k [A]^m [B]^n \quad (10-a)$$

وأن الأسس (m, n ... etc) مساوية للمعاملات الاستيكيومترية (a, b, ... etc) للمواد المتفاعلة ، فإن ذلك يحدثنا على إعتبار أن التفاعل بسيط، وأن له ميكانيكية وحيدة الخطوة مباشرة (ومتكررة). ومع ذلك ، نعود ثانية إلى أنه بينما يكون من الضرورى أن تكون تنبؤاتنا بالنسبة لميكانيكية التفاعل ، تتفق مع التجربة ، إلا أن حقيقة إتفاقيهما لا تؤكد أن تلك الميكانيكية صحيحة. ولا يمكننا القول بالتاكيد المطلق أن تفاعلا لابد أن يحدث طبقا لميكانيكية معينة . ولكن غالبا ما يمكننا أن نخطط تجارب إضافية لكى نثبت أى من الميكانيكيات المتعددة (والتي قد تكون مقبولة) يمكن أن تكون غير صحيحة. وأن ما يمكننا قوله بالتاكيد ، من المعلومات التى نحصل عليها بالنسبة للمعدلات ، هو أنه إذا كانت معاملات التفاعل الاستيكيومترية ، لا تكون هي نفسها مثل الأسس الموجودة فى المعدل، فإنه لا يمكن أن يكون للعملية ميكانيكية بسيطة. أما إذا حدث إتفاق بينها، فمع ذلك ، فإن أقصى ما يمكن أن نقوله، هو أن العملية قد تكون إبتدائية، لأن الحقيقة المطلقة للتعامل بين الذرات والجزيئات ، لا يعلمها إلا المولى سبحانه وتعالى.

وإن مناقشاتنا التالية، بالنسبة للميكانيكيات المعقدة ، سوف تتركز على المساعدة فى تفسير كيف (عند بعض الظروف) تنهض الصورة البسيطة للعلاقة (a - 10) الموضحة

أعلاه، بالنسبة للتفاعلات التي ليس لها ميكانيكية الخطوه الوحيدة البسيطة المتكررة. وإن مايكفى حتى الآن هو أن نكون قادرين على تصور كيف تسرى التفاعلات عن طريق سلوك الجزيئات المنفردة. وبالنسبة للتفاعلات البسيطة، يكون هذا التصور مباشرا، أما بالنسبة للعمليات ذات التعبيرات المعقدة للمعدل، فإنه يلزمها براعة أكثر.

الميكانيكيات المعقدة Complex mechanisms

إن معظم التفاعلات، لاتكون عبارة عن عمليات بسيطة. وحيدة الخطوة المتكررة. ولايمكن تفسير طبيعتها، أو تعبيرات معدلاتها المعقدة، على أنها عبارة عن تكرار لخطوة تصادم جزيئية وحيدة، ولتفسير التفاعلات المعقدة، فإبنا نفترض أن ميكانيكيتها تشتمل على مجموعة من عمليات أحادية الخطوة بسيطة، ترتبط ببعضها البعض.

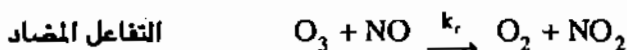
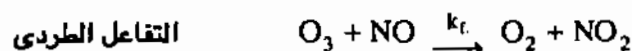
وهناك عديد من الطرق المعقولة، لربط تفاعلات بسيطة ببعضها، حتى يمكن الوصول إلى ميكانيكية ممكنة بالنسبة لتفاعل كيميائى. وفى مناقشاتنا التالية، سوف ندرس التفاعلات المتضادة، أو الإنعكاسية، والتفاعلات الجانبية، أو التي تحدث فى نفس الوقت، والتفاعلات المتتالية، أو المتعاقبة، والتفاعلات المتسلسلة. وكما سوف نرى، فإن التعبير التجريبي للمعدل، سوف يساعدنا على إمكانية الإختيار بين الميكانيكيات المتعددة، والمالحة.

١- التفاعلات المتضادة، أو الإنعكاسية

Opposed or reversible reactions

لقد إعتيننا حتى الآن، وبصفة أساسية، بتفاعلات ذات إتجاه واحد، واتصب تفكيرنا على مسار الخطوط العامة للتفاعل $A + B \rightarrow \text{Products}$ ، وأعتبرنا أن طبيعة النواتج تعيننا لدرجة بسيطة. وبالنسبة لتلك العمليات التي تصورنا بأنها لا إنعكاسية (irreversible)، أكتفينا بإعتبار ذلك المعدل الذي يخفى عنده B, A فقط. ومع ذلك، فإنه يمكن تبرير وجهة النظر هذه فقط، بالنسبة لتفاعل ذى قيمة ثابت إتزان (equilibrium constant) كبيرة للغاية، والذي نتيجة لذلك، يتجه أساسا نحو الإكتمال، أو بالنسبة لخطوات مبكرة جدا فى نظام متفاعل عندما تكون كمية المنتج المتكونة قليلة جداً.

وفى الحقيقة، فإن جميع التفاعلات، تكون تقريبا "إنعكاسية" (reversible)، وأنه مجرد تكوين نواتج (products)، فإنها تبدأ فى التحول إلى مواد متفاعلة (reactants). أو بعبارة أخرى، يكون التفاعل الطردى (forward)، مقترنا (coupled) مع تفاعل مضاد فمثلاً، بالنسبة لتفاعل الأوزون مع أكسيد النيتريك :



ومن المؤلف أن تكتب هذه العلاقة بالصورة التالية :



والتي تدل بصراحة ، على إزواج الإتجاه . وإذا كان كل من التفاعلين الطردى ، والمضاد ، عبارة عن عملية بسيطة أحادية الخطوة، فإن التفاعل الطردى يسرى بالمعدل

$$R_f = k_f [O_3][NO] , \text{ بينما يكون معدل التفاعل المضاد هو } R_r = k_r [O_2][NO_2]$$

وإن معدل تكوين المنتج R سوف يساوى

$$R = \text{معدل الخطوة الطردية البسيطة} - \text{معدل الخطوة المضادة البسيطة} , \text{ أو}$$

$$= \text{معدل تخليق النواتج} - \text{معدل تحطيمها} .$$

$$R = \frac{d[O_2]}{dt} = - \frac{d[O_3]}{dt} = k_f [O_3][NO] - k_r [O_2][NO_2] \quad (11 - a)$$

وإذا كانت $K_f \gg K_r$ ، أو إذا حدثت ملاحظتنا مبكراً جداً فى التفاعل، بحيث

يكون $[O_2]$ ، $[NO_2]$ ، صغيرين جداً، فإن العلاقة (11-a) تصبح

$$R = k_f [O_3][NO] \quad (11 - b)$$

وسريان التفاعل، سوف ينمو تركيزا المنتجين $([O_2]$ ، $[NO])$ ، ويتضائل تركيزا

المنتجين $([O_3]$ ، $[NO])$.

وبناء على ذلك ، فإن $k_f [O_3][NO]$ يتناقص فى المقدار، بينما يزداد

$$k_r [O_2][NO_2]$$

وبذلك ، فإن المعدل الفعال يتناقص تدريجياً، حتى يصل إلى نقطة معينة يتساوى

فيها التفاعل الطردى، مع التفاعل المضاد ولايوجد حينئذ محصلة تقدم. ومن المؤلف أن

يعرف هذا الوضع بحالة الإتزان (equilibrium state) . وفى الحقيقة فإن الإتزان

ديناميكي فبدلاً من أن تكون تلك الحالة التى يقف عندها التفاعل، إلا أن الإتزان هو تلك

الحالة التى يتساوى فيها المعدلان الطردى ، والمضاد ، ويحدث تكوين لكل المواد المتضمنة فى

التفاعل مجرد هدمها. وبذلك ، فإنه لا يحدث تغير إلى مدى أبعد بالنسبة للتركيزات المتعددة. ويمكن التعبير عن حالة الإتزان كما يلي :

$$R_f = R_r$$

$$k_f [O_3][NO] = k_r [O_2][NO_2]$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[O_2][NO_2]}{[O_3][NO]}$$

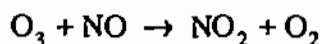
وان التعبير على الجانب الأيمن هو عبارة عن الصيغة المألوفة لثابت الإتزان K_{eq} .

ويتبع ذلك أن ثابت الإتزان هو في الحقيقة النسبة بين المعدلين الطردى، والمضاد :

$$K_{eq} = k_f / k_r \quad (11 - C)$$

والطريقة المعتادة بالنسبة لدراسة كيناتيكية تفاعل، والذي يعتقد أن ميكانيكيته تشتمل على خطوات تفاعل طردى، تقاومه خطوات تفاعل مضاد، هي أولاً، تحديد k_f بواسطة قياسات تجرى في الخطوات المبكرة للتفاعل، عندما يكون من الممكن تجاهل التفاعل المضاد. ثم يمكن بعد ذلك إيجاد k_r من قسمة k_f على ثابت الإتزان. ويمكن قياس ذلك المقدار الأخير (K_{eq}) في تجرية منفصلة، أو حسابه من معطيات الديناميكا الحرارية لمجنولة.

مثال (١٠) ، من المعتقد أن تفاعل الأوزون مع أكسيد النيتريك، يسرى طبقاً ليكينيكية أحادية الخطوة :



وفي معادلة المعدل الملاحظ $R = K_1 [O_3][NO]$ ،

قيمة $k_1 = 1.2 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ، وهذا التفاعل إنعكاسى ، وبإستخدام معطيات الديناميكا الحرارية، الموضحة لكل مادة، إشرح لماذا لا يبدو أن المعدل، يتأثر بتراكم ثانى أكسيد النيتروجين، والأكسجين.

الحل ، يمكن حساب قيمة ثابت إتزان هذا التفاعل كما يلي :

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(NO_2) + \Delta G_f^\circ(O_2) - \Delta G_f^\circ(O_3) - \Delta G_f^\circ(NO)$$

$$= (12.39 + 0.0 - 39.06 - 20.72) \text{ k cal mol}^{-1}$$

$$= - 47390 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = 47390 \text{ cal mol}^{-1} / (2.303)(1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298)$$

$$= 34.75$$

$$K_{eq} = 5.6 \times 10^{34}$$

وحيث أننا نعلم أن $k_i = k_f$ ، فإنه يمكن حساب قيمة k_r باستخدام العلاقة (11-c).

$$\begin{aligned} k_r &= k_f / K_{eq} \\ &= 1.2 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} / 5.6 \times 10^{34} \\ &= 2.1 \times 10^{-25} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

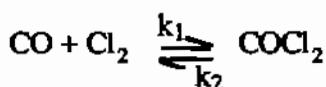
وحيث أن ، فإن المعدل الكلي هو

$$R = 1.2 \times 10^{10} [\text{O}_3][\text{NO}] - 3.75 \times 10^{-25} [\text{O}_2][\text{NO}_2]$$

ومن الواضح أن الحد الثاني على اليمين سوف تزداد أهميته ، عندما يصبح تركيزا NO_2 ، O_2 كبيرين للغاية، بالمقارنة بتركيزي O_3 ، NO . وبالنسبة للتفاعلات ذات قيم ثابت الاتزان الكبيرة جدا (مثل هذا التفاعل)، فإنه يمكن إهمال المعدل المضاد. وان المناقشة الموضحة أعلاه ، والعلاقات المستنبطة (بمافيها العلاقة 11-c) تنطبق أيضا على تلك التفاعلات الإنعكاسية ، التي لا تكون خطوتها الطردية، والمضادة، عبارة عن عمليات وحيدة الخطوة.

مثال (١١) ، التفاعل الذي يسج فيه الفسجين من تفاعل أول أكسيد الكربون،

والكلور، عبارة عن تفاعل إنعكاسي



وقد وجد بالتجربة أن معدلي التفاعلين الطردية، والمضاد على الترتيب هما كالتالي

$$R_f = d [\text{COCl}_2] / dt = k_f [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

$$R_r = - d [\text{COCl}_2] / dt = k_r [\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

(أ) إشرح لماذا لا يكون أي من العمليتين عبارة عن تفاعل بسيط أحادي الخطوة .

(ب) وضح أنه مع ذلك، تكون العلاقة (11-c) قائمه بالنسبة لهذا التفاعل.

(ج) أحسب قيمة ثابت الاتزان عند 25°C ، إذا كانت

$$k_f = 77.8 \text{ l}^{3/2} \text{ mol}^{-3/2} \text{ sec}^{-1} \text{ , and } k_r = 30 \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$$

الإجابة . (١) نلاحظ في أى من الحالتين أن المعاملات الاستيكيومترية، لاتساوى الأسس الكيناتيكية. وفي الحقيقة، فإنه في التفاعل المضاد، يعتمد المعدل على تركيز واحد من المواد المنتجة.

ولو كان التفاعل عبارة عن عملية أحادية الخطوة، لكان التعبير عن المعدل هو كما يلي

$$R_f = k_f [\text{CO}][\text{Cl}_2] \quad , \quad R_r = k_r [\text{COCl}_2]$$

(ب) إن محصلة المعدل بالنسبة لإنتاج الفسجين هي

$$\dot{R} = d[\text{COCl}_2] / dt = R_f - R_r = k_f [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2} - k_r [\text{COCl}_2]^{1/2}$$

$$R_f = R_r \quad , \quad R = 0 \quad \text{وعند الاتزان يكون}$$

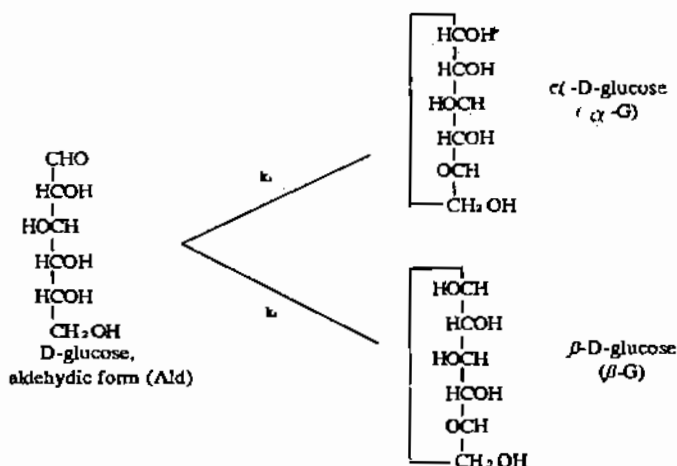
$$k_f [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2} = k_r [\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\therefore \frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}} = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = K_{eq}$$

$$\therefore K_{eq} = k_f / k_r = 77.8 / 0.30 = 2.6 \times 10^2$$

٢ - **التفاعلات الجانبية، أو التزامنة** Side or concurrent reactions

يمكن تفسير تعبيرات المعدل بالنسبة لبعض التفاعلات المعقدة وذلك بإفتراض أن النواتج الملاحظة، والتي تكونت من المواد المتفاعلة الابتدائية تقوم في نفس الوقت (متزامنة) ببعض التفاعلات المختلفة. فمثلا الجلوكوز (G) في الشكل الألدهيدى، والمذاب في محلول، يتفاعل ليعطى كلا من β - glucose , α - glucose



وقد وجد أن تعبيرى المعدلين لهاتين العمليتين على الترتيب هما كالتالى

$$R_1 = d[\alpha - G] / dt = k_1 [Ald] \quad (12 - a)$$

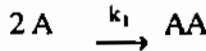
$$R_2 = d[\beta - G] / dt = k_2 [Ald] \quad (12 - b)$$

وإن التفاعل ككل (overall) والذي تم قياسه على أساس معدل إختفاء الالدهيد، هو عبارة عن مجموع المعدلين منفردين .

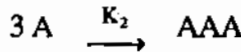
$$\begin{aligned} - d [Ald] / dt &= k_1 [Ald] + k_2 [Ald] \\ &= (k_1 + k_2)[Ald] = k' [Ald] \end{aligned} \quad (12 - c)$$

وإن ثابت المعدل من المرتبة الأولى k' هو عبارة عن مجموع ثابتى المعدلين k_1 ، k_2 للتفاعلين المتزامنين .. كما أن التحديد التجريبي لأى أثنتين من الثوابت الثلاث، k_1 ، k_2 ، k' . يسمح بحساب الثابت الثالث، نظرا لأن $k' = k_1 + k_2$. ويعتبر ماتقدم مثلا لتفاعل يتضمن فى الواقع أكثر من خطوة واحدة، موضحا بذلك أنه يبدو تفاعلا غير معقد، بحيث يمكن التعبير عن معدله بالصورة الموضحة بالمعادله (10 - a). ويلاحظ أيضا أن جمع المعدلات يعنى جمع ثوابت المعدلات، وذلك فقط إذا كانت الجزيئية بالنسبة لكل مادة متفاعلة، لها نفس القيمة فى التفاعلين الجانبيين البسيطين.

مثال (١٢) ، إكتب التعبيرات التفاضلية لمعدلات ظهور النواتج وإختفاء المواد المتفاعلة، بالنسبة لميكانيكيات التفاعلات التالية التى تحدث متزامنة.



acetic acid monomer acetic acid dimer



acetic acid monomer acetic acid trimer

الإجابة ، يمكن بسهولة كتابة تعبير المعدل بالنسبة لظهور المنتج، إذا كان هذان

التفاعلين بسيطين .

$$R_1 = \frac{d[AA]}{dt} = k_1 [A]^2$$

$$R_2 = \frac{d[AAA]}{dt} = k_2[A]^3$$

وإن كتابة معدل إختفاء المواد المتفاعلة يتطلب حرصا أكبر. ففي التفاعل الأول :

$$R_1 = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2$$

$$\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = 2 k_1 [A]^2$$

وبالنسبة للتفاعل الثانى :

$$R_2 = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^3$$

$$\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = 3 k_2 [A]^3$$

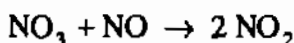
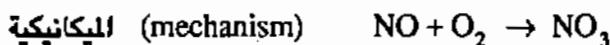
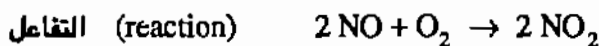
والمعدل ككل (overall) لإختفاء حمض الخليك هو

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = 2 k_1 [A]^2 + 3 k_2 [A]^3$$

٢- التفاعلات المتتالية أو المتتابعة

Consecutive or sequential reactions

إن إحدى الطرق التى أثبتت فعاليتها إلى حد كبير، هى جمع تفاعلات بسيطة، وحيدة الخطوة، للتوصل إلى ميكانيكيات معقولة ، يمكن الدفاع عنها، وذلك بإفترض تسلسل تفاعل متتابع. ويمكن لمثل هذه التفاعلات المتعاقبة ، أن تؤدى إلى تعبيرات معقدة للمعدل ، إلى حدما. وفى بعض الحالات، قد تكون بعض الطرق المبسطة متاحة . وناعتبر الميكانيكية التالية بالنسبة لتفاعل أكسيد النيتريك مع الأوكسجين .



والنوع الإنتقالى، مثل NO_3 ، والغير موجود سواء فى البداية، أو عند نهاية

التفاعل ، يعرف بالبنى (intermediate) .

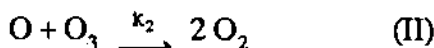
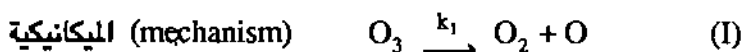
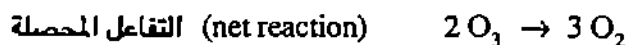
وإذا كانت الخطوة الثانية فى هذه الميكانيكية ، أبطأ بمرات كثيرة من الأولى، فإنها

تعرف بالخطوة المحددة للمعدل (rate determining step) ، ومثلها مثل جرار المزرعة الذى

يسير فى طريق مزيج الاتجاه، ولايسمع بطريق للمرور ، وبذلك، يعتبر محددًا للخطوة، بالنسبة للعملية ككل. ومثل ما يؤدى جرار المزرعة الى حدوث حشد من تجمعات المركبات خلفه، فإن المركب البينى NO_3 سوف ينتج عنه حدوث تكس، حتى تتاح الفرصة (أو الزمن) بالنسبة للتفاعل الثانى البطيء لى يتم التحول (أى إتمام التفاعل). وفى الواقع ، فإن معدل إنتاج المنتج، سوف يتحدد فى المقام الأول بمعدل الخطوة الثانية.

(والعنى المتضمن هنا هو أن NO_3 عبارة عن مركب بينى ثابت نسبيا. ومن الواجب تخليق هذا المركب منفصلا بطريقة معملية أخرى، وإجراء دراسة منفصلة لمعدل تفاعله مع NO . وإذا كانت كيناتيكتنا التجريبتين متفتقتين (سواء بدأ بتفاعل NO مع O_2 ، أو بتفاعل NO_3 مع NO) كان ذلك مؤيدا لصلاحية الميكانيكية المقترحة.

وقد يلاحظ وضع مضاد بالنسبة لتفاعلات أخرى ثنائية الخطوة ؟ حيث قد يكون التفاعل الأول بطبيعته أبطأ الى حد بعيد من التفاعل الثانى . فبالنسبة لتفاعل تفكك الأوزون مثلاً، من الممكن إقتراح الميكانيكية التالية :



حيث $k_1 \ll k_2$

وبما أن الخطوة الأولى هنا، أبطأ من الثانية، فإنها تعتبر المحددة للمعدل. فالأكسجين الذرى فعال جدا، ونتيجة لذلك، فإنه يكون مادة بينية قصيرة الحياة (غير ثابتة unstable). ونتيجة لإنتاج الأكسجين الذرى فى تفاعل بطيء، وإستهلاكه فى تفاعل سريع، فإنه سوف لا توجد منه أبدا ما يمكن تعريفه بكميات. والنتيجة هى أن تركيز O سوف يبقى عليه بكمية قليلة، ولكنها ثابتة. ويعرف مثل هذا الوضع بالحالة المستقرة (steady state) ، أو الحالة الثابتة (stationary state) . وتشكل مثل هذه الحالات مفهوما مفيدا جدا فى الكيناتيكية الكيميائية. فإذا وجدت مثل هذه الحالة المستقرة بالنسبة لنوات الأكسجين، فإن معدل تغير هذا النوع سوف يكون صغيرا، أى أن :

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{O}_3] - k_2 [\text{O}][\text{O}_3]$$

حيث يعرف الحد $k_1[O_3]$ بمعدل ظهور ذرات الاكسجين فى الخطوة الأولى للميكانيكية المقترحة.

والحد $k_2[O][O_3]$ - هو معدل إختفائها فى الخطوة الثانية. ويمكن حل المعادلة

$$k_1 [O_3] = k_2 [O][O_3] \quad : \text{ كما يلى :}$$

$$[O] = \frac{k_1}{k_2}$$

ومعدل تحلل الأوزون عن طريق تلك الميكانيكية هو

$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [O_3] + k_2 [O_3][O]$$

وبالتعويض بتركيز الحالة المستقرة للأكسجين الذرى، نجد أن

$$R = k_1 [O_3] + k_2 [O_3] \frac{k_1}{k_2} = 2 k_1 [O_3] = k'[O_3]$$

والكى تكون الميكانيكية المقترحة إحتمالاً معقولاً، فإن المعدل الملاحظ يجب أن يكون مرتبة أولى بالنسبة للأوزون. وسوف يتحدد المعدل كلية (solely) عن طريق معدل الخطوة الأولى البطيئة جداً، ومرة ثانية، فإننا نرى كيف يمكن أن تؤدي ميكانيكية معقدة إلى تعبير بسيط الى حد ما عن المعدل، والذي يطبع قانون فعل الكتلة .

وإن الإيضاحات المقترحة مثل الخطوة المحددة للمعدل، والحالة المستقرة، تعتمد على ثوابت معدلات التفاعلات المتعاقبة البسيطة، فى التتابع المدروس، والتي تختلف فى مقدارها. وإذا كانت الثوابت متماثلة تقريبا، فإن التعقيد سوف يبقى، وقد يتراكب الى حد أبعد، إذا وجد أكثر من خطوتين، أو إذا تضمن التفاعل على مراتب للتفاعل أعلى، أو على خليط من مراتب التفاعل. وفى هذه الحالات، سوف يصبح تكامل معادلات المعدل غاية فى الصعوبة، ويجب حينئذ استخدام طرق التقريب.

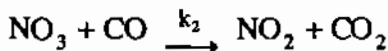
مثال (١٣)، إقتراح ميكانيكية للتفاعل التالى، ووضح أنها تتفق مع القانون

التجريبي للمعدل



(التفاعل الاستيكمترى)

Rate law قانون المعدل $\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$



وباستخدام تعبير الحالة المستقرة بالنسبة لتركيز [O] :

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 = k_1[\text{NO}_2]^2 - k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{CO}]}$$

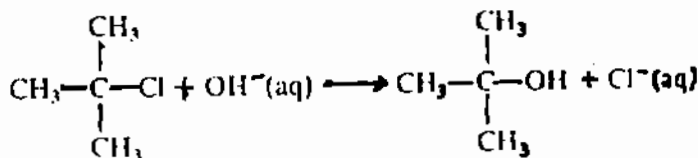
وحيثئذ ، فإن معدل ظهور ثاني أكسيد الكربون هو :

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_2[\text{CO}][\text{NO}_3] = k_2[\text{CO}] \left(\frac{k_1[\text{NO}_2]^2}{k_2[\text{CO}]} \right) = k_1[\text{NO}_2]^2$$

وفيما يلي بعض الأمثلة لتوضيح كيف يمكن إقتراح ميكانيكية للتفاعل

أ - التحلل المائي في وسط قوي لمركب ٢ - كلورو - ٢ ميثيل بروبان

يمكن تمثيل التفاعل بواسطة المعادلة الاستيكيومترية التالية

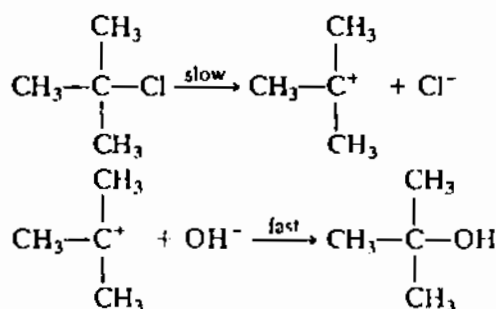


وقد أوضحت التجربة أن معدل ذلك التفاعل مرتبة أولى بالنسبة للكلوريد العضوي ، ولكنه مرتبة الصفر بالنسبة لأيونات $\text{OH}^-(\text{aq})$ ، أي أن تركيز أيونات $\text{OH}^-(\text{aq})$ لا يؤثر على سرعة التفاعل. ومن الطبيعي أنه لا بد أن يوجد تركيز أدنى ما يمكن من أيونات $\text{OH}^-(\text{aq})$ ، لكي يمكن الحصول على منتج للتفاعل.

ولكي يمكن إقتراح ميكانيكية للتفاعل ، تتفق مع تلك الحقائق ، يجب أن نقرر أنه لاجال لوجود تفاعل أحادي الخطوة ، الذي يتضمن كلا من المادتين المتفاعلتين ، نظراً لأن

ذلك سوف يدل ضمناً على تفاعل يعتمد على تركيز كل من المادتين المتفاعلتين، أى على تفاعل من المرتبة الثانية . ويبدو أن الاستنتاج المنطقي الوحيد، هو ذلك الذى ينص على أن التفاعل يجب أن يحدث على خطوات.

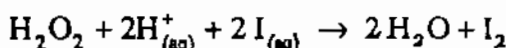
وإذا إشتعلت الخطوة الأولى على الكلوريد العضوى فقط، وكذلك من الممكن أن يكون المذيب، وأن تلك الخطوة بطيئة بالمقارنة بالخطوة (أو الخطوات) الأخرى، والتي تتضمن المركب العضوى البينى، وأيونات الهيدروكسيل ، فإن تلك الخطوة البطيئة سوف تحكم معدل التفاعل ، وحينئذ تكون كينمايكية المرتبة الأولى هى المتوقعة، وألميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل هى :



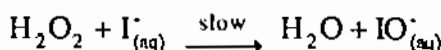
وبالرغم من أن النتائج الكينمايكية تتناغم مع الميكانيكية الموضحة أعلاه، إلا أن ذلك لا يثبتها. إذ أنه فى الحقيقة، لا يمكن إثبات ميكانيكيات التفاعلات. إذا أنها تنتج عن أبحاث نظرية مسبية، وليست حقائق. ومع ذلك ، فإنه يمكننا أن نلقى بعض الحقيقة التى تؤيد تلك الميكانيكية .

وعادة مايجرى التفاعل فى محلول مائى للإيثانول كمذيب، نظراً لأن الإيثانول ضرورى لإذابة الكلوريد العضوى. ومع ذلك، فإنه إذ أجريت تجارب منفصلة فى مذيب على هيئة خليط، تزداد فيه نسبة الماء بالتتابع، فإنه سوف يلاحظ أن معدل التفاعل، يزداد. وأن ذلك يتناغم مع الحقيقة بأن الماء مذيب أكثر قطبية من الإيثانول. أى أنه كلما ازدادت الطبيعة القطبية للمذيب، كلما أصبحت عملية التأين أقل صعوبة. وفى الواقع فإن الأيونات فى مخطط التفاعل الموضح أعلاه، يجب أن تستنوب (solvated) بواسطة جزيئات المذيب .

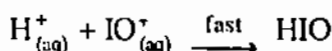
ب - أكسدة محلول محمض ليوديد بواسطة نون أكسيد الهيدروجين ،
المعادلة الاستيكيومترية لهذا التفاعل هى :



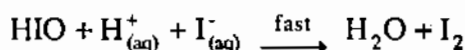
وقد وجد عمليا أن هذا التفاعل مرتبة أولى بالنسبة لكل من فوق أكسيد الهيدروجين، وأيونات اليوديد، ولكنه مرتبة الصفر بالنسبة لأيونات الهيدروجين (فى حدود مدى واسع لدرجة كافية). وأن الخطوة المحددة للمعدل فى هذا التفاعل، يجب أن تكون الخطوة الأولى، وتتضمن جزئىء H_2O_2 واحد، وأيون $I^-_{(aq)}$ واحد. وبناء على ذلك يمكننا أن نكتب تفاعلا بسيطا معقولا، يتناغم من تلك الحقائق .



وحيث أن HIO حمض ضعيف، فإن الاقتراح المعقول بالنسبة للخطوة السريعة الأولى سوف يكون :



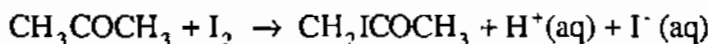
ويجب أن تتناغم الخطوة (أو الخطوات) النهائية مع الاستيكيومتري الكلية (overall) للتفاعل ، وهذه الخطوة يجرى إقتراحها فقط. وأن العمليه إحادية الخطوة الممكنة فى



وإن الميكانيكية الموضحة أعلاه، قد تكون، أولا تكون صحيحة، وكل مايمكن قوله بالتأكيد هو أن تتابع التفاعل الموضح أعلاه ، يكون متناغما مع معطيات الدراسة الكيناتيكية التجريبية.

ج - أيدنه (Iodination) الاسيتون فى محلول مائى حمض ،

يتفاعل الاسيتون مع اليود فى محلول مائى حمض طبقا للمعادلة الاستيكيومتري (المتابعة جزئيا) التالية :



ويحفز التفاعل بواسطة أيونات $H^+(aq)$ ، ويجب الإشارة إلى أن هذه الأيونات تنتج أثناء التفاعل أى أن التفاعل ذاتى الحفز (auto catalytic reaction). ولكى يمكن لتركيز أيونات $H^+(aq)$ المنتجة أثناء التفاعل، ألا يشارك فى كيناتيكية التفاعل إلى أى مدى ملحوظ، فإنه يجرى بتعمد، زيادة التركيز الابتدائى لأيونات $H^+(aq)$ المستغله، زيادة كبيرة،

بالمقارنة بالنهاية العظمى لتركيز أيونات $H^+(aq)$ المنتجة في التفاعل. وعند هذه الظروف سوف يبقى تركيز الحمض ثابتاً بصفة فعالة.

وتجرى مجموعة من التجارب تتغير فيها على التعاقب تركيزات الأسيتون، واليود، والحمض وفيها نلاحظ الأزمنة التي يختفى فيها اليود.

وقد أوضحت نتائج تلك التجارب ، أن كيناتيكية ذلك التفاعل تسرى طبقاً لمعادلة

المعدل التالية :

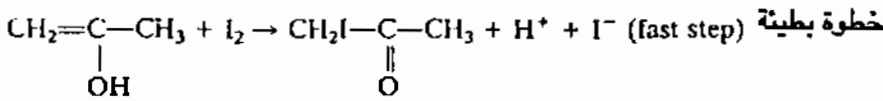
$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k [CH_3COCH_3][I_2]^2[H^+(aq)]$$

وبذلك فإن مرتبة التفاعل ككل تساوى 2 ، حيث تكون مرتبة أولى بالنسبة للأسيتون،

وأيونات $H^+(aq)$ ومرتبة الصفر بالنسبة لليود وإن ميكانيكية التفاعل المحتملة، تتضمن

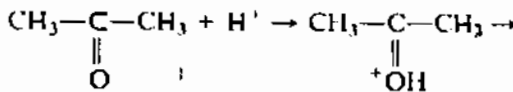
التكوين البطيء لشكل إنول (enol) للأسيتون، الذي يسهم فيه جزئياً من الأسيتون، وأيون

$H^+(aq)$. وينتج عنه إستعادة عامل الحفز كما هو موضح في المعادلة التالية :



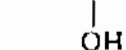
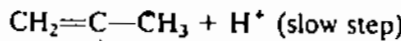
وبالمقارنة ، تكون الخطوة (أو الخطوات) التالية سريعة ، ويمكن كتابتها كما يلي على

هيئة خطوة سريعة :



'keto' form

خطوة سريعة



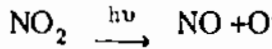
enol form

التطبيق العملي للكيناتيكية الكيميائية ،

في السنوات القليلة الأخيرة، ظهر إهتمام متنامى بالنسبة لتلوث الهواء، وتعلق إحدى

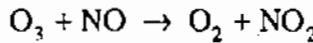
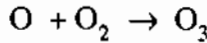
الأمثلة التي يعلن عنها بصفه غالبه بوجود مايعرف بالضباب (الممتزج بالدخان)

الفوتوكيميائي (photochemical smog) ، والذي يمكن أن يلوث المدن خصوصا ذات الكثافة المرورية العالية في الايام الدافئة المشمسة، وبالذات في فصل الصيف. والمصدر الأساسى لهذا النوع من التلوث، هو انبعاث عوادم السيارات، واللوارى، وغيرها ، والذي يحتوى على أكاسيد النيتروجين (وبصفة رئيسية NO ، NO₂) بجانب آثار من الهيدروكربونات الناتجة من البترول غير تام الإحتراق. وتبدأ الأحداث المتسلسلة بتحلل ثانى أكسيد النيتروجين، والمستحث بواسطة إشعاع ذى طول موجى 430 nm ، والذي يصل إلى الأرض من الشمس



وحيثئذ، فإن ذرات الاكسجين الناتجة فى التفاعل السابق سوف تبدأ (initiate)

تفاعلات تالية، ينتج عنها تكوين الأوزون، ثم إستعادة ثانى أكسيد النيتروجين، أى أن :



وحيثما تتكون ذرات الاكسجين، فإنها تشترك فى تفاعلات متتابعة، ومعقدة ، تتأكسد فيها الهيدروكربونات (الناتجة من البترول غير المشتعل) لتعطى عديدا من نواتج، تشتمل على الدهيدات، وكيتونات، يعرف بعضها كمهيجات (irritants) قوية المفعول. وقد يكون هذا التلوث قاسيا، بصفة خاصة، فى بعض المدن ذات الظروف الجغرافيه المساعدة، مما ينتج عنه منع الدورة الرأسية للهواء، وتصبح الملوثات موجودة على مستوى سطح الأرض، مسببة لنقص فى الرؤية، نتيجة لوجود غيوم بيضاء، وأحيانا بنية طوال النهار، وتختفى قرب المساء. ويركز الإهتمام الأكبر الى أبعد حد، بإمكانية تلوث الجزء العلوى من الغلاف الجوى (ستراتوسفير stratosphere) وهو طبقة تمتد من مستوى الأفق إلى إرتفاع يتراوح بين 16-45 km . وفى هذه المنطقة التى تحتوى على حزام من الأوزون الذى يعمل بفعالية كمرشح (filter) يمنع الإشعاع فوق البنفسجى، قصير الموجة، والخطير من الوصول الى سطح الأرض. وقد أوضحت التجارب المعملية، أن أكسيد النيتروجين، يتحد بسرعة جداً مع الأوزون (وخصوصا أكاسيد النيتروجين المنبعثه من عوادم الطائرات الأسرع من الصوت، والتى تطير عادة فى منطقة ستراتوسفير) مما قد يؤدى إلى حدوث الأضمحلال البطيء لتركييز تلك الطبقة من الأوزون.

وهناك تهديد آخر خطير لطبقة الأوزون، ناتج عن إستعمال مركبين من

الفلوروكلوروميثان CF_2Cl_2 ، $CFCl_3$ ، وهما يستعملان في رذاذات الأيروسول، والمكيفات، والثلاجات. وأنه لما يدعو للسخرية، أن تعتبر تلك المواد مفيدة، نظراً لخاصيتهما غير السامة، حيث أنهما لا يتحطمان في الغلاف الجوى الأدنى، وأنهما يتجمعان في منطقة ستراتوسفير. وقد أوضحت التجارب العملية أن الإشعاع فوق البنفسجى قصير الموجة (من النوع الموجود في منطقة ستراتوسفير، والذي تحجزه طبقة الأوزون بعيداً ، وفعالية) يحلل تلك المركبات، وتنتج ذرات الكلور التي تتفاعل بسرعة مع الأوزون . وبذلك، فإنه يجب على نحو صارم تحديد إستعمال هذين المركبين (CF_2Cl_2 ، $CFCl_3$).

ثالثاً ، طاقة التنشيط ، الحفز، التفاعلات المتسلسلة

Activation energy, Catalysis, and Chain reactions .

رأينا في الجزئين أولاً، وثانياً ، وفي هذا الباب، كيف ترتبط معدلات تفاعلات مختلفة بتركيزات المواد المتفاعلة. وسوف نقوم في هذا الجزء بتكشاف بعض الأفكار النظرية ، لكي يمكن أن نرى ما إذا كان من الممكن تفسير معدلات التفاعلات الكيميائية.

ونظراً لأن التفاعلات التي تحدث في وسط غازي تعتبر بسيطه من حيث إمكانية دراستها، فإننا سوف نختصر مناقشتنا الإبتدائية على مثل هذه الأنظمة، بالرغم من أن الأفكار العامة التي تنبثق من هذه الدراسة (كما سوف نرى) يمكنها أن تمتد إلى أنظمة أخرى.

وإن أبسط نظرية، والتي تعرف بنظرية التصادم (collision theory) تنبئ على إفتراض معقول، وهو أن التفاعلات الكيميائية، تحدث نتيجة لتصادم جزيئى. وتسمح الصيغة المستنبطة بحساب تردد التصادم (عدد التصادمات في الثانية collision frequency) بالنسبة لجزيئات غاز ما بمفرده ، وهى :

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 n^2 c^{-1} / 2 \quad (13 - a)$$

حيث z - تردد التصادم ، d - قطر التصادم ، n - عدد الجزيئات في وحدة الحجم، c^{-1} - السرعة المتوسطة للجزيئات .

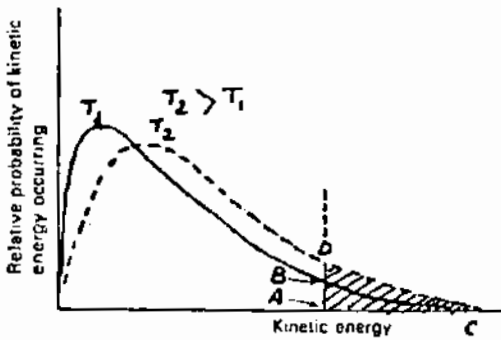
وبالتعويض عن قيم d ، c^{-1} بالنسبة للأكسجين في العلاقة (13-a) أعطت قيمة لتردد التصادم عند معدل الضغط ودرجة الحرارة تساوى $(10^{35} \text{ collisions } m^{-3} s^{-1} \text{ at stp})$ تقريباً. كما أوضحت الحسابات بالنسبة

لمعظم الغازات، أن قيم ترددات التصادم عند نفس درجة الحرارة، والضغط، نادرا ماتختلف فيما بينها بأكثر من معامل قدره 10^2 . كما أن ترددات التصادم ليست حساسة جداً للتغيرات في درجة الحرارة. وفي الحقيقة، فإنه بالنسبة لتصادمات بين جزيئات غازين مختلفين، لوحظ أيضا نفس مرتبة تلك القيمة للتصادمات. هذا بالرغم من عدم الحاجة لذكر صورة أخرى مطورة للعلاقة (a - 13).

وإن قيم تردد التصادم في المدى $10^{33} - 10^{35}$ collisions $m^3 s^{-1}$ تعتبر هائلة، لدرجة أن أي تفاعل يجري في وسط غازي سوف يكون بالضرورة تاما في مدى جزء بسيط من الثانية، إذا ما أدى التصادم الى حدوث تفاعل. ونستنتج من ذلك أن تلك الجزيئات فقط التي يصحب تصادمها طاقة أكبر من قيمة حرجة معينة، تعرف بطاقة التنشيط (activation energy) هي التي تكون قادره على التفاعل.

كما توضح النظرية الحركية للغازات، أن سرعات جزيئات الغاز، وبالتالي طاقتها الحركية تغطي مدى واسع. إذ أنها تكون صغيرة بالنسبة لبعض الجزيئات، ومتوسطة بالنسبة لبعضها الآخر، بينما يتميز عدد قليل منها بطاقات عالية جدا. وليس من الصعب حينئذ التصور بطريقه وصفية، لماذا يجب أن يكون ذلك هو الحال. إذ أنه لو افترضنا أنه عند لحظة معينة، كانت لجميع الجزيئات نفس الطاقة الحركية، فإن التصادمات العشوائية سوف تميل

إلى إسراع بعض الجزيئات، وإبطاء سرعات جزيئات أخرى، وأنه في زمن وجيز جداً، سوف ينتج مدى للسرعات، وبالتالي للطاقات الحركية. وأن مدى توزيع الطاقات يتبع قانون ماكسويل للتوزيع، والذي يوضحه الشكل (٧) عند درجتى حرارة مختلفتين. ويلاحظ أن هذين المنحنيين يمثلان منحنيات توزيع السرعات الجزيئية الموصحة في الباب الأول، ماعدا أن الإرتفاع الابتدائي هنا محدب، بدلا من



شكل (٧) توزيع ماكسويل للطاقة الحركية، عند

درجتى حرارة مختلفين، درجة الحرارة $T_2 < T_1$.

مقرر فى حالة منحنى السرعات . ويعزى السبب فى ذلك إلى أن الطاقة الحركية تتناسب مع مربع السرعة.

وعدد الجزيئات ذات الطاقات الأكبر من E ، عند درجة حرارة T_1 ، سوف تمثله المساحة ABC ، بينما تمثل المساحة ADF عدد الجزيئات ذات الطاقات الأكبر من E عند درجة حرارة T_2 . أى أن عدد الجزيئات ذات الطاقات العالية، يزداد زيادة ملحوظة بارتفاع درجة الحرارة، ويمكن التعبير عن النتيجة، رياضياً بالعلاقة التالية :

$$n = n_0 e^{-E_1/RT} \quad (13 - b)$$

حيث n_0 - العدد الكلى للجزيئات ، n - عدد الجزيئات ذات الطاقة الأعلى من E .
وحيث أن n/n_0 تمثل الكسر من الجزيئات ذات الطاقة التى تساوى، أو الأعلى من قيمة ما لطاقة التنشيط الحرجة E_a ، فإن هذا الكسر يساوى أيضاً ذلك الكسر من التصادمات التى تؤدي إلى حدوث تفاعل ، وأن :

$$\text{Fráction of effective collisions} = e^{-E_a/RT} \quad (\text{الكسر من التصادمات الفعالة})$$

وبذلك، فإن نظرية التصادم تتنبأ بأنه يمكن التعبير عن معدل التفاعل فى وسط غازى كما يلى:

$$\text{معدل التفاعل (Rate of reaction)} = z e^{-E_a/RT} \quad (13 - c)$$

وبالنسبة لتفاعل من الدرجة الثانية فى وسطه غازى، يعبر عن معدل التفاعل كما يلى :

$$\text{معدل التفاعل (rate of reaction)} = k n_A n_B \quad (13 - d)$$

حيث k - ثابت المعدل، n_A - عدد جزيئات المادة A ، فى وحدة الحجم.

n_B - عدد جزيئات المادة B فى وحدة الحجم .

ويجمع العلاقتين (13 - c) ، (13 - d) ، نجد أن

$$k = \frac{Z}{n_A n_B} e^{-E_a/RT}$$

$$\text{or} \quad k = z^\circ e^{-E_a/RT} \quad (13 - e)$$

حيث $z^\circ = z/n_A n_B$ ، وتعرف بعدد التصادم (collision number)

ولكى يمكن إختبار صلاحية المعادلة (13-e) ، فإننا نحتاج لمقارنة القيمة المحددة

تجريبياً لثابت المعدل k ، بالنسبة لتفاعل عند درجة حرارة معطاة ، بالقيمة المحسوبة نظرياً .
ونحصل على القيمة المحسوبة نظرياً من قيمة Z° (المسحوبة) ، وقيمة طاقة التنشيط E_a
المحددة عملياً ، كما سوف نوضحه في المثال (١٤) .

وبالنسبة لعدد قليل من التفاعلات ، بما فيها بعض التفاعلات التي تجرى في محاليل ،
وجد إتفاق جيد . ولكن هناك كثير من التفاعلات التي تختلف فيها قيم المعدل (المحدد عملياً)
بمراتب كبيرة المقادير ، عن تلك التي تنتجها نظرية التصادم . ولذلك فقد أدمج في العلاقة
(13-c) مقدار ثابت اختياري P كما هو موضح في المعادلة التالية :

$$k = P Z^\circ e^{-E_a/RT} \quad (13-f)$$

وعادة ما يعرف هذا المقدار الثابت بعامل الإعاقة (steric Factor) ، الذي يدل
ضمنياً على أن تكيف وضع الجزيئين بالنسبة لبعضهما عند التصادم ، له أهمية كبيرة في
بعض التفاعلات .

أ- تحديد طاقة التنشيط : Determination of activation energy

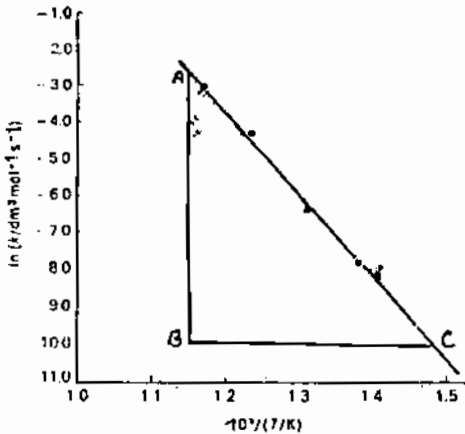
أكتشف أرهينيوس ، قبل تطور نظرية
التصادم ، أنه بالنسبة لتفاعل معين ، يمكن
التعبير عن التغير في قيمة ثابت السرعة k
بتغير درجة الحرارة ، بالعلاقة التالية :

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (13-g)$$

حيث A - مقدار ثابت ، ويساوي
 PZ° في نظرية التصادم . ويعرف الثابت
 A بعامل التردد (frequency factor) أو
العامل ما قبل الأسى (pre-exponential
factor) . والتعبير اللوغاريتمي عن معادلة

أرهينيوس هو

$$\ln k = \text{const.} - E_a / RT$$



شكل (A) مخطط أرهينيوس بالنسبة

لتفكك يوديد الهيدروجين .

والعلاقة البيانية بين $\ln k$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T}\right)$ المطلقة بوحدات كلفن

(K) يجب أن تكون خطا مستقيما، ميله $E_a/R = (\text{slope})$ ، ومنه يمكن حساب طاقة التنشيط E_a .

وبذلك، فإنه لكي يمكن تحديد طاقة تنشيط بالنسبة لتفاعل، فإنه من الضروري تحديد قيم ثابت السرعة، عند درجات حرارة مختلفة. ويوضح المثال التالي طريقة لحساب E_a .

مثال (١٤)، تختلف قيم ثابت السرعة، بالنسبة لتفاعل تحلل يوديد الهيدروجين باختلاف درجة الحرارة، كما يلي :

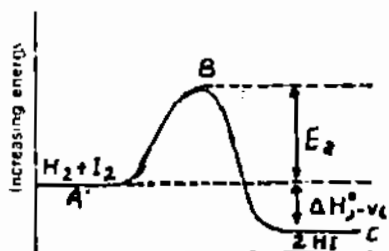
T/K	727	761	816	855	855
T / K 10^5	4.223	43.07	177.8	1432	5012
k / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4.223	43.07	177.8	1432	5012

حدد قيمة طاقة تنشيط هذا التفاعل .

الحل، يوضح الشكل (A) العلاقة البيانية بين قيم k مقابل مقلوب درجات الحرارة $(1/T)$ بوحدات كلفن (K). وأن قيمة ميل المنحنى الناتج AB/BC تساوي $7.4 \times 10^3 / 0.33$ ، والتي هي عبارة عن قيمة E_a/R وحيث أن قيمة $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ فإنه يمكن حساب طاقة التنشيط كما يلي :

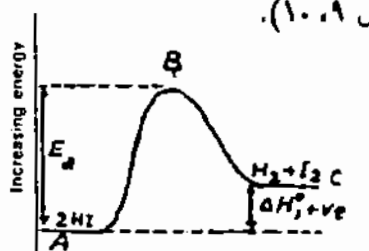
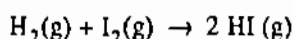
$$E_a = \frac{7.4 \times 10^3 \times 8.314}{0.33} = 186400 \text{ J mol}^{-1} = 186.4 \text{ KJ mol}^{-1}$$

وإن مخططات أرهينيوس بالنسبة لتفكك يوديد الهيدروجين، تعطى خطا مستقيما جيد المطابقة مع الإحداثيات. كما أن طاقة التنشيط بالنسبة للتفاعل $(186 \text{ kJ mol}^{-1})$ تمثل حاجز الطاقة (energy barrier) الذي يجب أن يُعلى عليه قبل أن يمكن للتفاعل أن يسرى (الشكل ٩، ١٠).



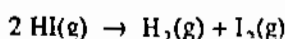
(b)

شكل (١٠) طاقة التنشيط بالنسبة للتفاعل:



(a)

شكل (٩) طاقة التنشيط بالنسبة للتفاعل :



ويلاحظ أن التفاعل المضاد، وهو تفاعل طارد للحرارة (شكل ١٠) له طاقة تنشيط أقل من 186 kJ mol^{-1} الموضحة أعلاه، بكمية قدرها $\Delta H^\circ = 5.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، أو بعبارة أخرى، فإن طاقة التفاعل الطارد للحرارة هي $(186.4 - 25.9 = 166.5 \text{ kJ mol}^{-1})$. وكتناظر بسيط يمكن أن يساعد على تقبل مفهوم طاقة التنشيط، ننظر مشكلة كيف يمكن نقل مياه عبر حاجز عارض، وذلك من مستوى عالى إلى مستوى أدنى (وهذا المثال يناظر تفاعل طارد للحرارة). والحل الواضح هو إستعمال خرطوم يعمل على هيئة سيفون، فمجرد أن يرتفع بعض الماء فى الخرطوم إلى مستوى أعلى الحاجز العارض بالشفط مثلاً (وحيث أن تكون قد أستهلكت طاقة)، فإن الجزء الباقى من الماء سوف يسرى تلقائياً من مستوى طاقة الوضع الأعلى، إلى مستوى طاقة الوضع الأدنى.

وبالنسبة للتفاعلات التى تحدث على خطوات، مثل تفاعل أكسدة محلول حمض لليود بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين، فإن طاقة التنشيط المحددة معملياً تكون تلك الخاصة بالخطوة المحددة للمعدل، أى للخطوة الأبطأ.

ومن المحتمل أن تشتمل طاقة التنشيط على كمية الطاقة اللازمة لانتزاع بعض الذرات من الجزيئات (مثل ما يحدث عند تسخين قطعة من الفحم حتى الإحمرار، قبل بدء تفاعل إحتراقها التلقائى، والذى تنتج فيه كمية من الحرارة تستغل فى تنشيط باقى الجزيئات المجاورة، مما يساعد على إستمرار حدوث التفاعل، أو مجرد تسخين المادة المتفاعلة، أو تعريضها للإشعاع)، وتصبح فى حالة مناسبة تمكنها من التفاعل مع بعضها. ويؤيد ذلك السرعة الكبيره جدا للتفاعل الذى يحدث بين الأيونات ذات طاقة التنشيط المنخفضة فى المحاليل (أنظر منحنى تغير طاقة الوضع لجزئى ثنائى الذريه (شكل ١ فى الباب الأول) بتغير المسافة بين الذرتين.

كما يمثل المستوى A فى الشكل (٩) متوسط طاقة المواد المتفاعله (E_A) فى تفاعل طارد للحرارة .

ويمثل المستوى B الجزيئات المنشطة بعد أن إكتسبت أقل كمية من الطاقة لكى يمكنها أن تبدأ التفاعل، وأصبحت طاقتها E_B . والمستوى C متوسط طاقة وضع نواتج التفاعل. إذ لايمكن أن تمر المواد المتفاعلة مباشرة إلى حالة نواتج التفاعل . ولكنها يجب أن تكتسب - كما سبق أن ذكرنا، كمية كافيه من الطاقة، لكى تتسلق حاجز طاقة التنشيط قبل إنزلاقها من على ذلك المرتفع الى أسفل لتكوين نواتج التفاعل.

وطاقة تنشيط التفاعل الطردى (E_f) اللازم لكي تصل المواد المتفاعلة الى الحالة المنشطة الى B هي ($E_f = E_B - E_A$) . والطاقة التي تفقدها المواد في الحالة المنشطة E_b لكي تصل الى حالة طاقة وضع نواتج التفاعل (c) هي ($E_b = E_B - E_C$) وهي ما تعرف أيضا بطاقة تنشيط التفاعل لو أُجِرى في الإتجاه المضاد.

والفرق (ΔE) بين طاقتي وضع المواد المتفاعلة، والنتيجة من التفاعل، عبارة عن حرارة التفاعل، عند حجم ثابت ($\Delta E = E_f - E_b$) . لئى أن

$$\Delta E = (E_B - E_A) - (E_B - E_C) = E_C - E_A$$

ويعنى ذلك أنه عند الإنتقال من الحالة المنشطة (E_b) إلى حالة نواتج التفاعل (E_C) ، تتبعث من الجزيئات ليس فقط الطاقة الممتصة عند التنشيط من A إلى B ، ولكن تنطلق أيضا الطاقة ΔE (عند حجم ثابت)، أو ΔH عند ضغط ثابت التي تترادف الفرق بين مستويين الطاقة C, A .

وفي الحقيقة ، تعبر حرارة التفاعل عن محصلة تغيرات عديدة في الطاقة، تحدث أثناء التفاعل، منها تغيرات تنتج عن تكوين روابط كيميائية، وتحطيم روابط أخرى، وطاقة وضع تنتج عن الفرق في السعات الحرارية للمواد المتفاعلة، والمواد الناتجة من التفاعل.

كما سوف نوضح فيما بعد (الشكل ١١) التأثير الناتج عن إستعمال عامل الحفز في إسراع التفاعل، حيث تكون طاقة تنشيط الخطوات البينية (في وجود عامل حفز) عادة أقل من طاقة تنشيط التفاعل في عدم وجود عامل حفز. ولذلك تسرى مثل هذه التفاعلات بسرعة أكبر، بالرغم من أن التغير الكلى في الطاقة يكون هو نفسه في الحالتين.

تأثير درجة الحرارة على معدل التفاعل ،

Effect Of Temperature on Reaction Rate .

ان كثيراً من التفاعلات الكيميائية تطيع معادلة أرهينيوس (المعادلة 13-g) ، أى أن رسماً بيانياً بين $\ln k$ مقابل مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) يعطى خطاً مستقيماً، يمكن منه حساب طاقة التنشيط، ويدل ذلك ضمناً على أن العامل قبل الأسى

(pre- exponential factor A) ليس حساساً للتغيرات في درجة الحرارة، كما سبق

أن أشرنا إليه. وينتج من ذلك، أن التغير في معدل التفاعل الكيميائى يكون محكوماً إلى حد

$$e^{-E_a/RT}$$

ولنعتمد تفاعلاً له طاقة تنشيط حوالى 52 kJ mol^{-1} ، ونفترض أننا نرغب في

مقارنة معدل هذا التفاعل عند درجة حرارة الغرفة (298 K) بمعدل ذلك التفاعل عند درجة أخرى أعلى بمقدار 10° (واتكن 308 K). وبالتعويض بالكميات الملائمة في العامل

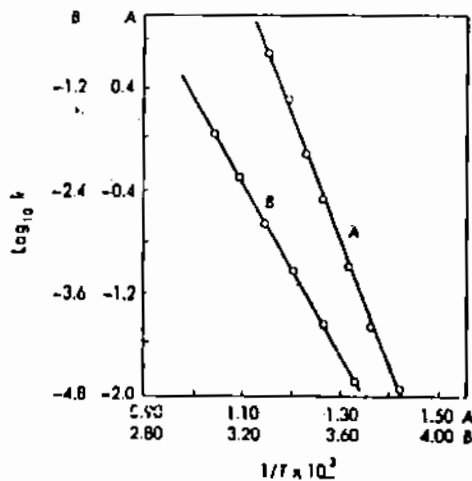
$$\text{الأسى } e^{-E_a/RT}, \text{ نجد أن}$$

عند 298K

$$e^{-E_a/RT} = e^{-(52 \times 10^3) / (8.314 \times 298)} \\ = 7.67 \times 10^{-10}$$

عند 308K

$$e^{-E_a/RT} = e^{-(52 \times 10^3) / (8.314 \times 308)} \\ = 15.18 \times 10^{-10}$$



شكل (١١) تغير معدل التفاعل بتغير درجة الحرارة لمركبين مختلفين A , B

أى أن التفاعل يسرع بمعامل قدره 2 بالنسبة لإرتفاع قدره 10° من 298

إلى 308 K .

وبالنسبة لنفس المدى من درجات الحرارة، فإن تفاعلاً له طاقة تنشيط قدرها

$$150 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ سوف يسرع بمعامل قدره حوالي (7) .}$$

وبذلك نرى أن تغيرات بسيطة في درجة الحرارة، لها تأثير واضح على معدلات

التفاعلات الكيميائية . وأن التفاعلات ذات قيم طاقة التنشيط العالية تكون أبطأ من تلك

التفاعلات ذات قيم طاقات التنشيط المنخفضة، وذلك عند نفس درجة الحرارة. ولكن يكون

إرتفاع درجة الحرارة تأثير أكبر، يمكن إدراكه على التفاعلات ذات قيم طاقة التنشيط

عالية.

وبتكامل معادلة أرهينيوس للعلاقة بين التغير في قيمة ثابت معدل التفاعل، والتغير

في درجة الحرارة $d \ln k / dt = E_a / RT^2$ نحصل على العلاقة

$$\log_{10} k = (-E_a / 2.303 R) \frac{1}{T} + C \quad \text{أو} \quad \ln k = -E_a / RT + C'$$

حيث C , C' - ثابتي تكامل.

وبالتكامل بين الحود k_1 عند T_1 ، k_2 عند T_2 نجد أن

$$\log k_2/k_1 = E_a / 2.303 R (T_2 - T_1/T_1 T_2) \quad (13 - h)$$

وتفيد العلاقة (13 - h) في حساب قيمة E_a ، من معرفة قيمتين للثابت k ، عند درجتى حرارة مختلفتين، وكذلك في تعيين إحدى قيمتى k إذا عرفت قيمة E_a .
ومن العلاقة البيانية بين $\log_{10} k$ مقابل $\frac{1}{T}$ ، والتي يمثلها الخط المستقيم (شكل ١١) يمكن إيجاد قيمة E_a من ميل المنحنى (slope = $- E_a / 2.303 R$) .
كما تحدد نقطة التقاطع مع محور $\log_{10} k$ قيمة المقدار الثابت C .
ج - الحفز : Catalysis

هناك طريقة أخرى ممكنة لزيادة العامل الأسى $(e^{-E_a/RT})$ ، بعيدا عن رفع درجة الحرارة، إذ أن إنقاص (أو إختزال) E_a سوف يكون له نفس التأثير الذى ينتج عن زيادة درجة الحرارة. وإن عوامل الحفز تساعد على إنقاص E_a .
والمميزات الأساسية لعوامل الحفز هي :

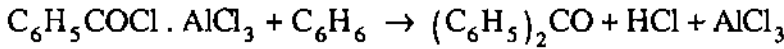
(i) يكون عامل الحفز متورطا في التفاعل بصفة مؤقتة، فهو يهيء مسارا تبادليا للتفاعل، ذا طاقة تنشيط أقل منه لو كان التفاعل غير محفز. كما أنه يعاد تكوينه في نهاية التفاعل، دون أن تتغير كميته، أو تركيبه الكيميائى (وقد يحدث تحول من الشكل البلورى اللامع لمركب MnO_2 الذى يحفز تفاعل تحضير الأوكسجين من كلورات البوتاسيوم، الى مسحوق غير لامع، وكذلك بالنسبة للبلاتين في تفاعل أكسدة الأمونيا).

(ii) ان عامل الحفز يحفز كلا من التفاعل الطردى، والمضاد، الى نفس المدى في التفاعل الإنعكاسى. وبذلك ، ليس له تأثير على ثابت الاتزان، ولا يغير من قيمته، ولكنه يساعد على الوصول الى حالة الاتزان بسرعة. ومع ذلك، قد تتغير قيمة ثابت الاتزان في تفاعل التحلل المائى لأسيئات الايثيل، في وجود كميات كبيرة من عامل الحفز HCl .

(iii) يلزم عادة كمية صغيرة من عامل الحفز لى يحدث التفاعل (إذ يكفى ١ جم من البلاتين لإكمال تحلل 10^8 لتر من فوق أكسيد الهيدروجين) . ولكن هناك بعض التفاعلات المتجانسة المحفزة التى يزداد فيها معدل التفاعل، بزيادة تركيز عامل الحفز، مثل تفاعل تحول (inversion) سكر القصب فى وجود عامل الحفز HCl . كما يزداد أيضا معدل التفاعل فى حالة بعض التفاعلات غير المتجانسة بزيادة مساحة سطح عامل الحفز.

وفى تفاعل فريدل كرافتس Friedel - crafts reactions ، يلزم نسبة

جزئيه (ستيكومترية) من عامل الحفز، حيث يتكون مركز بيني (وسط intermediate) غير ثابت $C_6H_5COCl + AlCl_3 = C_6H_5COCl \cdot AlCl_3$ ، يتطلب تكوينه طاقة أقل نسبيا، من تلك اللازمة في حالة عدم وجود عامل حفز، ثم يتحلل المركب البيني (الوسيط) لإستعادة عامل الحفز، مع تكوين منتج التفاعل.

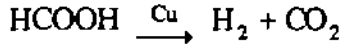


وقد تأيدت نظرية تكوين المركب الوسط عندما أمكن فصل المركب $C_6H_5CO \cdot AlCl_3$ ، تم تفاعله بعد ذلك مع البنزين لتكوين البنزوفينون.

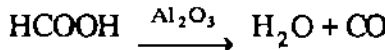
(iv) إن عامل الحفز لا يبدأ ، أو يعمل على إستهلاك تفاعل، ولكن ينحصر تأثيره في مجرد زيادة سرعة التفاعل، وسريانه في مسار له أدنى كمية من طاقة التنشيط.

(v) عادة ماتكون عوامل الحفز متخصمه جدا، ويتضمن ذلك أن عامل حفز معين، يمكنه أن يحفز تفاعلا معينا، وليس من الضروري أن يحفز تفاعلا آخر.

فحمض الفورميك يتحلل في وجود النحاس الى الهيدروجين، وثاني أكسيد الكربون



بينما يتحلل إلى ماء، وأول أكسيد الكربون في وجود الألومينا :



ويفسر ذلك تغير نواتج التفاعل بتغير عامل الحفز المستخدم .

ويفسر التأثير التخصصي لعامل الحفز نظرية الإدمصاص، التي تنص على أن المواد المتفاعلة تتركز على سطح عامل الحفز نتيجة لادمصاصها. مما يسرع عملية التفاعل طبقا لقانون فعل الكتلة. ويؤدي إختلاف إدمصاص المواد المتفاعلة ، بإختلاف نوع عامل الحفز إلى إختلاف عملية التنشيط، مما ينتج عنه إختلاف في نواتج التفاعل.

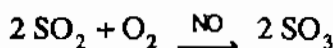
ومن الملائم مناقشة التفاعلات المحفزة تحت عنوانين منفصلين وهما الحفز المتجانس (حيث يكون عامل الحفز والنظام المتفاعل في صنف واحد فقط)، والحفز غير المتجانس (حيث يكون عامل الحفز في نظام متفاعل يشكل صنفين منفصلين يمكن تمييزهما).

الحفز المتجانس (Homogeneous catalysis) وفيه يحدث التفاعل في صنف

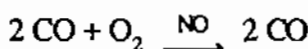
غازى أو صنف سائل ومن أمثلة الحفز المتجانس فى صنف غازى مايلى :

(i) تفاعل أكسدة SO_2 إلى SO_3 فى وجود NO ، فى عملية الغرف

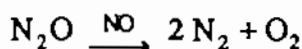
الرصاصة ، لتحضير حمض الكبريتيك.



(ii) إتحاد CO مع O_2 فى وجود NO لتكوين CO_2 .



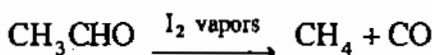
(iii) تفاعل تحلل N_2O إلى N_2 ، O_2 فى وجود NO .



(iv) تحلل إيثرات الميثيل - إيثيل ، وثنائى الايثيل ، وثنائى أيزوبروبيل فى وجود

بخار اليود.

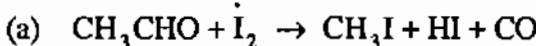
(v) تحلل بخار الاسيتالدهايد فى وجود أبخرة اليود.



وقد وجد أن هذا التفاعل مرتبة ثانية، ومعادلة المعدل هى

$$dx / dt = k [CH_3CHO][I_2]$$

ولتفسير ذلك المعدل، يقال أن التفاعل يحدث على خطوتين:



والتفاعل الأول البطيء، هو الذى يحدد معدل التفاعل ككل.

ومن أمثلة الحفز المتجانس فى صنف سائل مايلى :

(i) إن أكثر مثل هذه التفاعلات شيوعا هى التفاعلات المحفزة بواسطة أيون

الهيدروجن، أو أيون الهيدروكسيل .. وغالبا ماتذكر تحت العنوان حفز حمض - قاعدة .

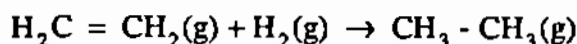
(acid - base catalysis)

الحفز غير المتجانس : Heterogeneous Catalysis

يعتبر الحفز على سطح صلب ذا أهمية صناعية فائقة، وتتضمن أمثلة مثل هذه التفاعلات، عملية هابر لتصنيع الأمونيا من H_2 ، N_2 في وجود Fe كعامل حفز، والموليبدينوم كمنشط، وعملية التلامس لتصنيع ثالث أكسيد الكبريت من O_2 ، SO_2 في وجود البلاتين، وتكوين الماء من O_2 ، H_2 في وجود Pt ، وإن المدى الواسع من المنتجات التي نحصل عليها من البترول الخام، تعتمد في بعض خطوات تصنيعها على تفاعلات تتضمن وجود عامل حفز صلب.

ويتضمن الحفز على سطح فلز صلب ، تكوين روابط بين الجزيئات المتفاعلة، وذرات عامل الحفز السطحية (وتعتبر الفلزات الإنتقالية فعالة بصفة خاصة كعوامل حفز، نظراً لأنها تمتلك الكترونات d ، بالإضافة إلى الكترونات s والتي يمكن أن تفيد في الربط)، ويمكن أن يكون لذلك تأثير في زيادة تركيز المواد المتفاعلة على سطح عامل الحفز، وكذلك في إضعاف الروابط في الجزيئات المتفاعلة ، أي في خفض طاقة التنشيط.

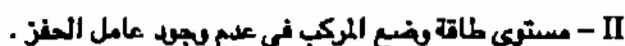
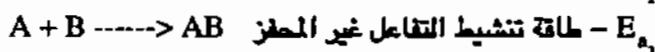
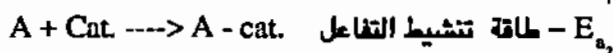
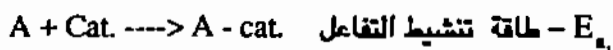
وكمثال ، نعتبر تفاعل هدرجة الايثيلين على سطح النيكل، الذي يحدث بسهولة عند درجة حرارة حوالي 400K ويعبر عن التفاعل ككل كمايلي :



ويمكن لكل من الايثيلين ، والهيدروجين أن يرتبط مع ذرات النيكل السطحية بواسطة

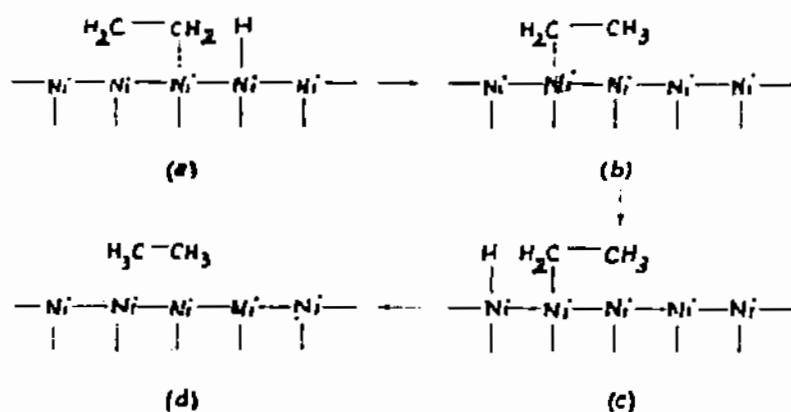


x - المركب الوسط .



عملية تعرف بالإمتزاز الكيميائي (chemisorption). وبهذه الوسيلة، فإن روابط تقترب في قوتها من قوة الرابطة التساهمية التقليدية سوف تتكون. وفي الحقيقة يعتقد أن غالبية ذرات الهيدروجين تكون مرتبطة بعامل الحفز على هيئة ذرات منفردة.

ويجرى تصور الميكانيكية عن طريق حدوث تصادم بين ذرة هيدروجين على سطح عامل الحفز وإحدى نهايات جزيء الإيثيلين المرتبط، وإذا كان التصادم ملائماً، سوف يتكون الجزء (fragment) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$ ، والذي يبقى مرتبطاً بسطح النيكل عند إحدى النقاط، ويؤدي التصادم مع ذرة هيدروجين في وضعها الملائم إلى تكوين الجزيء $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ ، والذي يكسر ترابطه مع سطح الفلز لكي ينطلق حرراً. ويوضح الشكل (١٣) تتابع خطوات تلك الميكانيكية.



شكل (١٣) الهدرجة المحفزة للإيثيلين

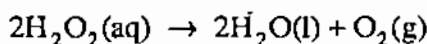
الحفز بواسطة إنزيمات : Enzyme catalysis

تعتبر الإنزيمات أساساً بروتينات مسؤولة عن حفز تفاعلات، تحدث في المادة الحية. وهي تؤدي عملها أفضل ما يمكن وبسرعة عند درجة حرارة الجسم الحي، أي حوالي 50 - 60 °C، نظراً للتحطم الجزيئي في تركيبها. وبذلك، فإن التفاعلات المحفزة بواسطة إنزيمات، لاتعمل وفقاً لمعادلة أرهينيوس، فحيث أن هذه المواد تتركب من جزيئات كبيرة، تكون محاليل غروية مع الماء، فإنها تقع في مكان ما بين الأنظمة المتجانسة الحقيقية من ناحية، والأنظمة غير المتجانسة

تماماً من ناحية أخرى.

وتختلف الإنزيمات إختلافاً واسعاً في تخصصها. فمثلاً إنزيم البيسين يحفز فقط تفاعل التحلل المائي للرابطة الببتيدية (- NH - CO -) إذا وجدت حلقة اروماتية في مكان معين مجاور لهذه الرابطة. ومن ناحية أخرى فإن مجموعة الليبيز تحفز التحلل المائي (hydrolysis) لأي إستر تقريباً.

والإنزيمات أكثر فعالية إلى حد كبير من أى عامل حفز آخر قام الإنسان بتحضيره، نظراً لأنها عادة ماتخفض طاقة التنشيط التفاعل التي تساهم فيه بصورة مذهلة تماماً. فمثلاً، يكون لتفاعل تفكك فوق أكسيد الهيدروجين، إلى ماء وأكسجين، والذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية :



له طاقة تنشيط حوالى 75 kJ mol^{-1} . ويمكن حفز التفاعل بواسطة البلاتين الضرورى الذى يخفض طاقة التنشيط الى kJ mol^{-1} . ومن ناحية أخرى، فإن طاقة التنشيط تنخفض الى حوالى 21 KJ mol^{-1} عند إستخدام إنزيم الكاتاليز . وإن شكل جزيء الإنزيم يعتبر هاماً جداً، بصفه خاصة، ويبدو أن الجزيء الذى سوف يحدث فيه التفاعل (substrate) يجب أن يتلام بالضببط مع فجوة في تركيب الإنزيم (مثل مطابقة المفتاح مع القفل). ويحدث التفاعل في هذا التراكب من الإنزيم والمادة المتفاعله، وينتج عنه تحرير جزيء منتج جديد.

تسمم عامل الحفز Poisoning of catalyst :

تكون عوامل الحفز غير المتجانسة أكثر حساسية لآثار المواد الغريبة . مما يجعلها غير قادرة على القيام بعملية الحفز. ويقال حينئذ أنها قد تسممت. وقد يكون هذا التسمم وقتياً، أو دائماً. وفى كلتا الحالتين يفضل عامل الحفز إمتزاز المادة السامة على المواد المتفاعلة، وذلك على المراكز النشطة في عامل الحفز.

ويمكن التخلص من التسمم المؤقت بفضل المادة السامة من عامل الحفز حيث تكون ممتزه على سطح عامل الحفز بواسطة قوى فيزيائية. أما فى حالة التسمم الدائم، فإن المادة السامة تتفاعل كيميائياً مع عامل الحفز بواسطة روابط كيميائية قوية مكونة سطحاً خاملاً جديداً، ومن الممكن إستعادة نشاط عامل الحفز بعد معاملته كيميائياً.

وتظهر ظاهرة تسمم عامل الحفز عند تحضير حمض الكبريتيك بطريقة التلامس، حيث يتسمم البلاتين بتأثير آثار أكسيد الزرنيخوز الموجود كشوائب في ثاني أكسيد الكبريت، الأكسجين.

كما يتسمم الحديد كعامل حفز وتقل كفاءته في تفاعل تحضير الأمونيا بطريقة هابر، بتأثير غاز أول أكسيد الكربون الموجود كشوائب في غازي النيتروجين، والهيدروجين. وكذلك يتسمم البلاتين الفروي الذي يحفز تفاعل تفكك فوق أكسيد الهيدروجين، بتأثير آثار من سيانيد الهيدروجين.

تنشيط عامل الحفز : Activation of catalyst

ويجد عند إضافة مقادير بسيطة من بعض المواد صعبة الانصهار، مثل أكسيد الألومنيوم، أكسيد الكروم، أو العناصر الأرضية النادرة، الى عامل الحفز مثل الحديد عند صناعة غاز الأمونيا، أن فعالية الحديد تزداد زيادة كبيرة. كما أن أكسيد البوتاسيوم المضاف الى النيكل يزيد من قدرته على حفز تفاعل هدرجة الزيوت .

وتعرف المواد الغريبة التي لاتصلح في ذاتها كعوامل حفز ، ولكنها تزيد من نشاط عامل الحفز عند إضافتها إليه بكميات بسيطة جداً ، بالمواد المنشطة (Promoters or activators) ، وتعرف الظاهرة نفسها بالتنشيط (activation) : وهي عبارة عن عوامل حافزة لعامل الحفز، وغالباً ماتضاف إلى عوامل الحفز الصلبه.

ومن المقترح أن المنشطات تزيد من عدد المراكز النشطة على سطح عامل الحفز، وبذلك تؤدي إلى زيادة إدمصاص المواد المتفاعلة عند سطح الانفصال بين المادة المنشطة، وعامل الحفز. وقد تؤدي إلى جذب المواد المتفاعلة بقوى غير متساوية على سطح التلامس، فيزداد نشاطها.

الحفز السالب : Negative catalysis

يحدث أحياناً تثبيط لمعدلات بعض التفاعلات في وجود كميات ضئيلة من مواد مختلفة، تعرف بعوامل الحفز السالبة أو المثبطات.

فقد يحفز القلوي الذائب في زجاج الإناء الحاوي، تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين. ولكن وجد عند إضافة حمض أنه يحطم عامل الحفز، وبالتالي عملية الحفز هذه، ويمنع تحلل فوق أكسيد الهيدروجين.

وقد يؤدي عامل الحفز السالب الى تغيير ميكانيكية التفاعل المتوقع حدوثه. فمثلاً يمنع رباعي إيثيل الرصاص، عملية إتحاد البترول مع الاكسجين عند ضغطه في المكبس، وبذلك لايمكنه من الإشتعال المبكر في موتور السيارة.

ومن المقترح أن التفاعل الذي يسرى هو تفاعل متسلسل (chain reaction) . ويتلخص تأثير عامل الحفز في تفاعله مع الشق (أو الراديكال) (radical) ، الذي يقوم بعملية تكاثر (أو إنتشار) للتفاعل المتسلسل (chain propagators) ، مما يؤدي إلى إنهاء التفاعل المتسلسل (chain termination) . وقد تعرف عوامل الحفز السالبة بالمبطئات (inhibitors) .

الحفز الذاتي Autocatalysis :

هناك بعض التفاعلات ، التي يمكن فيها لأحد المواد المتكونة أثناء سير التفاعل، أن تحفز ذلك التفاعل. فمثلاً عند معايرة حمض الاكساليك بواسطة برمنجنات البوتاسيوم ، لوحظ بعد إضافة الكمية الصغیره الأولى من البرمنجنات الى محلول حمض الاكساليك الساخن، أن التفاعل يكون بطيئاً، ويلزم بعض الوقت لكي يزول لون البرمنجنات. ولكن ينتج عن إضافة الكمية الثانية، والكميات التالية من البرمنجنات أن اللون يزول بسرعة. ويفسر ذلك بتأثير وجود أيونات المنجنوز (manganous ions) المتكونة أثناء التفاعل.

وبالمثل، فإنه عند تأثير حمض النيتريك المركز على النحاس، يكون التفاعل بطيئاً في البداية، ولكنه يصبح سريعاً مجرد تكون NO أثناء التفاعل.

وتعرف ظاهرة تكون إحدى النواتج في التفاعل نفسه، والتي تعمل فيه كعامل حفز بظاهرة الحفز الذاتي (autocatalysis) .

نظريات الحفز Theories of Catalysis :

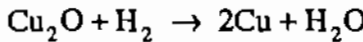
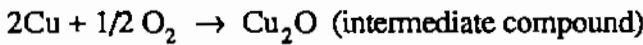
هناك أنواع عديدة، ومختلفة من تفاعلات الحفز، وقد اقترحت ميكانيكيات كثيرة، ومختلفة لتفسير كيفية عملها.

ففي الحفز المتجانس ، يكون عامل الحفز عبارة عن جزيء أو أيون. وفي الحفز غير المتجانس، يحدث التفاعل على سطح عامل الحفز الصلب . فعند إضافة عامل الحفز الى تفاعل، سوف ينخفض إرتفاع حاجز الطاقة. ممايساعد جزيئات أكثر، وأكثر على عبور حاجز الطاقة الجديد، وبذلك يزداد معدل التفاعل. ومن الصعب إعطاء تفسير موحد

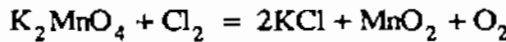
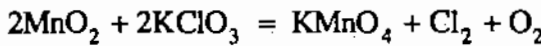
لميكانيكية التفاعلات المحفزة ، والميكانيكيتان المقترحتان، والأكثر أهمية هما (أ) نظرية تكوين مركب وسط (أو بينى) ويعرف بمترابك عامل الحفز (catalyst complex) . (ب) نظرية الإدمصاص.

(أ) نظرية تكوين المركب الوسط :

حيث يتحد عامل الحفز مع إحدى المواد المتفاعلة، مكوناً المركب البينى، أو الوسط. وهذا المركب الوسط (الذي يتحلل، أو يتحد مع إحدى المواد المتفاعلة لتكوين المنتج، وإستعادة عامل الحفز) يساعد التفاعل على أن يسرى على خطوات ذات طاقة تنشيط أقل (مما لو حدث التفاعل فى عدم وجود عامل حفز) مسرعاً بذلك معدل التفاعل الكيميائى. فالدور الذى يؤديه عامل حفز النحاس فى تكوين الماء، عند إتحاد الهيدروجين، والأكسجين، يمكن تلخيصه فى المعادلتين التاليتين :



كما أقترح أيضاً تكوين مركب وسط بالنسب لتأثير ثانى أكسيد المنجنيز، كعامل حفز عند خلطه بكميات البوتاسيوم لتحضير الأكسجين ، طبقاً للخطوات التالية :



وقد تأيدت تلك الميكانيكية بـ بقيقة أن الأكسجين الناتج، يكون غالباً مختلطاً بكمية صغيرة من الكلور.

والمركب البينى المتكون منخفض الثبات، ويصعب فصله فى معظم الحالات.

(ب) نظرية الإدمصاص The adsorption theory :

وجد بالنسبة لبعض التفاعلات التى كان يعتقد بأنها متجانسة تماماً، أنها تحدث على الأقل جزئياً على جدران الوعاء الحاوى. فقد تبين أن التفاعل بين الإيثيلين، والبروم، يثبط (inhibited) ، إذا طليت جدران الوعاء الزجاجى من الداخل بالبارافين. ومن ناحية أخرى إذا طليت هذه الجدران بحمض الاستياريك، فإن التفاعل يحدث بسرعة.

وقد اقترح لانجمور (Langmuir) أن الفعل الحفزى لسطح ما، يعتمد على إمتزازه للمواد

المتفاعلة ، والذي يحدث على نقاط مختلفة من سطح عامل الحفز . وهذه الجزيئات الممتزة، قد تتحد بعد ذلك لتكوين مترابك منشط ممتز، والذي يتفكك بعدئذ لتكوين النواتج التي تتحرر على السطح. ويمكن تفصيل خطوات التفاعل على السطح فيما يلي :

- (i) إنتشار المواد المتفاعلة نحو السطح . (ii) إمتزاز المواد المتفاعلة على السطح.
- (iii) تفاعل كيميائي على السطح بين المواد المتفاعلة ، والتكافؤات الحرة على سطح عامل الحفز لتكوين مترابك وسط يلزمه طاقة تنشيط صغيرة جداً لتكوينه. وفيه تأخذ جزيئات المواد المتفاعلة وضعا يختلف عن وضعها الأصلي بحيث تحدث توترات في روابط الجزيئات المتفاعلة مما يسهل تفككها ، وتكوين نواتج التفاعل.
- (iv) خروج المواد الناتجة الممتازة من على السطح (v) إنتشار المواد الناتجة بعيداً عن السطح.

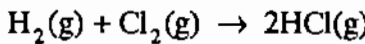
وعادة ما تكون الخطوة المحددة للمعدل هي الخطوة (iii) الأبطأ. وقد أوضحت الدراسات باستخدام أشعة (x) على المواد الحافزة، وجود قوى غير مشبعة على سطوحها، والتي يمكنها أن تتحد مع جزيئات المواد المتفاعلة. وقد تأيدت هذه النظرية عندما وجد أن سرعة التفاعل تزداد زيادة كبيرة في وجود عامل حفز مجزأ تجزئاً دقيقاً (خصوصاً المواد الغروية) حيث يكون غنياً بالتكافؤات الحرة. كما تظهر القعاليه العاليه بالنسبه لعامل الحفز خشن السطح، أو غير متواصل السطح، نظراً لإحتوائه حينئذ على تكافؤات حرة في كل مكان، مثل الزوايا، والشروخ، والمنحنيات ، عند مقارنته بالسطح الأملس.

التفاعلات المتسلسلة Chain reactions :

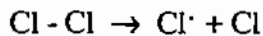
تحدث بعض التفاعلات عن طريق متتالية من عمليات متتابعة ، تتضمن تكوين ذرات حرة، وشقوق (radicals) . والقوانين الكيناتيكية لمثل هذه التفاعلات تكون معقده إلى حد كبير، حيث أنها لا تتبع التعبيرات البسيطة للمعدل. وقد ذكرنا مثلاً لمثل هذه التفاعلات وهو تفاعل تحضير HBr من H_2 ، Br_2 في الجزء الأول من هذا الباب. وسوف ندرس فيما يلي تفصيلاً مبسطاً لبعض الخصائص الأساسية لمثل هذه التفاعلات. وسوف نركز على تلك التفاعلات التي تبدأ (initiated) بتأثير إشعاع في المنطقة المرئية، والجزء فوق البنفسجي القريب من الطيف الكهرومغناطيسي، والذي يعرف بالتفاعل الفوتوكيميائي المتسلسل

. (Photochemical chain reaction)

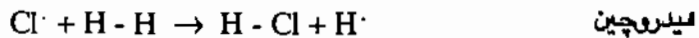
فعند مزج خليط من تركيزين متساويين جزيئياً من الهيدروجين، والكلور، في زجاجة بولى ايبلين محكمة الغلق، ثم نعرضها لإشعاع ضوء صادر من مصباح ، يستخدم عند التقاط الصور الفوتوجرافية، سوف يحدث إتحاد بين الغازين، مصحوباً بإنفجار عنيف، وتكوين كلوريد الهيدروجين.



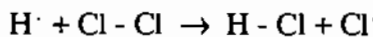
وقد وجد عملياً أن الضوء، الذى طول موجته 400 nm ، يبدأ (initiate) التفاعل الذى يكافئ طاقة قدرها 299 kJ mol^{-1} . وحيث أن طاقة تفكك الرابطة فى جزيء Cl_2 هى 242 kJ mol^{-1} ، بينما طاقة تفكك الرابطة فى جزيء H_2 هى 436 kJ mol^{-1} ، فإنها حينئذ هى رابطة $\text{Cl} - \text{Cl}$ التى تنكسر فى هذا التفاعل :



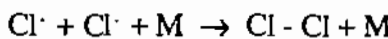
وأن تكسير رابطة تمثل هذه الطريقة التى يتكون فيها جزيان (fragments) ، بكل منهما إلكترون غير متزاوج، يعرف بالهوموليز (homolysis) . ويجب أن نشير الى أن عملية حدوث انفلاق بديل لرابطة، لكى ينتج Cl^- ، Cl^+ مستبعد، نظراً لأنه يتطلب طاقة أكثر بكثير جداً، بالمقارنة بالعملية الأولى. والخطوة التالية فى هذا التتابع هى تفاعل ذرة كلور، مع جزيء



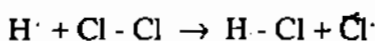
وينتج عن هذه الخطوة، ذرة هيدروجين، والتى يمكنها أن تواصل تفاعل متسلسل، أى أن



ويمكن أن تتكرر العملية مرة، ثم مرات أخرى، حتى تنتهى ذات الكلور، أو ذرات الهيدروجين، نتيجة لإعادة إتحاد ذرات أى منهما مع ذرات من نفس النوع (recombination). ومن المعلوم أن إنتهاء العملية المتسلسلة، يحدث غالباً نتيجة لإتحاد ذرات الكلور مع بعضها، بدلا من إزاحة ذرات الهيدروجين عن طريق مثل هذه العملية. ويعتبر وجود جسم ثالث (يمثله الحرف M) ضرورياً لكى يتسبب فى إزاحة الطاقة الزائدة عندما يحدث إعادة الإتحاد. وهذا الجسم الثالث قد يكون جزيئاً فى الصنف الغازى، وغالباً مايكون جدار الوعاء

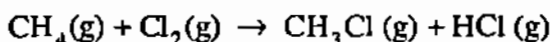


ويمكن تمثيل التفاعل التام بالخطوات التالية :

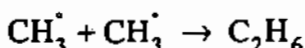
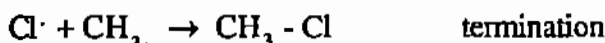
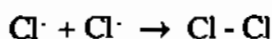
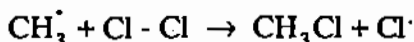
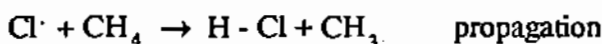
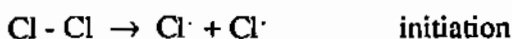


والمطلوبات الأساسية بالنسبة لتفاعل متسلسل سريع هي خطوات الإنتشار (أو الإمتداد) السريع. وخطوة الإمتداد الأولى في تفاعل هيدروجين/كلور ماصة قليلاً للحرارة. والتالية طاردة جداً للحرارة. ولكل منهما طاقة تنشيط منخفضة نسبياً. ويمكن تقدير مدى خطوات الإنتشار، بالمقارنة بخطوة الإنتهاء النهائية، وذلك من حقيقة أنه عند أكثر الظروف ملائمة، فإن منتجاً قدره 10^6 جزيء، يمكن الحصول عليه عن طريق الإمتصاص الابتدائي لفوتون واحد من الإشعاع بواسطة جزيء كلور. ويعرف هذا المنتج، بمنتج الكم (quantum yield) . ويعتبر منتج الكم العالى في تفاعل فوتوكيميائى دلالة على حدوث تفاعل متسلسل.

والتفاعل الآخر المماثل لتفاعل هيدروجين/كلور في سماته العامة هو التفاعل بين زيادة من الليثان، والكلور، والذي يمكن بنؤه (initiated) إما فوتوكيميائياً، أو بواسطة التسخين إلى درجة حرارة 600 K ، والتفاعل الكلى هو



والخطوات الأساسية لهذا التفاعل هي :



ويمكن حدوث تفاعلات متسلسلة تالية، في وجود زيادة من الكلور، لتعطى على التتابع

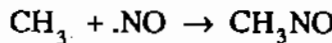


والتفاعلات المتسلسلة التي تتضمن شقوقاً حرة ، مثل CH_3^\cdot ، أو ذرات مثل Cl^\cdot ،

يمكن إصراعها عن طريق إضافة مادة أخرى تعطى شقوقاً حرة بسهولة . فمثلاً مركب رباعى

ميثيل الرصاص $Pb(CH_3)_4$ ، عندما يضاف الى النظام فإنه يتفكك حرارياً ليعطى شقوق الميثيل $Pb(CH_3)_4 \rightarrow Pb + 4CH_3$. ويمكن لشقوق الميثيل هذه أن تدخل في تفاعل إنتشار، وبالتالي تتسبب في إسراره، ومثال ذلك الخطوة الثانية، في تفاعلي الإنتشار الموضحين أعلاه.

وبعض المواد الأخرى، وبصفة خاصة أكسيد النيثريك (الذي يحتوي الكترولنا غير متزاج)، يمكنها أن تبطئ بعض التفاعلات المتسلسلة، وبذلك تعمل كمثبطات (inhibitors) . وهذه المواد تقلل تركيز الشقوق الحرة عن طريق الإتحاد معها، وبذلك فإنها تحد من تفاعل الإنتشار

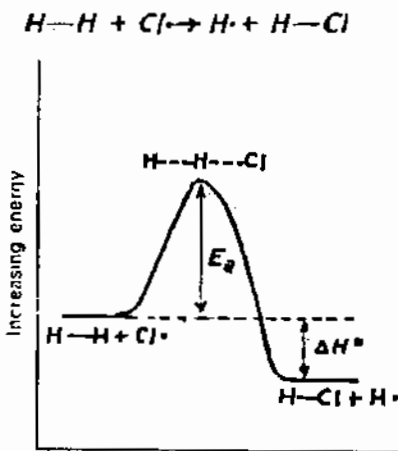


نظرية الحالة الإنتقالية لمعدلات التفاعل

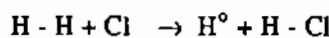
Transition state theory of reaction rates

لقد بدأنا هذا الفصل بمناقشة نظرية التصادم في تفاعلات الصنف الغازي، والآن فإننا ننهيه بدراسة مختصرة لنظرية الحالة الإنتقالية لمعدلات التفاعل.

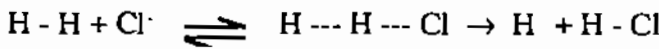
وهذه النظرية أكثر تطوراً من نظرية التصادم، وهي تلفت النظر بصفة خاصة نحو العمليات، التي من المحتمل أن تحدث قبل التفاعل مباشرة . وهي تعتبر أن التفاعلات الكيميائية تحدث عن طريق حالة إنتقالية ، التي تقترب فيها المواد المتفاعلة من بعضها البعض على هيئة متراكب منشط (activated complex) في حالة توجيه معين (particular orientation)



شكل (١٤) مخطط مختصر عن طاقة التفاعل



والفكرة الأساسية في هذه النظرية هي أن كسر الرابطة، وتكوين رابطة ليستا عمليتين لحظيتين، ولكنهما يحدثان بصفة متواصلة، ومتزامنتين. فمثلاً يعتبر التفاعل بين جزيء هيدروجين، وذرة كلور، أنه يحدث عن طريق المط التدريجي للرابطة H-H عندما يتقارب نوعان موجهان بطريقة ملائمة، من بعضهما البعض، لتكوين المتراكب المنشط، والذي يحدث عند النهاية العظمى لخطط الطاقة (أنظر الشكل ١٤). وإن الرابطة في المتراكب H - Cl تقصر تدريجياً، ويتفكك المتراكب ليعطى جزيء H - Cl .



متراكب منشط في حالة

اتزان مع المواد المتفاعلة

وإن النظرية عند تمام تطورها تؤدي إلى علاقة بالصورة التالية

$$k = \text{const} \cdot e^{-\Delta G_e / RT}$$

والحد ΔG هو عبارة عن التغير في الطاقة الحرة عند تكوين المتراكب المنشط، من المواد المتفاعلة. وحيث أن $\Delta G_e = \Delta H_e - T\Delta S_e$ ، حيث ΔH_e ، ΔS_e هما على الترتيب التغير في الإنثالبي، وفي الإنتروبي عند تكوين المتراكب المنشط من المواد المتفاعلة، فإنه يمكن كتابة المعادلة بالصورة التالية

$$k = \text{const} \cdot e^{\Delta S_e / R} \cdot e^{-\Delta H_e / RT} = \text{const} \cdot e^{\Delta S_e / R} \cdot e^{-E_e / RT}$$

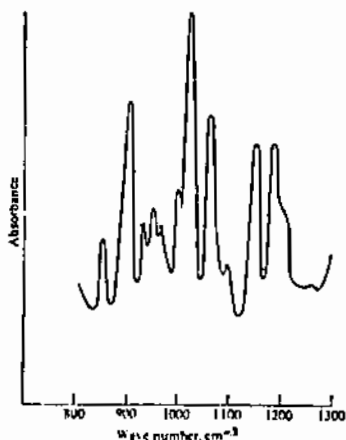
وبذلك فإن الثابت A في معادلة أرهينيوس قد حل محله الحد $\text{const} \cdot e^{\Delta S_e / R}$

وبالنسبة لتفاعلات تتضمن مادتين متفاعلتين، فإن التغير في الإنتروبي ΔS_e عند تكوين المتراكب المنشط يكون عادة بالسالب، وغالباً ما يكون كبيراً، نظراً لأن تكوين المتراكب يتضمن تجمع (association) الجزيئات، وبالتالي زيادة في الإنتظام (order).

وبتلخص مميزاتا بالنسبة لنظرية التصادم في حقيقة أن نظرية الحالة الإنتقالية، تهيبء إتفاقاً كميأ معقولأ مع التجربة بالنسبة لأنظمة التفاعل البسيطة، وحتى بالنسبة لأنظمة أكثر تعقيدأ يكون العامل الأسى للإنتروبي (exponential entropy factor) قادراً على أن يفسر التغيرات في المعدل - حتى بطريقة وصفية فقط.

تعديد التركيز بطريقة ميكروفتوتومتريه

تقوم المواد الكيميائية بإمتصاص إشعاع كهرومغناطيسى. ولكل مادة طيف إمتصاصها المميز. وطيف الإمتصاص لمادة، عبارة عن علاقة بيانية بين كمية الإشعاع الممتص، مقابل الطول الموجى للإشعاع.



ويوضح الشكل (١٥) طيف إمتصاص نموذجى. ويربط قانون بير (Beer's law) كمية الإشعاع الممتص، عند طول موجى معلوم، مقابل تركيز المادة.

$$\log (P_0/P) = \epsilon bc = A. \quad (14-a)$$

حيث P - قوة شعاع الإشعاع المار خلال عينة المادة. (والقوة (power) هى طاقة الإشعاع الذى يصطدم بوحدة المساحة فى وحدة الزمن). ويستعمل لقياسه خلية كهروضوئية.

شكل (١٥) جزء من طيف امتصاص فى المنطقة تحت الحمراء (ir) للبولى ستايرين

P_0 - قوة الشعاع عند عم وجود مادة .
وإذا إمتصت المادة إشعاعاً ذى طول موجى معين، فإن P تكون أقل من P_0 ($P < P_0$)، ويكون

$(\log P_0/P)$ أكبر من الصفر ($\log P_0/P > 0$). ويعرف هذا الحد اللوغاريتمى بالإمتصاصية (absorbance). وتتناسب الإمتصاصية مع طول المسار (b) الذى يقطعه الإشعاع خلال العينة، ومع تركيز المادة (c) بالمول لتر^{-١} القائمة بالإمتصاص. ويعرف ثابت التناسب (ε) بالإمتصاصية المولارية (molar absorption) أو معامل الإنقراض المولارى (molar extinction coefficient). وتكون (ε) دالة لطول الموجة، وللمادة التى تمتص الإشعاع (absorbing material). وإن رسماً بيانياً للعلاقة بين (ε) مقابل الطول الموجى بالنسبة لمادة معينة، يعتبر بصفة أساسية هو طيف إمتصاص تلك المادة (الشكل (١٥)).

وإذا إختارنا طولاً موجياً، تكون قيمة ε له كبيرة بالنسبة للمادة الكيميائية المعينة التى ندرسها، فإن كمية الإشعاع الممتص (الإمتصاصية absorbance) سوف تتناسب طردياً مع تركيز تلك المادة. وإذا كانت تلك المادة هى المتفاعلة، أو المنتجة من التفاعل تحت الدراسة،

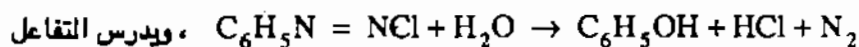
فإننا نقوم حينئذ بتحديد معدل التفاعل، وذلك بملاحظة معدل ظهور تلك المادة، أو معدل إختفائها، كما يوضحه معدل زيادة الإمتصاصية أو معدل النقص فيها، عند الطول الموجي المختار.

أسئلة وتمارين

١- أ - إشرح ماذا تفهم من مرتبة التفاعل، معادلة المعدل، ثابت المعدل .

ب - ماهى الأسباب التى تبديها عندما تقول إن معادلة المعدل لايمكن إستنتاجها من معادلة التفاعل الإستيكيومترية الكلية.

ج - المعادلة الاستيكيومترية لتحلل بنزين ثنائى الازونيوم كلوريد $C_6H_5N = NCl$ فى الماء عند التسخين هى



بقياس حجم النيتروجين N_2 الناتج عند أزمنه مختلفه . وإن حجم النيتروجين المتصاعد يتناسب مع النقص فى تركيز ملح بنزين ثنائى الازونيوم كلوريد، وإذا كانت V_{∞} هى حجم N_2 المقيس عند نهاية التفاعل، V_t الحجم المقيس عند أى زمن t فإن

$$k_1 = 2.303/t \log_{10} \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} , (a - x) \propto (V_{\infty} - V_t) , a \propto V_{\infty}$$

وبالنسبة لتفاعل تحلل هذا الملح كانت النتائج هى

الزمن / دقيقة	0	20	50	70	∞
حجم N_2 / ml	0	10	25	33	162

وضح أن هذه المعطيات تدل على أن التفاعل من المرتبه الأولى

$$k_1 = \frac{2.303}{20} \log \frac{162}{162 - 10} = 0.00322 \quad \text{عند } t = 20 \quad \text{الحل}$$

$$k_1 = \frac{2.303}{50} \log \frac{162}{162 - 25} = 0.00336 \quad \text{عند } t = 50$$

$$k_1 = \frac{2.303}{70} \log \frac{162}{162 - 35} = 0.00326 \quad \text{عند } t = 70$$

ومن الواضح أن قيمة k_1 الثابتة تدل على أن التفاعل من المرتبة الأولى.

٢ - أ - صف وإشرح بمعرفة نظرية التصادم بين الجزيئات تأثير التغير في درجة الحرارة على معدل تفاعل غازي متجانس .

ب - اكتب نبذة عن أهمية طاقة التنشيط في دراسة تفاعل كيميائي.

ج - إذا كانت الدورانات الضوئية (optical rotations) للسكروز في محلول 0.5 NHCl عند أزمنة مختلفة هي

الزمن / min	0	10	20	40	∞
الدوران / degrees	+32.4	+28.8	+25.5	+19.6	-11.1

اثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_1 - \alpha_{\infty}} \quad \text{الحل}$$

حيث تمثل α_0 , α_1 , α_{∞} الدوران الضوئي عند بداية التفاعل، وعند زمن t ، وعند إنتهاء التفاعل

$$\alpha_0 - \alpha_{\infty} = +32.4 - (-11.1) = +43.5$$

$$t \quad \alpha_1 - \alpha_{\infty} \quad 2.303 / 10 \log \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_1 - \alpha_{\infty}}$$

$$10 \quad 39.9 \quad 2.303 / 10 \log 43.5 / 39.5 = 0.008625$$

$$20 \quad 36.6 \quad 2.303 / 20 \log 43.5 / 36.6 = 0.008625$$

$$40 \quad 30.7 \quad 2.303 / 10 \log 43.5 / 30.7 = 0.008717$$

ويوضح ثبات قيمة k_1 أن التفاعل من المرتبة الأولى.

٣ - أ - تعطى المعطيات التالية قيم فعالية النظير المشع $^{223}_{87}\text{F}$

الزمن / min	0	5	10	15	20	25	30	35	40
الفعالية بالعد / min	680	575	495	425	355	300	265	230	210

إستخدم هذه المعطيات لرسم علاقة بيانيه، ومنها حدد مايلي

(i) الزمن الذي يستغرقه العد لكي ينقص الى نصف القيمة الأولى، من $3/4$ الى

$3/8$ القيمة الأولى، ومن $2/3$ الى $1/3$ القيمة الأولى .

(ii) حدد نصف الحياه بالنسبه للنظير النشط إشعاعيا $^{223}_{87}\text{F}$

(iii) ماهى مرتبه عملية الإنحلال، موضحاً الأسباب .

(iv) إحسب ثابت المعدل لعملية الإنحلال الإشعاعى النشط.

ب - (i) بالنسبة للتفاعل الغازى التالى $\text{A}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{A}(\text{g})$ إرسم مخططاً يوضح

مسار التفكك من العلاقة بين تركيز A_2 ، A مقابل الزمن.

(ii) ومن مخطط آخر للعلاقة بين تركيز A_2 مقابل الزمن وضع ما يحدث فى تجربته

مماثله عندما يحدث فيها التالى

(a) ترفع درجة الحرارة (b) يقل الضغط (c) يضاف عامل حفز

مناسب موضحاً أسباب الإجابة .

ج - وضع من النتائج التالية أن تفاعل تحلل H_2O_2 فى محلول مائى يتبع المرتبة

الأولى

الزمن / min 0 5 10 20

KMnO_4 (ml) 46.1 37.1 29.8 19.6

الحل - a هى حجم محلول KMnO_4 المستخدم عند $t = 0$ ، حجم KMnO_4 عند أى زمن.

وبالتعويض فى معادلة المرتبه الأولى، نجد أن

$$t = 5 \quad k_1 = 2.303 / 5 \log 46.1 / 37.1 = 0.0435$$

$$t = 10 \quad k_1 = 2.303 / 10 \log 46.1 / 29.8 = 0.0438$$

$$t = 20 \quad k_1 = 2.303 / 20 \log 46.1 / 19.6 = 0.0429$$

ويوضح ثبات قيمة k_1 ، أن التفاعل من المرتبه الأولى .

٤- أ - أذكر ثلاث خواص لعوامل الحفز، وعن طريق مثال مناسب، وضع ماذا يعنى كل مما يلى :

(i) حفز متجانس (ii) عامل حفز سالب (مثبط) (iii) عامل حفز أنزيمى، وكيف

يتأثر بتغير درجة الحرارة.

(iv) أكتب نبذة عن نظريات الحفز، وتأثير عوامل الحفز على طاقة تنشيط تفاعل.

(v) وضح أهمية عوامل الحفز فى الصناعة، وفى حفز العمليات البيولوجية.

ب - أكتب نبذة عن نصف الحياه ، وكيف تحددها بالنسبة لتفاعل من المرتبة الأولى ، وتفاعل من المرتبة الثانية.

ج - توضح المعطيات التالية النتائج التى أمكن الحصول عليها عند التحلل المائى

لاسيقات الإيثيل عند 25°C فى وجود حمض HCl كعامل حفز.

الزمن / ثانية	0	1200	4500	7140	∞
حجم القولى / ml	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

. إثبت أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى .

$$\text{الحل} \quad k_1 = \frac{2.303}{t} \lg \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \quad \text{حيث تدل } V_{\infty}, V_1, V_0 \text{ على حجوم}$$

القولى المستخدم عند $t = 0$ ، وعند أى زمن t ، وعند نهاية التفاعل على الترتيب.

$$t = 1200 \quad k_1 = \frac{2.303}{1200} \log \frac{47.15 - 24.36}{47.15 - 28.86} = 5.62 \times 10^{-5}$$

$$t = 4500 \quad k_1 = \frac{2.303}{4500} \log \frac{47.15 - 24.16}{47.15 - 29.32} = 5.46 \times 10^{-5}$$

$$t = 7100 \quad k_1 = \frac{2.303}{7140} \log \frac{47.15 - 24.36}{47.15 - 31.72} = 5.44 \times 10^{-5}$$

وحيث أن قيمة k_1 ثابتة ، فإن التفاعل من المرتبة الأولى

ه - أ - يمكن أن يتأثر معدل تفاعل كيميائى بتأثير (i) درجة الحرارة (ii) ضغط المواد

المتفاعلة أو تركيزها. (iii) الحالة الفيزيائيه للمواد المتفاعلة (iv) وجود عامل

حفز.

أشرح الأسس الفيزيوكيميائية المتضمنه فى هذه العوامل ، وضح أجابتك بالإشباره

الى مثالين لكل حالة .

ب - ماهى الوحدات المناسبة للتعبير عن ثابت المعدل فى تفاعل من المرتبة الأولى -

تفاعل من المرتبة الثانية تفاعل من المرتبة الثالثة - تفاعل من مرتبة الصفر .

ج - أمكن الحصول على النتائج التالية عند تحلل أكسيد الإيثيلين في الحالة البخارية إلى ميثان، وثاني أكسيد الكربون عند 414°C .

الزمن / دقيقة	0	5	7	9	12	18
الضغط / مم/ز	116.55	122.56	125.72	128.74	133.23	141.37

إثبت أن تفاعل التفكك يتبع المرتبة الأولى، وإحسب متوسط ثابت السرعة النوعي $(k = 0.0123 \text{ min}^{-1})$.

د - عند 35°C كانت فترة نصف الحياه بالنسبة لتفاعل تفكك N_2O_5 هي 5.7 hr .
إحسب (i) ثابت السرعة النوعي (ii) الزمن اللازم لكي يصل التفاعل الى تمام 90% .

٦ - أ - إشرح ماذا تعنى بما يلى (i) التفاعلات الإنعكاسية (ii) التفاعلات المتوازية (iii) التفاعلات المتعاقبة (iv) التفاعلات المتسلسلة.

ب - أكتب نبذه عن نظرية معدل التفاعل كيف تفسر تفاعل تحضير HCl من Cl_2 , H_2 .

ج - فى تفاعل التحلل المائى لاسيتات الإيثيل باستخدام تركيزين متساويين من الاستر،
NaOH تم الحصول على النتائج التالية :

t / دقيقة	0	5	15	25	35
HCl / مل	16.0	10.24	6.13	4.32	3.41

وضح أن التفاعل من المرتبة الثانية

$$k_2 = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{الحل ، معادلة المرتبة الثانية هي}$$

$$V_0 = (a = 16.0) - \text{حجم الحمض المستخدم عند } t = 0$$

$$V_1 = a - x = \text{حجم الحمض المستخدم عند أى زمن } t \quad , \quad x = V_0 - V_1$$

$$k_2 = 1/t \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

$$5 \quad 10.24 \quad 5.66 \quad 1/5 \cdot \frac{5.66}{16 \times 10.42} = 0.00698$$

$$15 \quad 6.13 \quad 9.87 \quad 1/15 \cdot \frac{9.87}{16 \times 6.13} = 0.0067$$

$$25 \quad 4.32 \quad 11.68 \quad 1/25 \cdot \frac{11.68}{16 \times 4.32} = 0.0069$$

$$35 \quad 3.41 \quad 12.59 \quad 1/35 \cdot \frac{12.59}{16 \times 3.41} = 0.0066$$

وحيث أن قيمة k_2 ثابتة ، فإن التفاعل يتبع المرتبة الثانية.

٧ - أ - أشرح مع الأمثلة الفرق بين مرتبة التفاعل، وجزئية التفاعل .

ب - أكتب نبذة عن التفاعلات الجزئية الكاذبة، وأستنبط معادلة المعدل .

ج - تتبع مادة عند تفككها مرتبة الصفر بثابت معدل قدره k .

(i) ماهو التعبير الخاص بفترة نصف الحياه عندما يكون التركيز الابتدائي هو a .

(ii) إحسب الزمن اللازم لكي يسرى التفاعل حتى الإكتمال .

د - توضح النتائج التاليه قيم ثابت المعدل k لتحلل N_2O_5 عند درجات حراره مختلفه

t , °C	0	25	35	45	55	65
k(sec ⁻¹)	7.87×10^{-7}	3.46×10^{-5}	1.35×10^{-4}	4.98×10^{-4}	1.5×10^{-3}	4.8×10^{-3}

احسب بطريقة بيانية طاقة تنشيط التفاعل ، واطبق قيمة ثابت المعدل عند $60^\circ C$.

٨ - أ - أكتب نبذة مختصره عن الطرق المتبعة في تحديد مرتبة تفاعل .

ب - إذا سرى تفاعل كيميائي في تتابع من خطوات ، فإن الخطوة الأبطأ هي المحدده

للمعدل. اشرح هذه العبارة

ج - نفترض لدينا مادة وحيدة A تتفاعل طبقا للمرتبة n (حيث n عدد صحيح، أو

كسر) لتعطي نواتج. وكانت C التركيز عند زمن t استنبط (i) تعبير معدل التفاعل . (ii)

الصورة الكاملة لمعادلة المعدل (iii) اشرح ما إذا كانت معادلة المعدل الناتجة هي (ii)

تنطبق على جميع قيم n .

د - عند $25^\circ C$ كانت قيمة ثابت معدل التحلل المائي لخلات الإيثيل في وجود

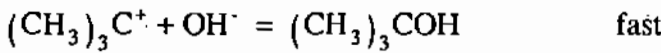
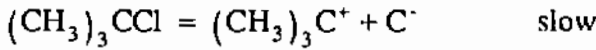
NaOH هو 6.36 mol l^{-1} . وإذا بدأنا بتركيزين من القاعده، والاستر قيمة كل منهما

0.02 mol l^{-1} ، ماهي نسبة الاستر الذي يتحلل مائيا بعد 10 min .

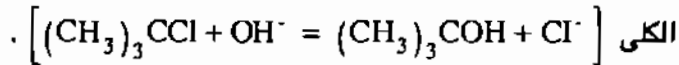
٩ - أ - إذا كانت صيغة المعدل بالنسبة لتفاعل $A_2 + B \rightarrow C$ هي $\text{rate} = k [A_2]$

ما هي الميكانيكية الممكنة بالنسبة لهذا التفاعل ؟

ب - اقترحت الميكانيكية التالية بالنسبة لتفاعل كيميائي



اكتب تعبير المعدل لهذا التفاعل $[\text{rate} = k (\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ ، ومعادلة التفاعل



ج - خلطت تركيزات متكافئة من كلوريد الحديديك، وكلوريد القصديروز $0.0625 \text{ mol/l}^{-1}$

من كل منها، وذلك لدراسة إختزال المركب الأول بواسطة الثاني، وذلك في وعاء

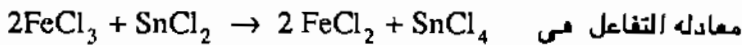
تفاعل عند درجة حرارة ثابتة، وسحبت كميات من أن لآخر، ومررت في كلوريد

الزنبيك لإزالة الزيادة من كلوريد القصديروز، ثم تمت معايرته أيون الحديدوز مقابل

محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم. وكانت المعطيات الناتجة هي كالتالي :

الزمن / min	1	3	7	40
x	0.01431	0.02664	0.03612	0.05058

وضح أن التفاعل يتبع المرتبة الثالثة



$$k_3 = 1/2t \left(1/(a-x)^2 - 1/a^2 \right) \quad \text{الحل : معادلة المعدل هي}$$

بالنسبة للتفاعل $a = 0.06250$

t	x	a - x	$1/2t \left(1/(a-x)^2 - 1/a^2 \right)$
1	0.01434	0.04816	$1/2 \times 1 \left(1/(0.04816)^2 - 1/(0.06250)^2 \right) = 87$
3	0.02664	0.03586	$1/2 \times 3 \left(1/(0.03586)^2 - 1/(0.06250)^2 \right) = 87$
7	0.03612	0.02638	$1/2 \times 7 \left(1/(0.02638)^2 - 1/(0.06250)^2 \right) = 84$
40	0.05058	0.01192	$1/2 \times 40 \left(1/(0.01192)^2 - 1/(0.06250)^2 \right) = 85$

وتوضح قيمة k_3 الثابتة أن التفاعل من المرتبة الثالثة.

١٠ - أ - أشرح - الحفز الذاتي - تسمم عامل الحفز - تخصص عامل الحفز.

ب - اشرح طريقة الرسم البياني لتحديد مرتبه تفاعل.

ج - يتحلل البنزين ثنائي ازنويوم كلوريد في وجود الماء طبقا لكيانتيكية المرتبة الأولى.

وإذا كانت قيمة ثابت السرعة عند 25°C هي $2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ، وطاقة

التنشيط تساوي $11.9 \text{ k cal mol}^{-1}$ احسب ثابت السرعة عند 35°C .

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad \text{الحل : من المعلوم أن}$$

$$\therefore \log \frac{k_2}{2.8 \times 10^{-3}} = \frac{11.9}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{308 - 298}{308 \times 298} \right)$$

$$k_2 = 5.37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

١١ - أ - اشرح تفاعل التحلل المائي في وسط قلوي لمركب ٢ - كلورو - ٢ ميثيل بروبان،

وإذا كان التفاعل مرتبه صفر بالنسبة لأيون OH^- (aq) أكتب معادلة المعدل،

وأقترح ميكانيكية لهذا التفاعل، وأثبت إقتراحك.

ب - في تفاعل أكسدة محلول حمض ليويدي بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين، كان

التفاعل مرتبه صفر بالنسبة لتركيز أيون الهيدروجين، إختبر معادلة المعدل التفاعل،

وميكانيكية.

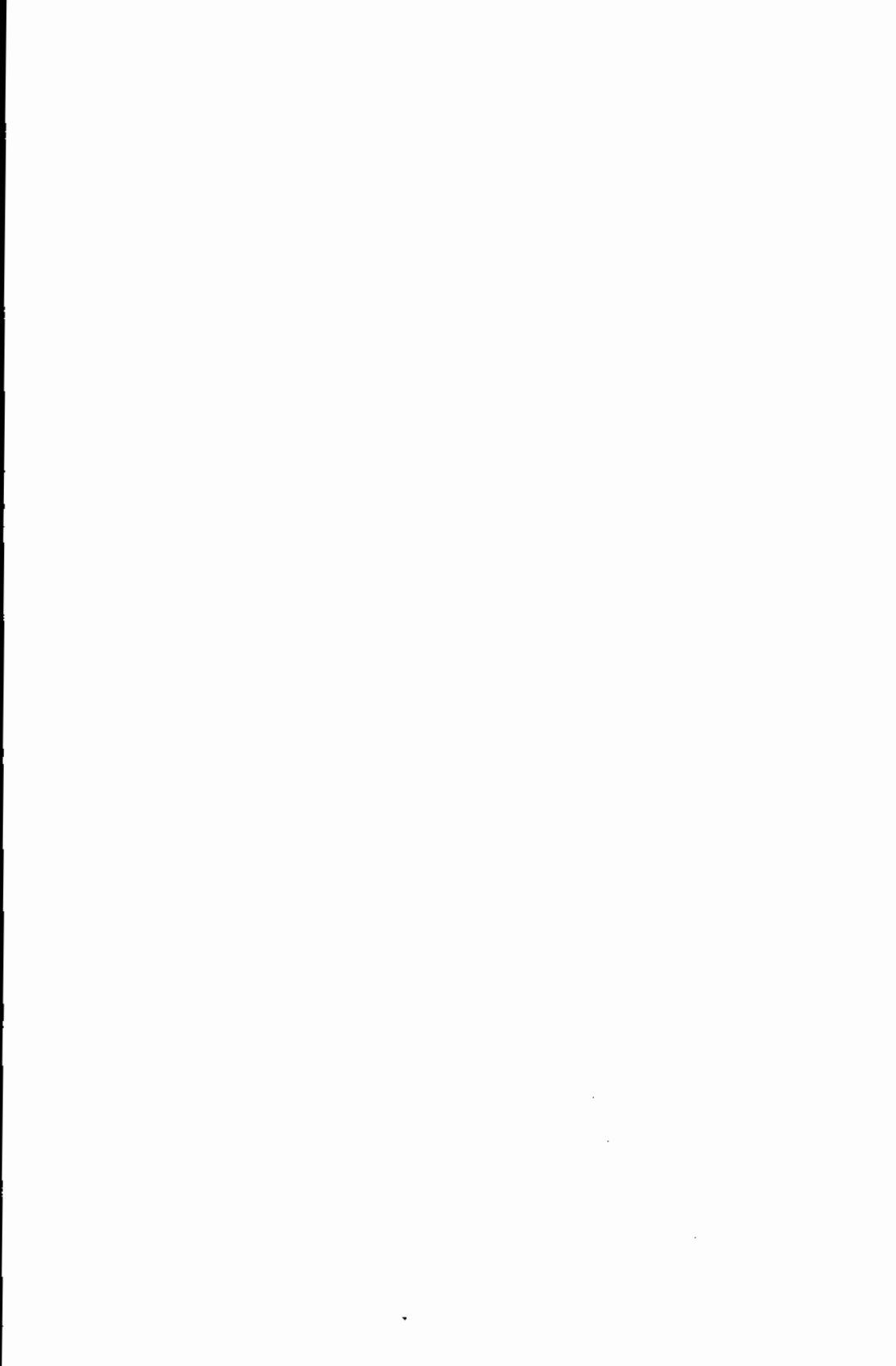
ج - وجد أن التفاعل بين الاسيتون، واليود في محلول حمض مرتبه أولى بالنسبة لكل

من الاسيتون، وأيون الهيدروجين، ومرتبه صفر بالنسبة لليود. أكتب معادلة المعدل،

وصف كيف يمكن التحقق من هذه العبارة.

د - اشرح باختصار بعض أوجه التطبيق العملي للكيناتيكية الكيميائية.

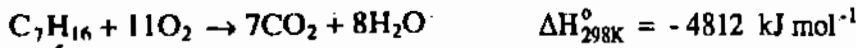
هـ - أكتب نبذة عن طاقة التنشيط، وتحديدتها، وتأثير الحرارة على التفاعلات الكيميائية.



الباب السادس الاتزان Equilibrium

مقدمة

هناك بعض التفاعلات الكيميائية التي تسرى تلقائياً ، في مدة كافية من الزمن ، ويستمر التفاعل حتى تستهلك المادة المتفاعلة تماماً . فمثلاً يحترق الجازولين في الهواء الطلق ، وعند ظروف محرك السيارة طبقاً للمعادلة :

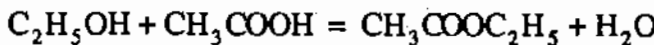


وتساعد الشرارة الابتدائية على حدوث تفاعل له قوة أثتالبي كبيرة ، وسالبة الإشارة . ويتمدد الغاز الناشئ من التفاعل ، ويتسبب الضغط الناتج عنه في اندفاع السيارة . وأن درجة الحرارة العالية الناتجة ، تكفى لاستمرار التفاعل حتى يستهلك كل الجازولين . ويعرف التفاعل في الاتجاه الموضح بأنه تلقائى (spontaneous) .

ولم يثبت الى الآن إمكانية حدوث التفاعل في الاتجاه المضاد ، عند نفس الظروف من الضغوط المتوسطة ، ودرجة الحرارة ، ويعرف التفاعل المضاد حينئذ بأنه غير تلقائى (nonspontaneous) .

كما تتحلل كلورات البوتاسيوم تلقائياً بتأثير الحرارة ، وفي وجود عامل الحفز ثانى اكسيد المنجنيز ، إلى كلوريد البوتاسيوم ، والاكسجين $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$. ولم يمكن بأى طريقة حتى الآن ، تحضير كلورات البوتاسيوم من اتحاد كلوريد البوتاسيوم ، والاكسجين تحت أى ظروف . كما تعتبر الانفجارات من التفاعلات السريعة التلقائية .

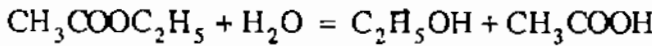
ومن ناحية أخرى ، هناك عديد من التفاعلات الكيميائية التي لا تستهلك فيها المواد المتفاعلة استهلاكاً تاماً لتكوين نواتج التفاعل . فبالنسبة لتفاعل تكوين اسيتات الايثيل من حمض الاسيتيك ، والكحول الايثيلى



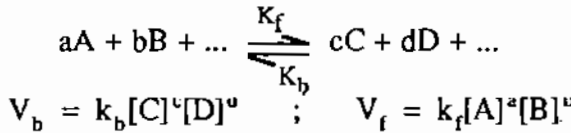
نجد أن التفاعل لا يسرى تماماً (عند درجة حرارة الغرفة) حتى النهاية . إذ أن ثلثى المواد المتفاعلة هو الذى يتحول الى نواتج ، بينما يبقى الثلث دون تفاعل .

وإذا بدأ التفاعل بين الاستر ، والماء (وهما نواتج التفاعل فى المعادلة السابقة)

بكميات متكافئة ، فإن تفاعلا عكس التفاعل الأول سوف يحدث ، ويبقى جزء من كل من المواد المتضمنة في التفاعل عند حالة الاتزان الجديدة .



ومن الجدير بالذكر أن التفاعل المضاد يبدأ فى السريان ببطء مجرد تكوين المنتج ، ثم تزداد سرعته بزيادة تركيزه . وبمرور الزمن ، يقل معدل التفاعل الطردى ، ويزداد معدل التفاعل المضاد ، حتى تصل إلى حالة يتساوى عندها المعدلان . وعندئذ تنشأ حالة اتزان ديناميكي ، لا تبقى فيه المواد المتضمنة فى التفاعل فى حالة سكون (أى أن التفاعل لا يتوقف عند الاتزان) ولكن يكون معدل تكوين منتج التفاعل عن طريق التفاعل الطردى (forward reaction) ، مساويا لمعدل تكوين المواد المتفاعلة من منتج التفاعل فى الاتجاه المضاد (backward reaction) . ومن الضروري عند الاتزان وعند درجة حرارة ثابتة ان تكون جميع المواد المتفاعلة ، والنواتج من التفاعل ، موجودة دون تغير فى تركيزها أو ضغطها . ويرمز لحالة الاتزان بسهمين متضادين \rightleftharpoons الأعلى للتفاعل الطردى ، والأدنى للتفاعل المضاد . وبالنسبة لأى تفاعل انعكاسى متزن يعبر عن سرعتى التفاعلين الطردى والمضاد كما يلي



وعند الاتزان يكون

$$k_f[A]^a[B]^b = k_b[C]^c[D]^d \quad \text{وحيثئذ يكون}$$

ومنها يعبر عن ثابت الاتزان باستخدام ، التركيز (K_c) كما يلي :

$$K_c = k_b / k_f = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \quad (1 - a)$$

وينص قانون الاتزان الكيميائى (انظر التفاعلات المضادة أو المتعكسة فى الباب الخامس) على أن حاصل ضرب التركيزات الفعالة للمواد الناتجة من التفاعل مقسوما على حاصل ضرب التركيزات الفعالة للمواد المتفاعلة ، يساوى مقدارا ثابتا عند ظروف التجربة يسمى ثابت الاتزان (equilibrium constant) . ويعطى عكس هذه النسبة قيمة ثابت اتزان

$$K_f = 1 / K_b \quad \text{التفاعل المضاد}$$

ثابت الاتزان التيرموديناميكي ، وثابت الاتزان التجريبي (أو التقديري) .

تعيين قيمة ثابت الاتزان التجريبي من نتائج قياسات الضغوط الجزئية للمواد المتضمنة في تفاعل عند حالة الاتزان ، وكذلك من قياسات التركيز .

وقد سبق أن رأينا في باب الديناميكا الحرارية ، أن فعالية أى مادة غازية نقية (a) تساوى حاصل ضرب ضغطها في معامل فعاليتها $(a = P \gamma)$.

وتنص قاعدة لويس للفعالية ، على أن فعالية أى غاز في " خليط غازي " ، تساوى حاصل ضرب الضغط الجزئي للغاز (i) أى P_i في معامل فعالية الغاز وهو نقي (γ_i) ، عند ظروف الضغط الكلي للخليط (P_i) ؛ أى أن

$$a_i = P_i \gamma_i = N_i P_i \gamma_i \quad (1 - b)$$

حيث N_i - الكسر المولى للغاز (i) .

وتعبير ثابت الاتزان التيرموديناميكي للتفاعل المتزن التالي :



هو

$$K_a = a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b \quad (1 - c)$$

وبالتعويض من العلاقة (1-b) نجد أن

$$\begin{aligned} K_a &= (P_C \gamma_C)^c (P_D \gamma_D)^d / (P_A \gamma_A)^a (P_B \gamma_B)^b \\ &= (P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b) (\gamma_C^c \gamma_D^d / \gamma_A^a \gamma_B^b) \end{aligned} \quad (1 - d)$$

والحد الأول على اليمين ، يعبر عن قيمة ثابت اتزان تفاعل ، باستخدام الضغط (أى عن K_p) والذي يستخدم غالبا بالنسبة للغازات ، أى أن ثابت الاتزان التجريبي باستخدام الضغط هو :

$$K_p = P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b \quad (1 - e)$$

والمعروف أن تركيزات الغازات تتناسب طرديا مع ضغوطها الجزئية ، ولذلك يعوض

عن التركيز بالضغوط الجزئية . أما الحد الثاني ، فإنه يعبر عن قيمة K_p كما يلي

$$K_{\gamma} = \gamma_C^c \gamma_D^d / \gamma_A^a \gamma_B^b \quad (1 - f)$$

$$K_a = K_p K_{\gamma} \quad \text{وبذلك يكون}$$

حيث K_{γ} - كمية تعتمد قيمتها على نوع الغازات المشتركة في التفاعل ، والضغط الكلى للنظام

فيعبر عن اتزان التفاعل $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ بالعلاقة

$$K_p = P_{NH_3}^2 / P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3$$

وإذا أضيف H_2 الى الخليط المتزن ، عند درجة حرارة ثابتة ، سوف يزداد الضغط

الجزئى للهيدروجين ، ويختل الاتزان ، ولكى يمكن الحفاظ على قيمة K_p ثابتة ، يجب التعويض عما حدث بالنسبة لزيادة الضغط الجزئى للهيدروجين ، وذلك بانقاص الضغط الجزئى للنيتروجين ، لكى يزداد الضغط الجزئى للامونيا (NH_3) . ولكى يحدث ذلك ، يجب أن يتفاعل N_2 مع H_2 لتكوين زيادة من الامونيا . وتستمر العملية حتى يعود ثابت الاتزان الى قيمته الأصلية .

وتحدث نفس الظاهرة عند إضافة زيادة من النيتروجين ، بدلا من الهيدروجين .

ومن ناحية أخرى ، فإنه إذا أضيفت الامونيا الى وسط التفاعل ، فإن بسط معادلة

ثابت الاتزان ، سوف يزداد ، وبالتالي لابد أن تحدث زيادة فى قيمة مقام المعادلة ، ويتأتى ذلك بتفكك الامونيا لتكوين H_2 ، N_2 ، حتى يمكن الحفاظ على قيمة K_p ثابتة .
وبالنسبة لغازات مثالية أو غازات حقيقية ضغوطها تساوى الصفر فإن $\gamma = 1$ وتكون $K_{\gamma} = 1$.

أما بالنسبة للغازات غير المثالية ، وعند ضغوط اكبر من الصفر ، فإن قيم γ ،

وكذلك K_{γ} تحيد عن الوحدة . وحينئذ تعتمد قيمة K_{γ} بالنسبة لى تفاعل على الضغط الكلى للنظام ، وتختلف باختلافه .

وبذلك فإنه بينما تعتبر K_a ثابت حقيقى ، فإن K_p كمية تعتمد على الضغط الكلى

عند الاتزان ، ولا تعتبر ثابتا حقيقيا . وعلى وجه العموم فإن قيم K_p ، تقترب من K_a ، عند ضغوط كليه منخفضة جدا .

وباستخدام تعبيرات التركيز فإن قيمة ثابت الاتزان باستخدام التركيز هى :

$$K_c = C_C^c C_D^d / C_A^a C_B^b \quad (1 - h)$$

وعادة تختلف القيمة العددية للمقاديرين K_c ، K_p ، بالنسبة لتفاعل غازى معين . ولكن

يمكن إيجاد العلاقة بينهما عند أى درجة حرارة T ، بشرط اعتبار الغازات المعنية مثالية .
العلاقة بين ثابت الاتزان باستخدام التركيز K_c ، وثابت الاتزان باستخدام الضغط K_p .

نفترض لدينا تفاعلا غازيا انعكاسيا متزنًا بين مادة تركيزها الابتدائي aA (a مول فى اللتر من المادة A) ، ومادة أخرى تركيزها الابتدائي bB ، لتكوين نواتج التفاعل ذات التركيزات cC ، dD ، وأن ضغوطها الجزئية على الترتيب هى $P_A^a, P_B^b, P_C^c, P_D^d$.



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{وثابت الاتزان باستخدام التركيز هو}$$

ومن المعادلة العامة للغازات ، يتناسب تركيز الغاز طرديًا مع ضغطه الجزئى

$$\therefore P = n/VRT = CRT \quad (2 - a)$$

ويستخدم تعبير الضغوط الجزئية للغازات المتضمنة فى التفاعل ، يمكن التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام الضغط .

$$K_p = P_C^c \cdot P_D^d / P_A^a \cdot P_B^b$$

وبالتعويض من العلاقة (2 - a)

$$\therefore K_p = (C_c RT)^c (C_D RT)^d / (C_A RT)^a (C_B RT)^b$$

$$\therefore K_p = C_C^c C_D^d / C_A^a C_B^b \times (RT)^c \cdot (RT)^d / (RT)^a (RT)^b$$

$$\therefore K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

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

فإذا كان عدد الجزيئات المتفاعلة يساوى عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل ، مثل



$$\text{كانت } \Delta n = 0 \text{ ، وتصبح } K_p = K_c$$

أما إذا كان التفاعل مصحوبًا بزيادة فى عدد الجزيئات أى $(c + d) > (a + b)$ ،

فإن Δn تكون موجبة وبالتالي تصبح $K_p > K_c$ عددياً .
 وإذا حدث نقص في عدد الجزيئات ، أى أن $(a + b) > (c + d)$ ، فإن Δn تكون
 سالبة ، وبالتالي تصبح $K_c > K_p$.

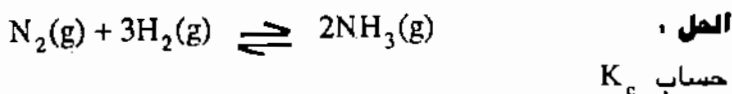
مثال (١) فى التفاعل المتزن التالى عند 400°C : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
 كانت $K_c = 0.507$ ، احسب K_p للتفاعل .

الحل ،

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

$$= 0.507 (0.0821 \times 673)^{(2-4)} = 1.66 \times 10^{-4}$$

مثال (٢) يحتوى وعاء عند 1000 K على خليط متزن من 0.102 mol l^{-1} غاز NH_3 ،
 1.03 mol l^{-1} غاز N_2 ، 1.62 mol l^{-1} غاز H_2 - احسب قيم
 K_c ، K_p ، K_x (ثابت الاتزان إذا عبر عن التركيزات بالكسر المولى) .



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$= 2.37 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-2}$$

حساب K_p

من العلاقة $PV = nRT$ ، يكون $P = n/V RT$

حيث n/V - التركيز بالمول / لتر ، وبمعرفة $R = 0.08206 \text{ l. atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ،
 يمكن حساب P لكل غاز (عدد مولاته $\times 0.08206 \times 1000$)

$$\therefore K_p = P_{\text{NH}_3}^2 / P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3 = (8.37)^2 / (84.5) (133)^3 = 3.52 \times 10^{-7} \text{ atm}^{-2}$$

حساب K_x :

$$\frac{\text{عدد مولات كل مادة}}{\text{عدد المولات الكلية}} = \text{يلزم حساب الكسر المولى (x) لكل نوع فى الخليط}$$

وإذا اعتبرنا حجم الوعاء = ١ لتر فإنه يحتوى على عدد مولات كليه قدرها

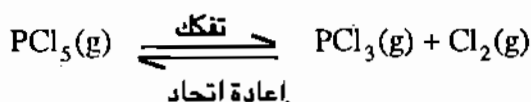
$$0.102 + 1.03 + 1.62 = 2.75 \text{ moles}$$

$$x_{N_2} = 0.375 \quad , \quad x_{H_2} = 0.589 \quad , \quad x_{NH_3} = 0.0371$$

$$K_x = x_{NH_3}^2 / x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3 = (0.0371)^2 / (0.375)(0.589)^3 = 1.80 \times 10^{-2}$$

الطاقة الحرة ، والاتزان Free energy and Equilibrium

سبق أن شرحنا الاتزان بمعرفة قانون فعل الكتلة ، ومن الضروري أيضا تفسير الاتزان بمعرفة علاقات ثيرموديناميكية . ومن الجدير بالذكر أن الاتزان يمثل عملية ديناميكية ، أكثر منها حالة ساكنة ، ولننظر مثلا التفاعل التالي عن طريق النقاط التالية :



١ - فإذا خلطت المواد المتضمنة في التفاعل معا في وعاء مغلق ، وقسنا ضغط الخليط ، نجد أنه بعد مدة سوف يصل إلى قيمة ثابتة . وفي هذه الحالة ، لا يتوقف التفاعل في أى اتجاه ، ولكن ما يحدث هو تساوى معدلى التفاعلين الطردى ، والمضاد ، دون حدوث محصلة للتفاعل .

٢ - والحقيقة أن هناك ميلا تلقائيا (أو قوة دافعة) من أى من الاتجاهين للوصول نحو الاتزان . ويقاس هذا الميل التلقائى (أو الدافع الكيميائى) بمعرفة التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل (والتي تمثل كمية الطاقة المتاحة ، إما لى تعمل شغلا ، أو لى تساهم كقوة دافعة للتفاعل الكيميائى) .

٣ - كلما اقترب النظام نحو الاتزان ، تتناقص القوة الدافعة . إذ يصحب ظهور نواتج التفاعل نقص فى تلك القوة الدافعة للتفاعل الطردى ، ويصبح التغير فى الطاقة الحرة (ΔG) أقل سالبية . وإن توالى حدوث التفاعل الطردى ، وتكوين النواتج سوف يؤدي الى زيادة فى نقص التغير فى الطاقة الحرة ، وبالتالي يقل الشغل الذى يمكن القيام به .

٤ - يصل النظام الى حالة التزان ، عندما تصبح $\Delta G = 0$ ، ويصبح الاتزان

الكيميائي كميزان لتأثيرين هما : تأثير حرارى، وتأثير انتروپى (عدم انتظام) . فعند الاتزان يكون $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ ، أى يكون $\Delta H = T\Delta S$.

ويتضح من تلك العلاقة أن الذى يدعم التفاعل فى أحد الاتجاهين هو طرد النظام للحرارة ، وفى الاتجاه الآخر المضاد ، يتدعم التفاعل إذا كانت نهاية حدوثه هى تكوين مواد أقل انتظاما ، ولها انتروپى أكبر . وعند الاتزان يتعادل هذان التأثيران
 ٥ - وعند درجة حرارة محددة وضغط ثابت فإن موضع الاتزان يكون هو نفسه ، بصرف النظر عن الاتجاه الذى اقتربنا منه نحو الاتزان سواء بدأنا بالمواد المتفاعلة فقط ، أو بمنتجات التفاعل فقط .

وإذا بدأنا بعدد مولات PCl_3 يساوى ضعف عدد مولات Cl_2 ، فإن التركيزات عند الاتزان سوف تختلف عن تلك التى تصل إليها عندما بدأنا فقط بمركب PCl_5 . ومع ذلك فإن قيمة ثابت الاتزان سوف تكون هى نفسها .

٦ - غالبا ما يتميز اتزان أى تفاعل بثابت اتزان K_{eq} معبرا عنه بمعرفة فعاليات المواد المتفاعلة ، ونواتج التفاعل $K_{eq} = a_{PCl_3} \cdot a_{PCl_2} / a_{PCl_5}$ (بالنسبة للتفاعل المشار إليه أعلاه) . إذ أن أى كميات من Cl_2 ، PCl_3 ، PCl_5 ، والتى تفى بتعبير ثابت الاتزان ، سوف تؤدى الى وضع اتزان . وبالنسبة للأنظمة المثالية ، تكون فعالية كل مادة عبارة عن نسبة عديمة الوحدات بين تركيزها الفعلى ، الى التركيز فى الحالة القياسية . أما بالنسبة للأنظمة غير المثالية ، فإن الفعالية تكون على الأقل مرتبطة بالتركيز ، ويمكن اعتبارها التركيز الفعال (effective concentration) .

٧ - يمكن حساب ثابت الاتزان بالنسبة لتفاعل كيميائى من معرفة التغير فى الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) للتفاعل

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad ; \quad \text{or} \quad K_{eq} = e^{-(\Delta G^\circ / RT)}$$

وحيث أنه بالنسبة للتغير فى الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) لتفاعل ، أننا نعتبر أن الضغوط الجزئية لجميع المكونات هى 1 atm ، فإن التغير فى الطاقة الحرة القياسية لا يكون دالة للضغط . ويعبر عن أى تغير فى ضغط المواد المتفاعلة ، أو النواتج عن طريق حد لوغاريتمى فى المعادلة العامة للطاقة الحرة

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

وحيث أن ΔG° لا تعتمد على الضغط ، فإن ثابت الاتزان ، لا يعتمد أيضا على الضغط ، فمعنا ضغطنا خليطا من غازات PCl_5 ، PCl_3 ، Cl_2 ، فإن النسبة بين

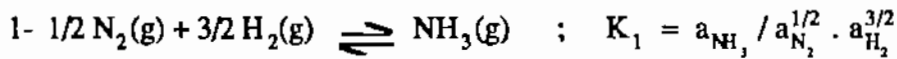
معالياتها في معادلة ثابت الاتزان ، عند الاتزان ، سوف لا تتغير . إذ أنه عند ضغط الغازات، فإن ظروف الاتزان سوف تزاح ، بحيث يكون ثابت الاتزان بعد الإزاحة ، هو نفسه قبل أن تحدث . وإن التغير في الطاقة الحرة القياسية ليتغير بتغير درجة الحرارة . ففي حساباتنا عن الطاقة الحرة القياسية ، اعتبرنا أن درجة الحرارة تساوي 298 K ، وغالبا ما نحذف اللاحقة K 298 من حد ΔG°_{298} . ولكن عندما تكون جميع الغازات في تفاعل غازي عند ضغط جزئي قدره 1 atm مثلا ، فإن التغير في الطاقة الحرة عند 1000 K ، لا يكون هو نفسه عند 298 K . وبذلك ، فإن ثابت الاتزان K_{eq} ، يتغير بتغير درجة الحرارة . وسوف ندرس ذلك فيما بعد .

الاستيوكيومترية (التناسب الجزيئي) وثابت الاتزان ،

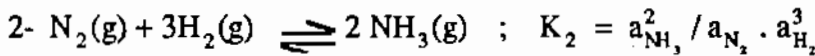
Stoichiometry and the equilibrium constant

يعتمد التغير في قيمة ثابت الاتزان على كيفية التعبير عن معادلة التفاعل . إذ يمكن

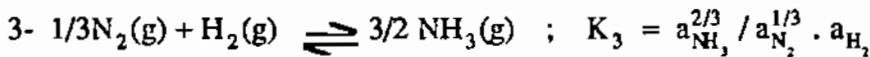
كتابة معادلة انتاج الامونيا عن طريق انتاج 1mole من الامونيا



أو باستخدام 1mole من N_2



أو 1 mole من H_2



وفي كل حالة ، يكون الأس الخاص بالفعالية (a) في تعبير ثابت الاتزان ، هو عبارة

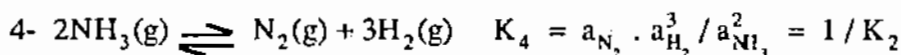
عن معامل تلك المادة في المعادلة الكيميائية . إذ أن التفاعل (2) يكون ضعف التفاعل (١) ،

وثلاث مرات قدر التفاعل (3) . وبذلك يكون $K_2 = (K_1)^2 = (K_3)^3$

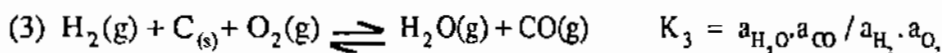
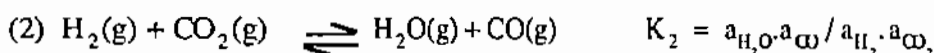
وبصفة عامة ، يؤدي ضرب أي معادلة تفاعل في أي رقم (n) إلى رفع ثابت الاتزان

المترادف الى القوة (n) .

كما أن معكوس التفاعل (2) هو



أى أن ثابت الاتزان بالنسبة لتفاعل مضاد ، هو عكس ثابت الاتزان للتفاعل الطردى .
وإذا جمعنا تفاعلين ، لكى نحصل على تفاعل ثالث ، فإن ثابت اتزان التفاعل الثالث هو حاصل ضرب ثابتى الاتزان للتفاعلين الأوليين .

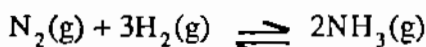


$$K_3 = K_1 K_2$$

فإذا كان $(1) \times (2) = (3)$ ، فإن $K_1 K_2 = K_3$

وإن خاصية القابلية للضرب بالنسبة لثوابت الاتزان ، تترادف مبدأ قابلية الطاقات الحرة للجمع ، والتي نوقشت بالنسبة لقيم الانثالبي عند دراسة قانون هيس .

مثال (٣) احسب ثابت الاتزان للتفاعل



$$G^\circ_f, \text{kJ mol}^{-1} \quad 0.0 \quad 0.0 \quad -16.64$$

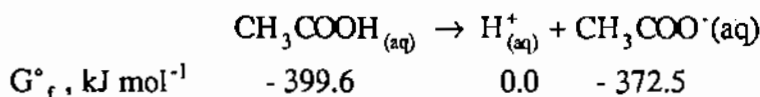
من معرفة قيم الطاقة الحرة القياسية لتكوين كل مادة

الحل .

$$\Delta G^\circ = 2(-16.64) - (0.0) - 3(0.0) = -33.28 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= e^{-(\Delta G^\circ / RT)} = 10^{-(33.28 / 5.706)} \\ &= 10^{+5.832} = 6.8 \times 10^5 \end{aligned}$$

مثال (٤) ، احسب ثابت تفكك حمض الأسيتيك من معرفة قيم الطاقة الحرة القياسية لكل مكونة في المعادلة .



الحل .

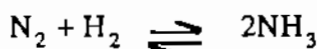
$$\Delta G^\circ = 0.0 + (- 372.5) - (- 399.6) = + 27.1 \text{ kJ}$$

وثابت تفكك الحمض هو

$$K = e^{-(\Delta G^\circ / RT)} = 10^{-(27.1/5.706)} = 10^{-4.75}$$

$$\text{pK} = 4.75 \quad , \text{ and } K = 1.76 \times 10^{-5}$$

مثال (٥) في تجريره لتحضير الامونيا من H_2 , N_2 , كانت الضغوط الجزئية للمواد موضحة أسفل كل مادة في معادلة التفاعل هي :



$P, \text{ atm}$	0.50	1.53
------------------	------	------

اوجد الضغط الجزئي للنيتروجين الذي لم يمكن تحديده عمليا علما بأن

$$K_{\text{eq}} = 6.8 \times 10^5$$

الحل . نفترض أن الضغط الجزئي المجهول للنيتروجين هو y

$$K_{\text{eq}} = (1.53)^2 / y (0.50)^3 = 6.8 \times 10^5$$

$$y = (1.53)^2 / 0.125 \times 6.8 \times 10^5 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ atm.}$$

مثال (٦) أوجد قيمة ثابت الاتزان للتفاعل $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

الحل . هذا التفاعل هو عكس التفاعل في المثال (٥) . وبذلك فإن ثابت اتزان هذا

التفاعل هو مقلوب ثابت اتزان التفاعل الطردى .

$$K_{\text{eq}} = a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3 / a_{\text{NH}_3}^2 = \frac{1}{6.8 \times 10^5} = 1.5 \times 10^{-6}$$

مثال (٧) أوجد قيمة ثابت الاتزان للتفاعل: $\text{NH}_3(\text{g}) = 1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$

$$K_{\text{eq}} = 1.2 \times 10^{-3}$$

العل .

الحالات القياسية ، والفعاليات Standard states and activities

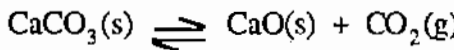
يمكننا بسط مبدأ الفعالية ، وبالتالي التغيرات في الطاقة الحرة ، وثوابت الاتزان ، وذلك على الأجسام الصلبة ، والسوائل ، ومكونات المحاليل ، وذلك إذا عرفنا أن فعالية أى مادة هي عبارة عن النسبة بين تركيز تلك المادة الى تركيزها عند حالة قياسية مختارة . ومن الواضح عند حساب ثوابت الاتزان أن تلك الحالة القياسية ، يجب أن تكون هي نفسها مثل تلك الحالة القياسية التي جنولت عندها معطيات الديناميكا الحرارية ، وذلك إذا رغبتنا أن نحسب K_{eq} من مثل هذه المعطيات . ويوضح الجدول التالي الحالات القياسية التي تستعمل عند قياس قيم الطاقة الحرة

الماده	الحالة القياسية	الفعالية a
١ - غاز نقي أو في خليط .	ضغط جزئي للغاز قدره 1 atm .	تساوى عدديا الضغط الجزئي $a_i = P_i$.
٢ - سائل أو صلب نقيان .	سائل أو صلب نقيان	وحدة الفعالية $a = 1$.
٣ - مذيب في محلول مخفف .	مذيب نقي .	فعالته = الوحدة تقريبا $a \cong 1$.
٤ - مذاب .	محلول 1M للمذاب .	يساوى عدديا التركيز المولارى للمذاب $a_i = [c_i]$.

وبالنسبة للتفاعلات الغازية ، تكون فعاليات المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل كميات بدون وحدات ، تساوى عدديا الضغوط الجزئية بالجو . وعادة ما تتداول قيم ثوابت اتزان محسوبة من قيم الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة ، ونواتج التفاعل ، مثلا

$$K_p = P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{PCl}_5}$$

ولكن يجب أن نتذكر أن فعاليات الغازات كل على حدة ، هي في الحقيقة النسبة بين الضغوط الجزئية عند الظروف التجريبية الى تلك الضغوط في الحالة القياسية . وأنه عند استعمال الفعاليات ، فإن ثابت الاتزان الناتج عبارة عن رقم عديم الوحدات .
وان المكونه الصلبة ، أو السائلة في الحالة النقية تعمل كمخزن لا نهائي للمادة ، وأن كمية الصلب ، أو السائل ، لا تؤثر على الاتزان ، مادام الصلب ، أو السائل موجودين . ففي تحلل كربونات الكالسيوم الى اكسيد كالسيوم ، وثاني أكسيد كربون ،



تعتمد الطاقة الحرة للتفاعل فقط على الضغط الجزئي لثاني اكسيد الكربون ، فوق المادتين الصلبتين ، وليس على كمية كربونات الكالسيوم ، أو اكسيد الكالسيوم الموجودتين . وإن اختيار الحالة القياسية للجسام الصلبة على هيئة الصلب النقي نفسه ، يجعل فعاليات الصلب تساوى الوحدة ، ويقصدها من معادلة ثابت الاتزان ، وإنجاز التفاعل .

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{1 \times a_{\text{CO}_2}}{1} \right) = \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{CO}_2}$$

$$k_{\text{eq}} = e^{-(\Delta G^\circ / RT)} = a_{\text{CO}_2}$$

وعند الاتزان وجد أن ضغط CO_2 الجزئي في الوعاء الحاوي ، الذي يحتوى CaCO_3 ، CaO ثابتا عند درجة الحرارة المعطاه ، ويتفق ذلك بالضبط مع ما تتنبأ به معادلة الاتزان .

وفي جميع تطبيقاتنا ، يمكن أن يعتبر المذيب في محلول مخفف مصدرا لا ينضب لمادة المذيب النقية . وبذلك ، فإن فعالية المذيب تساوى أيضا الوحدة ، ولا تدخل في معادلة ثابت الاتزان .

خصائص اخرى للاتزان الكيميائي

درسنا حتى الآن كيف يمكن تمثيل تفاعل متزن (العلاقة $1 - a$) ، ومعادلة ايجاد K_p ، K_c (والعلاقة بينهما) وكذلك K_x (باستخدام الكسر المولى) ، وكذلك K_a (باستخدام الفعاليات) . كما أوضحنا أنه عند ظروف ثابتة من ضغط الأنظمة الغازية ، ودرجة حرارة جميع التفاعلات ، وبالنسبة . لنفس التفاعل ، فإن قيمة ثابت الاتزان الناتجة ، سوف تكون ثابتة بالنسبة لتجمع من المواد المتضمنة في التفاعل ، ولا يعتمد على التركيزات

الابتدائية للمواد .

ولا يكون للعامل الحافز أى تأثير على قيمة ثابت الاتزان ، ولذلك ، فإنه يستخدم غالبا عند دراسة التفاعلات البطيئة ، لكى يسرع معدل الوصول الى حالة الاتزان .

وفى الحقيقة ، فإن ثابت الاتزان لتفاعل معين ، يتأثر فقط بالتغير فى درجة الحرارة مما يوضح الحاجة الى ضرورة إجراء أى تفاعل عند درجة حرارة ثابتة .

وبالنسبة لتفاعل ، مثل الموضح بالمعادلة 1- a ، نرى أن قيمة K_p أو K_c العالية ، تعنى أن التفاعل يسرى بجهد قليل من اليسار الى اليمين . وقد يظن من القيمة العالية جدا لثابت الاتزان (مثل تفاعل (ii) Cu فى محلول مائى ، مع برادة Fe ، أو تفاعل Mg مع حمض HCl ، أن التفاعل يسرى الى النهاية فى اتجاه معين .

وبالعكس ، تعنى قيمة ثابت الاتزان الصغيرة أن جزءا بسيطا من التفاعل ، يسرى من اليسار الى اليمين ، ولكننا سوف نرى فيما بعد أن قيمة صغيرة من ثابت الاتزان ، عند تحضير الأمونيا بطريقة هابر- بوش ، لازالت تسمح بانتاج كمية معقولة اقتصاديا من الأمونيا .

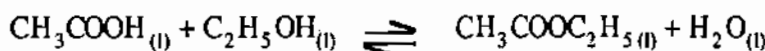
بعض تفاعلات الاتزان التقيدية ،

اولا - الاتزن فى محاليل .

١ - اتزان حمض الأستيك ، ايثانول - ايساتات الايثيل - الماء ،

يعتبر هذا التفاعل مثالا لاتزان متجانس فى محلول . وقد أجرى هذا التفاعل فى عدة تجارب كان فيها تركيز حمض الايسيتيك الابتدائى ثابتا (1 mol / l) وتغيرت تركيزات الكحول (0.18 - 8.0 mole⁻¹) عند 373 K . وسوف ندرس الحالتين الأولى والاخيره ،

ومعادلة التفاعل هى



a/v	b/v	o/v	o/v	البداية
(a - x)/v	(b - x)/v	x/v	x/v	الاتزان
1.0/v	0.18/v	0.0/v	0.0/v	البداية (I)
0.829/v	0.009/v	0.171/v	0.171/v	الاتزان (I)
1/v	8/v	0.0/v	0.0/v	البداية (II)

الاتزان (II) 0.965/v 0.974/v 7.034/v 0.034/v
 وبطبيق معادلة الاتزان على التجربة (I) ، وجد أن :

$$K_c = \frac{\left(\frac{x}{v}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{v}\right)\left(\frac{b-x}{v}\right)} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$= \frac{(0.171)^2}{(0.829)(0.009)} = 3.9$$

وفي معادلة هذا التفاعل الاستيكمترية تكون $\Delta n = 0$ ، ولذلك فإنه لا يتأثر بالضغط الواقع على النظام ، أو بتغيير تركيزات المواد المتضمنة في التفاعل (ولكن بتغيير قيمة K_c بتغيير درجة الحرارة) .
 وفي التجربة (II) ، استخدمت نسبة مختلفة من المواد المتفاعلة ، ولكن عند نفس الظروف الأخرى للتفاعل ، كانت قيمة ثابت الاتزان هي :

$$K_c = \frac{0.966 \times 0.966}{0.034 \times 7.034} = 3.9$$

ويلاحظ أن ثابت اتزان هذا التفاعل ليس له وحدات . وهذا هو الحال دائما بالنسبة للتفاعلات التي لا يصحبها تغير في عدد المولات ، على جانبي المعادلة الاستيكمترية .
 وباعتبار أن $K_c = 4$ في الحالتين (حيث درجة الحرارة ثابتة 373 K) ، إلا أننا نرى من التفاعل الأول الذي أخذ فيه 1mole من الحمض ، 0.18mole من الكحول ، أن نسبة التحول الى اسيتات الايثيل ، والماء تساوى تقريبا % 17.1 ، بينما في التجربة الثانية التي اخذت فيها كميته زائدة من الكحول لكل مول من حمض الاسيتيك ، لوحظت زيادة كمية الاستر ، والماء لتقترب من % 97 .

ويوضح ذلك نقطة هامة جدا ، وهي أنه يمكن ازالة موضع الاتزان ، والحصول على كميات مختلفة من المنتج ، وذلك بتغيير التركيزات النسبية من المواد المتضمنة في التفاعل ، ولكن مع بقاء قيمة ثابت الاتزان هي نفسها ، مالم تتغير درجة الحرارة .

٢ - اتزان هيدروجين - يود - يوديد هيدروجين .

اجرى هذا التفاعل عند 400°C بعد ادخال كميات مختلفة من الهيدروجين ، واليود ، فى انابيب من الكوارتز (تجارب رقم I) ثم لحام الانابيب . وعند الوصول الى حالة الاتزان بردت الانابيب بسرعة ، ثم تم تقدير اليود المتبقى بمعيارته بشيوكبريتات الصوديوم . ومن معرفه كميته اليود فى كل تجربة ، أمكن تحديد الكميات المتزنة من كل مادة متضمنة فى التفاعل .

وفى مجموعة تجارب اخرى (II) ادخلت كميات مختلفة من يوديد الهيدروجين ، وسخت حتى 674 K ، وعند الاتزان تم تحليل اليود الناتج . وبذلك أمكن الوصول الى حالة الاتزان من ناحيتين .

ونفترض أننا استعملنا a moles H_2 ، b moles I_2 ، 0.0 moles HI فى مجموعة التجارب الأولى ، فإذا تفاعل x moles H_2 ، فمن الواضح أن x moles HI سوف تتفاعل أيضا ، لينتج $2x$ moles HI

وعند الاتزان ، فإن عدد المولات الموجودة من الانواع الثلاث على الترتيب هى $(a - x)$ ، $(b - x)$ ، $2x$. وباعتبار أن حجم الوعاء هو V ، فإنه يمكن التعبير عن التركيزات الابتدائية ، والنهائية عند الاتزان (mol/l) كما هو موضح اسفل كل مادة فى معادلة التفاعل .

$\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI} (\text{g})$			
a/V	b/V	$0.0/V$	البداية
$(a - x)/V$	$(b - x)/V$	$2x/V$	الاتزان
$12.281/V$	$9.964/V$	$0.0/V$	البداية (I)
$3.841/V$	$1.524/V$	$16.87/V$	الاتزان (I)
$0.0/V$	$0.0/V$	$11.369/V$	البداية (II)
$4.213/V$	$4.213/V$	$2.943/V$	الاتزان (II)

وقد وجد بالنسبة لجميع التجارب أن متوسط قيمة $K_c = 48.76$ ثابتة تقريبا . ومعادلة

حساب قيمة K_c هي :

$$K_c = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = \left(\frac{2x}{V}\right)^2 / \left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)$$

$$= \frac{(2x)^2}{(a-x)(b-x)} \quad ; \text{ or } \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

مثال (أ) خلط $11.967 \text{ mole l}^{-1}$ من H_2 مع $6.9436 \text{ mole l}^{-1}$ من I_2 في وعاء من الكوارتز ، وبعد لحام الانبوبة سخن الخليط الى أعلى من $400^\circ C$. وعند الاتزان ، كانت التركيزات بالمول / لتر هي : $H_2 = 5.617$ ، $I_2 = 0.5936$ ، $HI = 12.7$. احسب قيمة ثابت الاتزان

$$K_c = (12.70)^2 / (5.617)(5.939) = 48.37$$

ومرة أخرى ، فإن ثابت الاتزان ليس له وحدات .

ومن الملائم تصنيف الاتزان الكيمياءى ، الى اتزان متجانس ، واتزان غير متجانس . وفي الاتزان المتجانس ، يكون جميع اللواد المتضمنة فى التفاعل موجودة فى صنف (أو طور) واحد فقط مثل التفاعلات التى تسرى فى محاليل سائلة ، أو فى وسط غازى . ويعتبر التفاعلات اللذان شرحا من قبل مثالا للاتزان المتجانس .

أما فى حالة الاتزان غير المتجانس ، فإن المواد المتفاعلة ، والنواتجة من التفاعل توجد فى أكثر من صنف واحد ، مثل التفاعل بين صلب ، وغاز .

وفى المثالين السابقين للاتزان المتجانس ، لا يشتمل أى منهما على تغير فى عدد المولات عندما يسرى التفاعل من اليسار الى اليمين ، أو العكس . ولهذا السبب فإن الحجم V لا يظهر فى التعبير الاخير لثابت الاتزان .

وفى كثير من التفاعلات الأخرى ، يوجد تغير فى عدد المولات على جانبي المعادلة . وسوف ندرس بعض هذه التفاعلات ذات الأهمية الصناعية .

٣ - الاتزان بين نواتج النيتروجين وابعى الاكسيد (N_2O_4) ،

ونانى اكسيد النيتروجين (NO_2) فى وسط غازى .

يشتمل تفاعل تفكك $N_2O_4(g)$ على زيادة فى عدد المولات ، كما هو واضح من

سريان التفاعل من اليسار الى اليمين فى المعادلة التالية :



عديم اللون بنى قاتم

ويمكن تطبيق معادلة ثابت الاتزان باستخدام التركيز ، وثابت الاتزان باستخدام الضغط .

(أ) ثابت الاتزان K_c باستخدام وحدات التركيز (مول / لتر ، أو مول

/ ديسمتر^٣)

الطريقة الملائمة لتحديد ثابت الاتزان لهذا التفاعل هى بتحديد الوزن

الجزيئى النسبى (relative molecular mass) للخليط ، عند درجة

حرارة ثابتة ، وذلك من العلاقة التالية .

$$n = \frac{PV}{RT}$$

حيث $n = \frac{m}{M_r} = \frac{\text{كتلة الغاز}}{\text{الوزن الجزيئى النسبى}}$ ، ومنها

$$\frac{m}{M_r} = \frac{PV}{RT}$$

$$\therefore M_r = \frac{mRT}{PV}$$

مثال (٩) عند درجة حرارة التجربة ، وضغط جو ، وجد أن الوزن الجزيئى

النسبى (الملاحظ) لخليط التفاعل هو 65.7 ، بينما الوزن الجزيئى النسبى لثنائى

النيتروجين رباعى الاكسجين (المحسوب) $(\text{N}_2\text{O}_4) = 92$.

ولننظر اتزاننا لتفاعل أخذ فيه واحد مول من N_2O_4 ، عند بداية التفاعل :



1.0 0.0 البداية : المولات الابتدائية

(1 - x) 2x الاتزان : المولات المتزنة

$\frac{1-x}{V}$ $\frac{2x}{V}$ التركيزات المتزنة (مول / لتر)

ومن الجدير بالذكر أن الحجم "V" هو الحجم عند الاتزان ، وليس الحجم الابتدائى ، حيث

أنه يتغير كلما سرى التفاعل .

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq.}}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq.}}} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V}\right)} = \frac{4x^2}{(1-x)V}$$

وحتى يمكن حساب قيمة K_c ، فإننا نحتاج لمعرفة قيم "x" ، "V" ، ويمكن تحديد قيمة "x" كما يلي

ونرى من العلاقة السابقة (معادلة التفاعل) أنه أمكن من واحد مول من N_2O_4 ، الحصول على مجموع كلي قدره $[(1-x) + 2x]$ ، أو $(1+x)$ مول من الخليط المتزن .
وتحدد النسبة $\frac{1}{1+x}$ من العلاقة التالي :

$(1+x) \times$ الوزن الجزيئي النسبي الملاحظ لخليط الاتزان = $\lambda \times$ الوزن الجزيئي النسبي المحسوب لمركب N_2O_4 .

$$(1+x) \times \text{observed R.M.M. (for equilibrium mixture)} = 1 \times \text{calculated R.M.M for } \text{N}_2\text{O}_4$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي النسبي الملاحظ لخليط الاتزان}}{\text{الوزن الجزيئي المحسوب لمركب } \text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1}{(1+x)}$$

$$\frac{1}{(1+x)} = \frac{\text{Observed R.M.M (for equilibrium mixture)}}{\text{Calculated R.M.M.(for } \text{N}_2\text{O}_4)}$$

وكما نكر من قبل ، فإن قيمة الوزن الجزيئي النسبي (R.M.M.) المحسوبة لغاز $\text{N}_2\text{O}_4 = 92$ وأن قيمة الوزن الجزيئي النسبي (R . M . M) الملاحظة لخليط التفاعل = 65.7

وبذلك ، فإن :

$$\frac{1}{1+x} = \frac{65.7}{92}$$

$$\therefore 92 = 65.7 + 65.7 x$$

$$\therefore 65.7 x = (92 - 65.7) = 26.3$$

$$x = \frac{26.3}{65.7} = 0.4$$

ومن المعلوم أن ١ مول من غاز عند درجة حرارة 273°K ، وضغط 1 atm ، يشغل

حجم قدره 22.4 l .

وبذلك فإن حجم الخليط المتزن للغازات وهو $(1 + x)$ أو 1.4 مول ، عند ضغط 1 atm ،
بدرجة حرارة 273°K تساوى

$$1.4 \times 22.4 \text{ l.}$$

ولكن درجة حرارة الخليط المتزن هي 323°K ، ويمكن إيجاد حجمة V' عند تلك الدرجة ، من
العلاقة التالية :

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

$$\frac{1.4 \times 22.4}{273} = \frac{V'}{323}$$

$$V' = \frac{1.4 \times 22.4 \times 323}{273} = 37.1 \text{ l.}$$

$$\therefore K_c = \frac{4x^2}{(1-x)V'} = \frac{4(0.4)^2}{(1-0.4)37.1} = 0.029 \text{ mol/l}$$

والجدير بالملاحظة أن وحدات ثابت الاتزان فى هذه الحالة (حيث تكونت $2 \times \text{mol}$

من NO_2 عندما أستهلك ، أو تحلل x مول من N_2O_4) هى مول/ لتر (مول . لتر - ١)

مثال آخر (١٠)

لتفرض أننا أزدنا الضغط بحيث أصبح حجم الخليط المتزن هو النصف (أى نقص

الحجم وزاد الضغط) ، ما هو التأثير الذى سوف يقع على تركيب الخليط المتزن ؟

طبقاً لمبدأ لوشاتليه ، فإننا نجد من دراسة معادلة التفاعل أن زيادة الضغط سوف

تؤدى إلى ازاحة الاتزان ناحية اليسار ، وبعبارة أخرى سوف يقل الجزء المتفكك من N_2O_4

ويصبح x' بدلا من x .

وحيث أن درجة الحرارة تبقى ثابتة نون تغيير ، فإن K_c سوف لا تتغير ، ويمكننا

الاستفادة من ذلك فى تعيين القيمة الجديدة للمقدار x (والتي يرمز لها بالرمز x')

وحيث أن الحجم قد انقص إلى النصف ، فإن حجم الخليط يصبح $\frac{V'}{2}$ أو

$$\frac{37.1}{2} = 18.55 \text{ l.} \text{ ويعبر عن معادلة } K_c \text{ بالعلاقة التالية :}$$

$$K_c = 0.029 = \frac{4(x')^2}{(1-x') 18.55}$$

وبالجمع ، والترتيب ، نجد أن

$$4x'^2 + 0.538 x' - 0.538 = 0.0$$

ويمكن حل هذه المعادلة إذا أخذنا في الاعتبار أنها في الصورة التالية :

$$ax^2 + bx + c = 0.0$$

وحلها كالتالي

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$.x' = \frac{-0.538 \pm \sqrt{(0.538)^2 + 16(0.538)}}{8} = 0.30 , \text{ and } -0.44$$

(والمقدار -0.44 غير مقبول)

ومن الواضح أن انقاص الحجم الى النصف (بزيادة الضغط) سوف يؤدي الى نقص عدد مولات NO_2 (أي $2x'$ ليس x') من 0.8 إلى 0.6 ، وبذلك سوف يزاح الاتزان نحو اليسار . ويتضح التأثير الكمي للتغير في الحجم على هذا التفاعل المتزن ، من العلاقة التالية :

$$K_c = \frac{4x^2}{(1-x)v}$$

فإذا أنقصت « v » ، فإنه من الواضح أن المقدار $\frac{4x^2}{1-x}$ لابد أن ينقص بنفس القيمة ، حتى يمكن الحفاظ على قيمة ثابتة للمقدار K_c ، ولا يتأتى ذلك إلا إذا نقصت قيمة x . أما بالنسبة للتفاعلات المتزنة التي لا يحدث فيها تغير في عدد المولات على جانبي المعادلة ، فإن وضع الاتزان لا يعتمد على حجم النظام .

وبالنسبة للتفاعلات التي تحدث في صنف غازي ، فإنه من الملائم لدرجة كبيرة استخدام وحدات الضغط كمقياس للتركيز ، وفي مثل هذه الحالات يرمز للثابت الاتزان بالرمز K_p . ويلزم التأكيد على أن التغير في درجة الحرارة فقط هو الذي يؤدي إلى تغيير قيمة ثابت الاتزان للتفاعل المدروس .

وسوف ندرس الاتزان N_2O_4 / NO_2 باستخدام الضغط لنرى كيف ينطبق ذلك عمليا .



$$1 \qquad 0.0$$

البداية

$$(1 - x) \qquad 2x$$

الاتزان

$$\left(\frac{1 - x}{1 + x} \right)$$

$$\left(\frac{2x}{1 + x} \right)$$

الكسر الجزئي عند الاتزان

$$\left(\frac{1 - x}{1 + x} \right) P$$

$$\left(\frac{2x}{1 + x} \right) P$$

الضغط الجزئي عند الاتزان

وتحدد الضغوط الجزئية لكل غاز في الخليط كما يلي :

المجموع الكلي للمولات الموجودة عند الاتزان = $1 - x + 2x = (1 + x)$ مول

ومن هذا المجموع فان N_2O_4 يشغل $(1 - x)$ ، NO_2 يشغل $2x$. وبذلك فإن

N_2O_4 ، NO_2 يسهم كل منهما في الضغط الكلي للخليط « P » بنسبة عدد مولات كل منهما

الى عدد المولات الكلية ، أى بنسبة $\frac{1 - x}{1 + x}$ ، $\frac{2x}{1 + x}$ على الترتيب .

ويشكل الغاز الأول (N_2O_4) ضغطا جزئيا قدره $\left(\frac{1 - x}{1 + x} \right) P$ ، ويشكل الغاز الثانى

(NO_2) ضغطا جزئيا قدره $\left(\frac{2x}{1 + x} \right) P$ ، حيث P - الضغط الكلي للخليط . وأن مجموع

الضغوط الجزئية يجب أن يساوى الضغط الكلي (طبقا لقانون دالتون) .

فإذا كان P_{NO_2} ، $P_{N_2O_4}$ هما الضغطان الجزئيان عند الاتزان لغازى

NO_2 ، N_2O_4 على الترتيب ، فإنه يمكن التعبير عن K_p بالعلاقة التالية .

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2x}{1 + x} \right)^2 P^2}{\left(\frac{1 - x}{1 + x} \right) P}$$

$$K_p = \frac{4x^2 P}{(1 - x^2)}$$

ومنها

وبالتعويض عن قيم $x = 0.4$ ، $P = 1 \text{ atm}$ فى هذا الاتزان نجد أن

$$K_p = \frac{4 (0.4)^2 \times 1}{(1 - 0.16)} = 0.762 \quad \text{atm.}$$

ويلاحظ أن وحدات K_p في هذا المثال هي بالجور .

ولنفترض أن الضغط قد زيد إلى الضعف ، وحيث أن درجة الحرارة لم تتغير ، فإنه

سوف لا يكون هناك تأثير في قيمة K_p ، ولكن سوف تتغير قيمة x إلى قيمة جديدة ، ولنكن

y ، وبذلك سوف تصبح معادلة الاتزان كما يلي

$$K_p = 0.762 = \frac{4y^2 \times 2}{(1 - y^2)}$$

$$0.762 (1 - y^2) = 8 y^2$$

$$8.762 y^2 = 0.762$$

$$y = 0.29$$

وبذلك ، فإن زيادة الضغط إلى الضعف سوف تؤدي إلى انقاص عدد مولات NO_2

من 0.80 إلى 0.58 . وكما هو متوقع ، فإنه حيث أن زيادة الضغط تؤدي إلى انقاص

الحجم ، وكما سبق أن ذكرنا سوف ينتج عن ذلك ازاحة الاتزان ناحية اليسار .

مسألة (١١) يتفكك جزئ غاز N_2O_4 تلقائياً إلى جزيئين من NO_2 ، استنبط

تعبيراً لدرجة التفكك x كدالة للضغط الكلي على النظام عند 298 K ، وما هو الكسر من

N_2O_4 الذي يتفكك عند ضغط $= 1 \text{ atm}$ ، [قيم G_f° موضحة أسفل كل مادة]

المجموع	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NO}_2(\text{g})$	المحل :
n	n		0	البداية
$n(1 + \alpha)$	$n(1 - \alpha)$		$2 n\alpha$	الاتزان
1	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$		$\frac{2 \alpha}{1 + \alpha}$	الكسر المولي
P	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P$		$\frac{2 \alpha}{1 + \alpha} P$	الضغط الجزئي

$$K_{eq} = \frac{a_{NO_2}^2}{a_{N_2O_4}} = \frac{(4\alpha^2 P^2)}{(1 + \alpha) P} \cdot \frac{(1 + \alpha)}{(1 - \alpha) P} = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

$$\Delta G^\circ = G_{NO_2}^\circ - G_{N_2O_4}^\circ$$

$$= 2(51.84 \text{ kJ}) - (98.29 \text{ kJ}) = +5.39 \text{ kJ}$$

$$K_{eq} = e^{-(5.39 / RT)} = 10^{-(5.39 / 5.705)} = 10^{-0.947} = 0.114$$

وحيث أن معلومة فإن :

$$\alpha^2 = K_{eq} / 4P + K_{eq} = 1 / (4P / K_{eq}) + 1$$

ويمكن حساب قيمة α^2 من العلاقة التالية :

$$\frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} = 0.114 \quad \text{or} \quad \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} = 0.0285$$

وعند $P = 1 \text{ atm}$ ، $K_{eq} = 0.114$ ، فإن $\alpha = 0.167$ ، أى أنه عند 298K ،

يتفكك واحد جزئى من ست جزيئات N_2O_4 (أى بنسبة تفكك قدرها 16.7%) . ويمكن

التنبؤ بتلك القيمة المنخفضة للتفكك ، من قيمة التغير البسيط فى الطاقة الحرة للتفاعل

($+5.39 \text{ kJ mol}^{-1}$) . أى أن الدافع نحو التفكك بسيط ، وأن نقطة الاتزان أقرب الى

ناحية عدم حدوث تفكك .

عملية ، هابر- بوش (اتزان نيتروجين - هيدروجين - امونيا NH_3)

تشتمل العملية على تفاعل بين النيتروجين ، والهيدروجين عند 700K وضغط عالى

قدره 200atm على الأقل ، فى وجود عامل حافز يشتمل على الحديد . وعند هذه الظروف

تكون نسبة منتج الامونيا 15% من خليط الاتزان .

وتبرد الغازات ، بينما تظل تحت ضغط ، حيث تزاح الامونيا على هيئة سائل ، ثم تعاد

الغازات التى لم تتفاعل (وهى النيتروجين ، والهيدروجين) فى دورة تالية لكى تتحول إلى

امونيا .



ولهذه العملية أهمية اقتصادية عظيمة ، حيث تستخدم الامونيا الناتجة فى صناعة حمض النيتريك ، الكارباميد (اليوريا) ، والاسمدة النيتروجينية (مثل نترات الامونيوم) .
ونرى من المعادلة السابقة أن التفاعل يسرى إلى اليمين مع نقص فى عدد المولات ، ولذلك فإنه من الواضح أن زيادة الضغط سوف تؤدي إلى إزاحة الاتزان ناحية اليمين ، وبذلك تزداد النسبة المئوية للمنتج من الامونيا .

ويتوالى زيادة الضغط ، فإنه بالإضافة إلى زيادة نسبة المنتج من الامونيا ، فإن التفاعل سوف يصل الى حالة الاتزان بسرعة أكبر ، نظرا لأن عدد اصطدامات جزيئات الغازات سوف يزداد .

ولكن لابد أن يؤخذ بعين الاعتبار أنه اذا استعملت ضغوط عالية جدا ، فإنه من الضرورى إنشاء أنابيب (مواسير) اكثر سمكا لكى تقاوم الضغط ، مما يرفع من أسعار انشاء المصنع ، وسوف يكون على المصنع التفضيل بين نسبة أكبر من المنتج مع زيادة فى سعره ، ونسبة أقل من المنتج مع خفض فى سعره .

وبالنسبة لتأثير درجة الحرارة ، فإننا نرى أن تفاعل تحضير الامونيا طارد للحرارة ، حيث تنطلق تقريبا ٤٦ كيلوجول لكل مول من الامونيا ، والتفاعل المضاد يكون ماصا للحرارة لنفس المدى . ومن المعلوم أن التفاعلات الماصة لحرارة تسرى عند درجات حرارة عالية ، ولذلك يجب أن نتوقع الحصول على منتج اقل من الامونيا إذا رفعت درجة حرارة التفاعل . ولكن وجد أنه من الأفضل اجراء التفاعل عند 700°K (حيث نسبة المنتج 15%) بدلا من 473°K (حيث نسبة المنتج 88%) . ويعزى السبب فى ذلك إلى أن التفاعل يسرى بمعدل اكثر بطئا ، إذا أنقصت درجة الحرارة ، حيث تحدث تصادمات بمعدل أقل من الجزيئات . وهكذا فإن نسبة المنتج الاعلى من الامونيا (88%) عند 473°K سوف تنتج بعد فترة طويلة جدا من الزمن . ولذلك فإنه يمكن تقبل النسبة 15% من المنتج عند درجة حرارة أعلى (700°K) ، والتي تنتج بسرعة أكبر (وفى زمن أقل جدا) مع استعادة الغازات غير المتفاعلة ، وإعادةتها للتفاعل فى دورات تالية .

مثال (١٢) احسب قيمة K_p لتفاعل بين النيتروجين ، والهيدروجين بنسبة مولارية قدرها 1 : 3 عند 700°K ، وضغط 200 atm ، حيث أمكن الحصول على منتج من الامونيا قدره 15%
الهل : النسبة المئوية للنيتروجين ، والهيدروجين فى خليط الاتزان :

$$= (100 - 15) \quad \text{or} \quad 85\%$$

من هذه النسبة ، فإن كمية النيتروجين سوف تصبح

$$85 \times \frac{1}{4} = 21.25 \%$$

وكمية الهيدروجين هي

$$85 \times \frac{3}{4} = 63.75 \%$$

أى أن النسبة المئوية لكل مكونه هي :

الامونيا = 15% ، النيتروجين = 21.25% ، والهيدروجين = 63.75% . وإذا كانت

P = الضغط عند الاتزان ، فإنه يمكن حساب الضغط الجزئى لكل غاز كما يلى :

$$P_{\text{NH}_3} = 15P / 100 = 0.15 P$$

$$P_{\text{N}_2} = 21.25 P/100 = 0.2125 P$$

$$P_{\text{H}_2} = 63.75 P/100 = 0.6375 P$$

ويعبر عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل بالعلاقة التالية

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(0.15)^2 P^2}{(0.2125)P \cdot (0.6375)^3 P^3}$$

وبالتعويض عن $P = 200 \text{ atm}$

$$K_P = \frac{(0.15)^2}{(0.2125)(0.6375)^3 (200)^2} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$$

وحيث أن هذه العملية الصسابية تعتبر أن الغازات تسلك سلوكا مثاليا عند ضغط

200 atm ، وهذا بالتاكيد بعيد عن الحقيقة ، إلا أن مرتبة القيمة (10^{-5}) فى هذه النتيجة

سوف تكون صحيحة .

مثال (٩٣) غاز امونيا نقى عند ضغط كلى قدره 1 atm ، يتفكك تلقائيا إلى مدى

بسيط إلى غازى N_2 ، H_2 . وإذا أبقى على الضغط ثابتا عند 1 atm ، ودرجة حرارة

298K . ما هو الكسر من الأمونيا الذى يتفكك .

الحل : يجب التعبير عن التركيزات بمعرفة الضغوط الجزئية . ثم نهيهء تعبير

ثابت الاتزان ، وبمعرفة ثابت الاتزان ، يمكن حل المعادلة لحساب النسبة المئوية للتفكك (قيم G_f° موضحة اسفل كل مادة)

المجموع	$2\text{NH}_3(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	
	2n		0	0
	2n (1 + α)		n α	n α
1	$\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}$		$\frac{\alpha}{2(1 + \alpha)}$	$\frac{3\alpha}{2(1 + \alpha)}$
P	$\frac{(1 - \alpha)P}{(1 + \alpha)}$		$\frac{\alpha P}{2(1 + \alpha)}$	$\frac{3\alpha P}{2(1 + \alpha)}$
				الضغط الجزئية

$$K_{\text{eq}} \frac{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}{a_{\text{NH}_3}^2} = \frac{\alpha P}{2(1 + \alpha)} \cdot \frac{27 \alpha^3 P^3}{8(1 + \alpha)^3} \cdot \frac{(1 + \alpha)^2}{(1 - \alpha^2)P^2}$$

$$= \frac{27}{16} \frac{\alpha^2 P^2}{(1 - \alpha^2)}$$

$$\Delta G^\circ = G_{\text{H}_2}^\circ + G_{\text{N}_2}^\circ - G_{\text{NH}_3}^\circ$$

$$= (0.0) + 3(0.0) - 2(-16.63) = +33.27 \text{ kJ}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{27}{16} \frac{\alpha^4 P^2}{(1 - \alpha^2)^2} = 1.5 \times 10^{-8}$$

$$\frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} = 0.94 \times 10^{-3}$$

ويستخدم هذا التعبير . لاجاد قيمة α^2

$$\alpha^2 = \frac{0.00094}{P + 0.00094}$$

وحيث أن $P = 1 \text{ atm}$ ، فإنه يمكننا اإمال الحد 0.00094 في المقام ونتتج

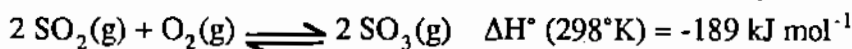
$$\alpha = 0.0307 \text{ قيمة}$$

والاجابة على هذا السؤال هو أن الامونيا يتفكك بنسبة 3.0% تقريبا عند درجة حرارة 298 ، وضغط 1 atm . وبالمقارنة بتفكك N_2O_4 في المثال (٩ - ١١) ، يلاحظ أن النسبة في هذا المثال اعلى ، وكذلك التغير في الطاقة الحرة ($16.64 \text{ kJ mol}^{-1}$) لتكوين NH_3 اكبر منها في حالة N_2O_4 .

الاتزان بين ثانى اكسيد الكبريت ، الاكسجين ، وثالثت اكسيد الكبريت (طريقة التلامس) .

تعتبر هذه العملية أساس الانتاج الصناعى لحمض الكبريتيك ، وهى تشتمل على تفاعل بين ثانى اكسيد الكبريت (على درجة عالية من النقاوة) مع الاكسجين ، فى وجود اكسيد الفاناديوم كعامل حافظ عند درجة حرارة 450°C (723°K) .

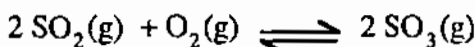
وعند هذه الظروف ، وباستخدام نسبة مولارية من SO_2 / O_2 تساوى 1 : 1 فإن حوالى 98% من ثانى اكسيد الكبريت سوف يتحول إلى ثالث اكسيد الكبريت ، وذلك فى وجود ضغط أعلى قليلا من الضغط الجوى .



ويبرد خليط التفاعل ، ثم يذاب ثالث اكسيد الكبريت الناتج فى حمض كبريتيك تركيزه 98% لكى نحصل إما على حمض كبريتيك تركيزه 100% ، أو الاوليوم (oleum) $H_2S_2O_7$.

وكما فى طريقة هابر ، فإنه يلاحظ حدوث نقص فى عدد المولات كلما سرى التفاعل من اليسار نحو اليمين ، وبذلك فإن زيادة الضغط سوف ينتج عنها نسبة أكبر من منتج ثالث اكسيد الكبريت . وعمليا ، ينتج منتج معقول من ثالث اكسيد الكبريت عند ضغط أعلى قليلا من الضغط الجوى (وهو الضغط اللازم لدفع المواد المتفاعلة خلال غرفة عامل الحفز) .
وحيث أن التفاعل طارد للحرارة ، فإن منتج ثالث اكسيد الكبريت سوف يقل بارتفاع درجة الحرارة . ودرجة الحرارة المطبقة فعلا حوالى 723°K .

مثال (١٤) تفاعل اكسدة ثانى اكسيد الكبريت عبارة عن عملية انعكاسية



احسب قيمة ثابت الاتزان K_p عند درجة حرارة 1000°K ، وذلك من معرفة قيم

الضغوط الجزئية للمواد المشتركة في التفاعل عند الاتزان ،

الضغوط الجزئية / atm .

$$P_{SO_2} = 0.273 \quad ; \quad P_{O_2} = 0.402 \quad ; \quad P_{SO_3} = 0.325$$

وإذا كان الخليط المتزن أعلاه ، قد أمكن الحصول عليه عندما بدأ التفاعل باستخدام خليط من ثاني أكسيد الكبريت ، والأكسجين في وعاء ملحوم عند $1000^\circ K$ ، احسب الضغوط الجزئية الابتدائية لهذين الغازين .

الحل : معادلة ثابت الاتزان باستخدام الضغط هي

$$K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{(0.325)^2}{(0.273)^2 \cdot (0.402)} = 3.53 \text{ atm}^{-1}$$

وفي بداية التفاعل لم يكن SO_3 موجودا ، بينما عند الاتزان أصبح هذا الغاز موجودا بضغط = 0.325 atm . ويجب أن ينتج هذا الغاز نتيجة لاختفاء ضغط قدره 0.325 atm من SO_2 ، وضغط قدره 0.1625 atm من O_2 . وبذلك فإن قيم الضغوط الجزئية الابتدائية لغاز $SO_2 = 0.598 \text{ atm} = (0.273 + 0.325)$ ولغاز $O_2 = 0.565 \text{ atm} = (0.402 + 0.1625)$

العوامل التي تؤثر على موضع الاتزان ، ثابت الاتزان ، ومعدل

الوصول إلى حالة الاتزان .

رأينا أنه هناك ثلاثة عوامل ذات أهمية عند دراسة الاتزان الكيميائي ، وهي .

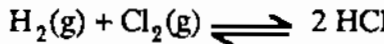
١ - موضع الاتزان ٢ - قيمة ثابت الاتزان ٣ - معدل الوصول إلى حالة

الاتزان .

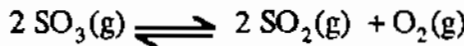
النظام المتزن هو نظام ساكن على المستوى المرئي ، ولكنه نظام ديناميكي على المستوى غير المرئي ، وإن الوصول إلى حالة الاتزان لا يعني توقف التغير في الاتجاهين الطردى ، أو المضاد ، ولكن حدوثهما مستمر في كلا الاتجاهين بنفس المعدل . وفي التفاعلات الانعكاسية عندما يتساوى معدلا التفاعلين الطردى ، والمضاد ، وتثبت تركيزات المواد المتضمنة في التفاعل ، فإن الاتزان يظل قائما طالما كانت جميع المواد المتفاعلة ، والنتيجة موجودة في وسط التفاعل (لم يحدث تصاعد لغاز مثلا ، أو تكون راسب)

ومادامت ظروف التفاعل مثل درجة الحرارة أو الضغط ثابتين .

ومن المعلوم أن ثابت الاتزان هو عبارة عن خارج قسمة تركيزات نواتج التفاعل على تركيزات المواد المتفاعلة ، وتعنى القيم الكبيرة لثابت الاتزان أن التفاعل يستمر الى قرب نهايته، حيث أن تركيز النواتج (فى البسط) كبير جدا . أو بعبارة أخرى فإن التفاعل فى الاتجاه الطردى هو السائد ، ففى تفاعل غاز الكلور مع غاز الهيدروجين عند 25 °م وجد أن

$$K_c = 4.4 \times 10^{32}$$


أما فى حالة القيم الصغيرة لثابت الاتزان (خصوصا عندما تكون أقل من الواحد الصحيح) فإن ذلك يعنى أن تركيز نواتج التفاعل (فى البسط) أقل من تركيز المواد المتفاعلة (فى المقام) ، دلالة على أن التفاعل لا يسرى بشكل جيد نحو تكوين النواتج ، وأن التفاعل المضاد يكون هو السائد ، كما هو الحال فى تفاعل انحلال SO_3 إلى SO_2 عند 1000°K .



حيث قيمة K_c لهذا التفاعل 1.2×10^{-4}

ويمكن تلخيص تأثير تغيير ظروف التفاعل على تفاعل فى حالة اتزان عن طريق مبدأ لوشاتليه الذى ينص على ما يلى :

« إذا حدث تغير فى أحد العوامل المؤثرة على نظام فى حالة اتزان ، مثل التركيز ، الضغط ودرجة الحرارة ، فإن النظام سوف ينشط (ويזاح الاتزان) فى الاتجاه الذى يقلل فيه أو يلغى تأثير هذا التغير .



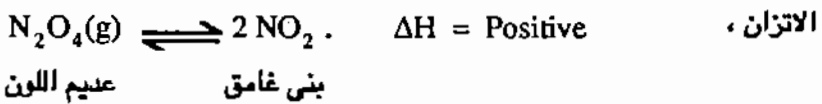
نجد أن زيادة الضغط سوف تؤدي إلى إزاحة الاتزان نحو اليمين ، حيث أن ذلك سوف يؤدي إلى تقليل الحجم ، وبالتالي الى انقاص الضغط المؤثر ، والواقع على النظام .

ومن ناحية أخرى ، إذا حقن النظام بزيادة من النيتروجين ، فإنه لكي يبقى الضغط الواقع على النظام بون تغيير ، سوف تنتج زيادة فى كمية الامونيا الناتجة . أى أن النظام سوف يضاد التغيير الذى حدث عليه (وهو زيادة النيتروجين) الى مدى معين ، وذلك بحدوث زيادة فى الاتحاد مع الهيدروجين لتكوين كمية أكبر من الامونيا .

كما أن مبدأ لوشاتيليه يسمح بالتنبؤ وصفيًا بالاتجاه الذي سوف يزاح نحوه الاتزان عندما تتغير درجة حرارة النظام عند الاتزان .

فبالنسبة للتفاعلات الطاردة للحرارة ، نجد أن الزيادة في درجة الحرارة (كمؤثر خارجي) سوف تزيج الاتزان في الاتجاه الذي تمتص فيه حرارة ، أي في الاتجاه المضاد ، وتقل قيمة ثابت الاتزان .

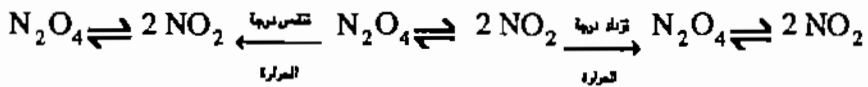
وبالعكس بالنسبة لتفاعل ماص للحرارة ، حيث تزداد قيمة ثابت الاتزان برفع درجة حرارة التفاعل . فبالنسبة لاتزان N_2O_4 / NO_2 وهو تفاعل ماص للحرارة ، نلاحظ من معادلة



أن رفع درجة حرارة التفاعل سوف يزيج الاتزان من اليسار إلى اليمين ، وتزداد قيمة ثابت الاتزان بتوالي زيادة درجة حرارة التفاعل من $0.0^\circ C$ الى درجة حرارة الغرفة ، ثم إلى $100^\circ C$. وتعتبر الارقام I ، II ، III عن الحالات الثلاث التي يمكن أن يوجد فيها لورق التفاعل المغلق .

III . I II

في ماء مغلي ($100^\circ C$) . عند درجة حرارة الغرفة . في خليط الثلج والماء ($0.0^\circ C$)



تزداد قتامة خليط التفاعل	يحتوى وعاء التفاعل على	تزداد قيمة ثابت الاتزان .
نظرا لتكون زيادة من NO_2	خليط متزن عند درجة	حرارة الغرفة .
وتزداد قيمة ثابت الاتزان .	حرارة الغرفة .	الاتزان .

ويجب أن يؤخذ بعين الاعتبار بالنسبة لتفاعل طارد للحرارة ، عما إذا كان خفض درجة حرارة التفاعل التي ينتج عنها زيادة في قيمة ثابت الاتزان ، سوف تكون مفيدة اقتصاديا . إذ أنه ذكر سابقا في حالة تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين لتكوين غاز الأمونيا ، أن التفاعل سوف يكون بطيئا إذا أجرى عند درجة حرارة منخفضة ، ويستغرق زمنا طويلا للوصول إلى حالة الاتزان . وحيث أن غازي الهيدروجين والنيتروجين لا يتفاعلا عند درجات حرارة منخفضة ، فإنه لابد من رفع درجة الحرارة لتنشيط جزيئات كل من

الغازين ، وتزداد بذلك الصدمات بينها ، بحيث تكون الجزيئات المتصادمة ذات السرعات العالية هي فقط التي تتفاعل ، حيث تمكنها طاقتها الحركية العالية من كسر الروابط بين الجزيئات ، فيحدث التفاعل الكيميائي ، وبالتالي تزداد سرعة التفاعل الطردى في هذه الحالة (تكوين الامونيا).

وبعبارة أخرى لابد للجزيء أن يكون لديه حد أدنى من الطاقة الحركية لكي يحدث تفاعل عند الاصطدام ، ويعرف ذلك بالحد الأدنى لطاقة التنشيط .

وكما سبق ، فإنه لابد من التوصل إلى درجة الحرارة المناسبة ، والضغط المناسب لكل تفاعل للحصول على نسبة معقولة من المنتج في الزمن الملائم ، بأقل التكاليف الممكنة .

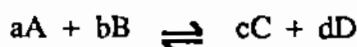
أما العامل الثالث وهو معدل الوصول إلى حالة الاتزان ، فإن ذلك يتصل بدراسة كيناتيكية التفاعل . إذ تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة معدل الوصول إلى حالة الاتزان ، ولكنها سوف تؤثر على قيمة ثابت الاتزان في الناحية المضادة بالنسبة لتفاعل طارد للحرارة . ولابد للجزيئات المتفاعلة ان تمتلك حد أدنى من الطاقة لكي يحدث تفاعل عند الاصطدام ، ويعرف هذا الحد الأدنى للطاقة اللازمة « بطاقة التنشيط » . وتعرف الجزيئات ذات الطاقة الحركية المساوية لطاقة التنشيط ، أو تفوقها بالجزيئات المنشطة ، وإن زيادة درجة الحرارة تزيد نسبة الجزيئات المنشطة ، وبالتالي يزداد معدل التفاعل . كما أنه يمكن اسراع بعض التفاعلات البطيئة باستعمال مواد تزيد من معدلها دون الحاجة إلى زيادة درجة الحرارة (مما يستهلك طاقة مكلفة) وتعرف هذه المواد بالعوامل الحفازة .

والعوامل الحفازة تزيد معدل الوصول إلى حالة الاتزان ، وذلك بإسراع كل من التفاعل الطردى والتفاعل المضاد بنفس المدى ، ولكن ليس له تأثير على ثابت الاتزان ، أو على موضع الاتزان . وتكون طاقة التنشيط اللازمة للمواد المتفاعلة في وجود العامل الحافز ، أقل من طاقة التنشيط اللازمة لها في غيابها . ويسير التفاعل في وجود العامل الحفاز في مسار أقل طاقة ، حيث يرتبط العامل الحافز بالمواد المتفاعلة ، ثم تنفصل عنه متحولة إلى نواتج ، ودون أن يتغير العامل الحافز .

ومن الجدير بالذكر أن العامل الحافز لا يبدأ التفاعل الكيميائي ، ولكنه يزيد من سرعته فقط ، كما أن طاقتي الجزيئات المتفاعلة ، والنااتجة من التفاعل لا تتغيران .

والجدول التالي يوضح تأثير العوامل المختلفة على نظام في حالة اتزان على ضوء المناقشات السابقة :

تأثير التغيرات في ظروف التفاعل على الاتزان :



ملاحظات	ماذا يحدث لثابت الاتزان	اتجاه حدوث الازاحة للاتزان	التغيرات الواقعة على النظام المتزن
—	لا يتغير	نحو اليمين .	١ - زيادة تركيز المادة A ، أو تركيز المادة B .
—	لا يتغير	نحو اليسار .	٢ - زيادة تركيز المادة C ، أو تركيز المادة D .
تأثير بسيط جداً على التفاعلات التي تحدث في محلول سائل .	لا يتغير	نحو اليمين إذا كان $(c + d) < (a + b)$	٣ - زيادة الضغط .
يحدث الوصول الى حالة الاتزان بسرعة .	تقل قيمته .	نحو اليسار إذا كان التفاعل طارداً للحرارة .	٤ - زيادة درجة الحرارة .
يحدث الوصول الى حالة الاتزان بسرعة .	تزداد قيمة ثابت الاتزان . لا يتغير .	نحو اليمين إذا كان التفاعل ماصاً للحرارة . لا يتغير .	٥ - إضافة عامل حافز .

تطبيقات مبدأ لو شاتليه على الاتزان الفيزيائى .

١ - **تأثير الضغط على الدوبانية :** اذا اتزن محلول غاز فى سائل ، مع الغاز نفسه الموجود فوقه فى اسطوانة عليها مكبس ، ثم أثرتنا بضغط على المحلول ، والغاز المتزن معه ، فإننا نلاحظ حدوث نقص فى حجم الغاز . أى أنه لكى لا يتغير ضغط الغاز نتيجة لتحريك المكبس الى أسفل ، فإن نوبانية الغاز تزداد فى المحلول . والعكس صحيح ، أى أنه إذا حركنا المكبس إلى أعلى . فإن حجم الغاز سوف يزداد . ولكى لا يقل ضغط الغاز ، فإن نوبانية الغاز سوف تقل فى المحلول .

وبالمثل بالنسبة لنوبانية مواد صلبة فى مذيب . فإذا كانت النوبانية مصحوبة بنقص فى الحجم ، فإن النوبانية تزداد بزيادة الضغط المؤثر على النظام . أما إذا كانت النوبانية مصحوبة بزيادة فى الحجم ، فإن النوبانية سوف تقل بزيادة الضغط .

٢ - **تأثير الحرارة على الدوبانية :** عملية نوبان نترات البوتاسيوم فى الماء ماصة للحرارة ، وبذلك فإنه إذا تعرض محلول مركز من نترات البوتاسيوم فى حالة اتزان مع المادة الصلبة ، للتسخين ، فإن التغير الذى سوف يحدث للنظام لكى يقلل من تأثير الحرارة المضافة اليه ، هو زيادة نوبانية نترات البوتاسيوم . وبعبارة أخرى يزداد نوبان جميع المواد التى يصحب نوبانها امتصاص حرارة ، برفع درجة الحرارة .

أما المواد التى يصحب نوبانها انبعاث حرارة مثل الصودا الكاوية ، وأسيات الكالسيوم ، وهيدروكسيد الكالسيوم ، فإن نوبانيتها تزداد عند خفض درجة الحرارة .

٣ - **تأثير الضغط على درجة انصهار الثلج :** تقل درجة انصهار الثلج عند ضغوط عالية . والجدير بالذكر أن تحول الماء إلى ثلج يصحبه زيادة فى الحجم . $18 \text{ ml} = \text{حجم } 1.0 \text{ mole } \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ، وعندما يتحول إلى ثلج يصبح حجمه 19.26 ml . فإذا وضع خليط من الثلج ، والماء عند 0°C ، وضغط 1 atm فى اسطوانة بها مكبس محكم ، بحيث يزداد الضغط على الخليط ، فإن الحجم سوف ينقص نتيجة لانصهار الثلج . أو بعبارة أخرى ، فإنه عند درجة الحرارة الثابتة (صفر م) سوف يحاول النظام التقليل من تأثير الضغط الواقع عليه طبقاً لمبدأ لوشايليه . ولكى يتكون ثلج لا بد أن تكون درجة الحرارة أدنى من الصفر . أى أن درجة انصهار الثلج تقل بزيادة الضغط الواقع عليه .

تفكك خامس كلوريد الفسفور في اناء مقفل .

نعتبر لدينا اناء مقفل به n مول من PCl_5 ، وحجمه V ، ودرجة تفككه هي α

PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	+	Cl_2	ومعادلة تفككه هي
n		0.0		0.0	البدايه / مول
$n(1 - \alpha)$		$n\alpha$		$n\alpha$	الاتزان / مول
$\frac{n(1 - \alpha)}{V}$		$\frac{n\alpha}{V}$		$\frac{n\alpha}{V}$	الاتزان / مول . لتر ^{-١}

وبتطبيق قانون الاتزان باستخدام التركيز :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

ويلاحظ أن الحجم (V) يظهر في مقام معادلة الاتزان . ولكي يمكن الابقاء على قيمة

" K_c " بون تغير عند درجة حرارة ثابتة ، فإن الزيادة في قيمة (V) سوف تؤدي الى زيادة

$$\text{قيمة } \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \text{ (أى درجة التفكك) وبالتالي زيادة تحلل } \text{PCl}_5 .$$

وعند انقاص الحجم (V) بزيادة الضغط . فإنه لكي تبقى قيمة " K_c " ثابتة ، عند

درجة حرارة التفاعل ، لابد أن تقل قيمة α ، أو بعبارة أخرى ، سوف ينتج عن زيادة

الضغط ، نقص في تفكك PCl_5 . ويمكن التأكد من ذلك عند حساب قيمة ثابت الاتزان

باستخدام الضغط

تأثير الضغط على اتزان تفكك PCl_5 .

العدد الكلى للمولات الموجودة في خليط التفاعل ، عند الاتزان والذي يرمز له

بالرمز n_{eq} يساوى :

$$n_{\text{eq}} = (n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$$

والضغط الجزئى لكل مكونة = الضغط الكلى P . $\frac{\text{عدد مولات المكونة}}{\text{عدد المولات الكلية}}$ (طبقا لقانون

دالتون للضغوط الجزئية)

\therefore الضغط الجزئى لخامس كلوريد الفسفور عند الاتزان =

$$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} \cdot P$$

والضغط الجزئى لثالث كلوريد الفسفور عند الاتزان = $\frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P$

والضغط الجزئى لغاز الكلور عند الاتزان = $\frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P$

وبتطبيق قانون الاتزان الكيميائى باستخدام الضغط لايجاد قيمة K_p

$$\therefore K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) P \cdot \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) P}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right) P} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P$$

ونستنتج من وجود P فى بسط العلاقة هذه ، أن زيادة الضغط الكلى ، سوف تؤدي إلى نقص درجة التفكك (α) وذلك لكى تبقى قيمة K_p ثابتة عند درجة حرارة التفاعل . ويتفق ذلك مع مبدأ لوشاتلييه .

تأثير إضافة غاز خامل (لا يشترك فى التفاعل) على الاتزان ،

يعتمد هذا التأثير على نوع التفاعل :

(i) فى التفاعلات التى يكون فيها $\Delta n = 0.0$

سوف تؤدي إضافة غاز خامل ببساطة الى زيادة الضغط الكلى للنظام ، بدون تغيير الضغوط الجزئية للمواد الداخلة أو الناتجة من التفاعل . ولقد رأينا فى التفاعلات التى لا يصحبها تغير فى عدد الجزيئات أنها لا تتأثر بالتغير فى الضغط . ولذلك فإن إضافة غاز

خامل إلى مثل هذا النوع من التفاعلات لا يؤثر على مدى التفاعل عند الاتزان .
 أما بالنسبة للتفاعلات التي يكون فيها $\Delta n \neq 0.0$ ، فإن إضافة غاز خامل تؤثر
 على مدى التفاعل عند الاتزان ، بشرط أن يؤدي الغاز الخامل المضاف إلى انقاص
 الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة ، والنتيجة من التفاعل عن الضغط الكلى عند الاتزان .

ولننظر تأثير ذلك على تفاعل تفكك خامس كلوريد الفسفور



وتعبير ثابت الاتزان باستخدام الضغط هو

$$K_p = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

وتعبير ثابت الاتزان باستخدام التركيز هو

$$K_c = \frac{n \alpha^2}{(1 - \alpha) V}$$

وسوف ندرس الحالتين :

(i) إذا أضيف الغاز الخامل عند حجم ثابت ، فإن حدود التركيز المشتركة في تعبير
 ثابت الاتزان سوف لا تتغير . وحيث أن تركيز الغاز الخامل لا يشترك في تعبير ثابت الاتزان
 فإن الاتزان يبقى دون تغيير .

(ii) إذا أضيف الغاز الخامل عند ضغط ثابت ، فإن حجم النظام (V) سوف يزداد
 . ويؤدي ذلك إلى تخفيف تركيزات المواد المتفاعلة ، والنتيجة من التفاعل . ومن تعبير ثابت
 الاتزان باستخدام التركيز (K_c) ، نجد أنه عند زيادة قيمة (V) ، فإن α يجب أن تزداد
 لتبقى على K_c ثابتة . ويعنى ذلك حدوث تفكك لزيادة من خامس كلوريد الفسفور ، أو بعبارة
 أخرى يسرى التفاعل في صالح منتج التفاعل .

ويمكننا القول بصفة عامة ، أنه بالنسبة للتفاعلات التي يكون فيها عدد جزيئات
 المواد الناتجة أكبر من عدد جزيئات المواد المتفاعلة ($n_2 > n_1$) ، فإن إضافة غاز خامل
 عند ضغط ثابت يكون في صالح تكوين المنتج .

مثال (١٥) احسب K_p للتفاعل المتزن التالي عند ضغط كلى يساوى واحد جو ،

عندما تكون درجة تفكك المادة (A) = 0.25 ، ثم احسب درجة التفكك عندما يضاف غاز
خامل ضغطه الجزئي = 0.5 جو ، عند ضغط كلي الخليط قدره واحد جو عند الاتزان .

الحل .

$A \rightleftharpoons B + C$	
1 0.0 0.0	عدد المولات عند البداية
0.75 0.25 0.25	عدد المولات عند الاتزان

الضغط الجزئي عند الاتزان = 0.25 + 0.25 + 0.75 = 1.25 جو

$$P \frac{P}{P} = P \frac{0.75}{1.25} = \text{الضغط الجزئي للمادة (A) أي } P_A \text{ عند الاتزان}$$

$$P \frac{1}{5} = P \frac{0.25}{1.25} = \text{الضغط الجزئي للمادة (B) أي } P_B \text{ عند الاتزان}$$

$$P \frac{1}{5} = P \frac{0.25}{1.25} = \text{الضغط الجزئي للمادة (C) أي } P_C \text{ عند الاتزان}$$

ويعتبر قانون الاتزان باستخدام الضغط

$$K_p = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A} = \frac{\frac{1}{5} P \cdot \frac{1}{5} P}{\frac{3}{5} P} = \frac{1}{15} P$$

وحيث أن $P = 1$ جو

$$\therefore K_p = \frac{1}{15}$$

ثانياً : نعتبر أن درجة التفكك عند الاتزان هي α

وحيث أن الضغط الجزئي للغاز الخامل = 0.5 جو ، فإن مجموع الضغوط الجزئية

للغازات المتفاعلة ، والناتجة من التفاعل = 0.5 جو أيضاً (ليصبح المجموع واحد جو) .

والمجموع الكلي لمولات المواد المتفاعلة ، والناتجة من التفاعل = $(1 + \alpha)$

$$\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \right) \frac{1}{2} = P_A \quad \text{الضغط الجزئي للمادة (A) أي}$$

$$\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \frac{1}{2} = P_B \quad \text{الضغط الجزئي للمادة (B) أي}$$

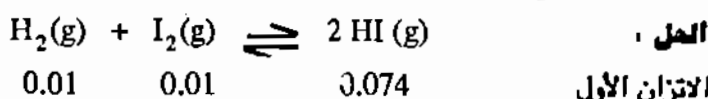
$$\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \frac{1}{2} = P_C \quad \text{والضغط الجزئي للمادة (C) أي}$$

$$\therefore K_p = \frac{\left[\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \frac{1}{2} \right]^2}{\frac{1 - \alpha}{2(1 + \alpha)}} = \frac{\frac{\alpha^2}{4(1 + \alpha)^2}}{\frac{1 - \alpha}{2(1 + \alpha)}} = \frac{\alpha^2}{2(1 + \alpha)(1 - \alpha)} = \frac{1}{15}$$

ومنها نجد أن $\alpha = 0.343$

ويتضح من هذا المثال أنه بالنسبة للتفاعل الذي يصحبه زيادة في عدد الجزيئات ، وعند ضغط ثابت ، تزداد درجة التفكك من 0.25 إلى 0.343 في وجود غاز خامل ، ويساعد مبدأ لوشاتلييه على التنبؤ حسابيا بكيفية ازاحة موضع الاتزان نتيجة تركيز أحد المواد المتضمنة في التفاعل عند الاتزان .

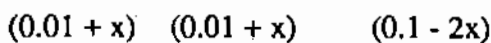
مثال (٩٦) عند 425°C كانت قيمة $K_{eq} = 54.7$ لتفاعل تكوين HI من H_2 ، I_2 عند التركيزات (مول / لتر) الموضحة اسفل كل مادة في معادلة التفاعل ، ثم اضيف HI الى الخليط المتزن ، بحيث أصبح تركيزه 0.1 mol l^{-1} - احسب تركيزات جميع المواد المتضمنة في معادلة التفاعل في حالة الاتزان الجديدة .



الاتزان الأول

عند زيادة تركيز HI إلى 0.1 mol l^{-1} سوف يتفكك منه $2x$ مول / لتر ليُعطى x مول / لتر من H_2 ، x مول / لتر من I_2 .

الاتزان الثاني

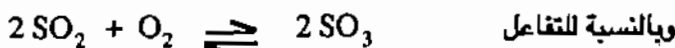


$$54.7 = \frac{(0.10 - 2x)^2}{(0.01 + x)^2} = 54.7 \quad ; \quad \frac{(0.10 + 2x)}{(0.01 + x)} = 7.4$$

$$\therefore x = 0.0028$$

$$[H_2] = [I_2] = 0.01 + 0.0028 = 0.013 \text{ mol/l}^{-1}$$

$$[HI] = 0.01 - 0.0028 = 0.094 \text{ mol/l}^{-1}$$



يتكون جزيئان SO_3 من تفاعل ثلاث جزيئات ($O_2 + 2 SO_2$) في الاتجاه الطردى، ويكون الضغط الناتج من الجزيئين SO_3 أقل من الضغط الناشئ عن الجزيئات الثلاث المتفاعلة. ولذلك، فإنه طبقاً لمبدأ لوشاتليه، سوف يزاح الاتزان ناحية اليمين عند زيادة الضغط الواقع على النظام المتزن. ولكنه يزاح ناحية اليسار إذا انقص الضغط الواقع عليه.

كما يتنبأ مبدأ لوشاتليه بتأثير درجات الحرارة على ثابت الاتزان. إذ أن درجة حرارة نظام سوف تزداد عند إضافة حرارة إليه. ولكن الوطأة الناتجة عن زيادة درجة الحرارة، يمكن التخلص منها إذا كانت ظروف الاتزان سوف تزاح نحو الاتجاه الذي يمتص فيه حرارة. فإذا كان التفاعل ماصاً للحرارة، فإن ثابت الاتزان سوف يزداد بزيادة درجة الحرارة، أما إذا كان طارداً للحرارة فإن ثابت الاتزان سوف ينقص. وحيث أن عملية تفكك SO_3 ماصة جداً للحرارة، فإن التفكك سوف يتدعم بشدة عند درجات الحرارة العالية. وهذا يوضح زيادة K_{eq} نتيجة لتفكك SO_3 بالحرارة، بمقدار 27 مرة عند فرق درجات حرارة قدره 1000 K. وفي الحالات التي تكون فيها $\Delta n = 0$ ، لا ينتج عن تغير الضغط الخارجى أى تأثير على حالة الاتزان

وبالنسبة للأنظمة التي تشتمل فقط على سوائل، وأجسام صلبة، يكون تأثير الضغط على وضع الاتزان بسيطاً لدرجة يمكن إهماله. ولكن عندما يتكون ماء سائل من بخار الماء، يكون للضغط تأثير كبير على حالة الاتزان.

مثال (٩٧) إذا أنقص ضغط نظام متزن لتحلل PCl_5 إلى النصف (أى

تضاعف الحجم، احسب تركيز كل مادة (مول / لتر)، علماً بأن تركيز كل منها عند

الاتزان الأول موضع أسفل كل مادة في معادلة التفاعل .

الحل : عند إنقاص الضغط بعد الاتزان الأول ، سوف ينقص تركيز كل مادة الى النصف ، كما توضح معادلة التفاعل أنه لا بد أن تتفكك كمية جديدة من PCl_5 قدرها x مول / لتر لتعطي x مول لتر اضافي من كل من Cl_2 ، PCl_3 .



1 0.204 0.204 الاتزان الأول

(0.5 - x) (0.102 + x) (0.102 + x) الاتزان الجديد

يستفاد من الاتزان الأول في تعيين K_{eq}

$$K_{\text{eq}} = \frac{(0.204)^2}{1} = 4.16 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

وليجاد قيمة x يستخدم ثابت الاتزان في معادلة الاتزان الجديد

$$4.16 \times 10^{-2} = \frac{(0.102 + x)^2}{(0.5 - x)}$$

$$x^2 + 0.256 x - 0.104 = 0.0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

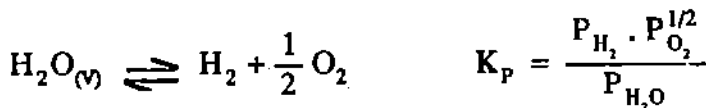
ويتطبيق العلاقة

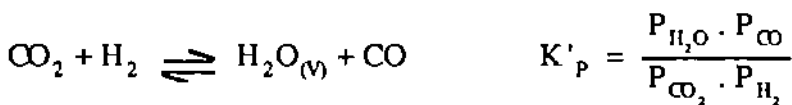
$$\therefore x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \therefore x = 0.0365$$

$$\therefore [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0.130 \text{ mol l}^{-1} , [\text{PCl}_5] = 0.464 \text{ mol l}^{-1}$$

الجمع بين الاتزانات

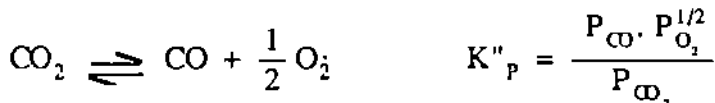
من الممكن أحيانا حساب ثابت الاتزان بالنسبة لتفاعل ما ، وذلك من معرفة قيم ثوابت الاتزان لتفاعلات أخرى ، تشترك معها في بعض المواد المتفاعلة ، أو الناتجة من التفاعل . ولننظر مثلا اتزانى تفاعلى تفكك الماء ، وتفاعل تكوين غاز الماء





ويمكن من معرفة قيمتي K'_p , K_p لهذين التفاعلين ، حساب قيمة ثابت الاتزان

للتفاعل التالي



والذي لا يمكن قياسه بطريقة مباشرة ، بالدقة المطلوبة . والشرط الوحيد هو أن درجة

الحرارة التي يقاس عندها ثوابت الاتزان ، يجب أن تكون ثابتة .

الاتزان غير المتجانس

تشتمل الانظمة غير المتجانسة المتزنة على صنفين ، أو اكثر ، أحدهما صلب ، أو سائل . ويعتمد تطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان غير المتجانس ، على حقيقة أن فعالية الصلب النقي ، أو السائل تساوى الوحدة . وأن الضغط البخارى للمادة الصلبة يكون صغيرا جدا لدرجة يمكن إهماله ، إذا ما قورن بضغط الغاز المتزن معه وذلك حتى درجات حرارة عالية .

(١) اتزان حديد - اكسيد حديديك - بخار ماء : إذا أمر بخار الماء على

حديد مسخن لدرجة الاحمرار ، فإنه يتحول إلى هيدروجين .

وعند امرار الهيدروجين فوق اكسيد الحديد الساخن ، فإن الاخير يختزل الى

حديد . واذا وضعت كمية من الماء فى وعاء حديدي ملحوم ، ثم سخن ، فإن بعض البخار

يتحول الى هيدروجين وتنشأ حالة اتزان :



ويعبر عن تركيزات المواد المتفاعلة ، والنااتجة من التفاعل فى معادلة ثابت الاتزان

بالعلاقة التالية :

$$K_c = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{Fe}]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}$$

وقد تبين من التجارب العملية ، أنه عند حرارة ثابتة ، توجد قيمة ثابتة لنسبة تركيز بخار الماء الى الهيدروجين ، ويؤدي ذلك إلى الاقتراح بأنه في مثل هذا الاتزان غير المتجانس ، يكون الصلب المتفاعل (الحديد في هذا المثال) ، أو الناتج من التفاعل (اكسيد الحديد في هذا المثال) ، يكون ثابتا ، ويعبر حينئذ عن الاتزان بالعلاقة التالية :

$$K'_c = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4} \quad , \text{ or } \quad K''_c = \frac{[H_2]}{[H_2O]}$$

ويوضح ذلك نتائج التجارب العملية ، وامكن بذلك التعبير عن معادلة ثابت الاتزان غير المتجانس .

(ب) التفكك الحرارى لكربونات الكالسيوم :

يعتبر التفكك الحرارى لكربونات الكالسيوم مثالا لاتزان صلب - غاز . فعندما تسخن كربونات الكالسيوم فى اناء مغلق لمدة معينة من الزمن ، سوف ينشأ الاتزان التالى :



ويمكن التعبير عن ثابت اتزان هذا التفاعل باستخدام التركيز كما يلي

$$K_c = \frac{[CaO]_{eq} \cdot [CO_2]_{eq}}{[CaCO_3]_{eq}}$$

ومن الجدير بالذكر أن تركيزى كل من اكسيد الكالسيوم ، وكربونات الكالسيوم ، ثابت (لأنه إذا تغيرت كتلة أى منهما ، سوف يتغير حجمه تبعا لذلك) . ولذلك فإن التركيزات $[CaCO_3]_{eq}$ ، $[CaO]_{eq}$ يمكن أن يتضمنها ثابت اتزان جديد باستخدام الضغط

$$K_p = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}}$$

حيث يمكن اعتبار المقدار $\frac{P_{CaO}}{P_{CaCO_3}}$ ثابتا ويساوى الوحدة ، نظرا لأن الضغط

البخارى لكل من كربونات الكالسيوم ، واكسيد الكالسيوم ، ضئيل جدا ، إذا ما قورن بالضغط الجزئى لثانى اكسيد الكربون الناتج وبذلك يكون :

$$K_p = P_{CO_2}$$

والضغط الجزئى لكريونات الكالسيوم له قيمة محددة عند درجة حرارة ثابتة ، ويعرف بضغط التفكك لكريونات الكالسيوم (dissociation pressure) .

إذا سخنت كربونات الكالسيوم فتح وعاء مغلق ، وقسنا ضغط تفككها عند درجة حرارة ثابتة ، فإن هذا الضغط سوف لا يعتمد على كمية كربونات الكالسيوم .

وإذا أضيفت زيادة من كربونات الكالسيوم و / أو أكسيد الكالسيوم الى الخليط المتزن ، فإنه سوف لا يكون لاي منهما تأثير على قيمة ثابت التفكك .

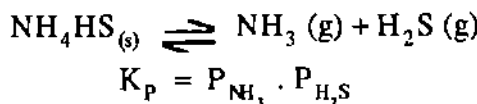
وإذا حقن النظام بضغط اكبر من ثانى اكسيد الكربون ، فإن هذه الزيادة من ثانى اكسيد الكربون سوف تتحد مع بعض من اكسيد الكالسيوم ، لكى تعيد تكوين كربونات الكالسيوم ، حتى يسترجع ضغط التفكك الابتدائى لثانى اكسيد الكربون ، أما إذا سخنت كربونات الكالسيوم فى الهواء ، فإن ثانى اكسيد الكربون المتكون سوف يزاح من وسط التفاعل ، ولا ينشأ اتزان ، وبالتالي يتحلل كربونات الكالسيوم تحللا تاما إلى اكسيد الكالسيوم .

وعملية تفكك كربونات الكالسيوم ماصة للحرارة ، وبذلك فإن قيمة K_p (ووحدها هي الجوى) سوف تزداد بزيادة درجة الحرارة .

اتزان تفكك كبريتيد الامونيوم الهيدروجينى

يمكن اجراء حسابات تشتمل على اتزان غير متجانسة بنفس الطريقة المتبعة فى حالة الاتزان المتجانس ، كما يوضحه المثال التالى :

مثال (١٨) : اذا كان ضغط الاتزان فى نظام (كان يحتوى فى بادى الامر على عينة صلبة من كبريتيد الامونيوم الهيدروجينى NH_4HS الصلب) عند $298^\circ K$ ، هو 0.66 atm. احسب قيمة ثابت الاتزان K_p ، باستخدام الضغوط الجزئية . وما هى قيمة الضغط الجزئى للأمونيا (النوشادر) ، إذا أضيف الى النظام كمية من هذا الغاز ضغطها 0.1 atm.



الحل .

الضغط النهائي 0.66 atm. عبارة عن 0.33 atm. من الأمونيا ، 0.33 atm. من كبريتيد الهيدروجين ، وبذلك يعوض في معادلة ثابت الاتزان كما يلي

$$K_p = (0.33) \cdot (0.33) = (0.33)^2 = 0.109 \text{ atm}^2$$

وتؤدي إضافة زيادة من الأمونيا الى تغيير ضغطي الغازين وإذا أصبح الضغط الجزئي لكبريتيد الهيدروجين حينئذ "y" atm ، فإن الضغط الجزئي للأمونيا سوف يصبح (y + 0.1) atm ، وباستخدام K_p التي حددت من قبل ، فإن

$$K_p = 0.109 = y (y + 0.1)$$

وبذلك فإن

$$y^2 + 0.1 y - 0.109 = 0.0$$

ويحل المعادلة التربيعية التي سبق استخدامها

$$\therefore y = \frac{-0.1 \pm \sqrt{(0.1)^2 - 4 \times 1 \times 0.109}}{2}$$

ينتج أن $y = 0.28$ أو $y = -0.38$ (وهذه قيمة غير مسموح

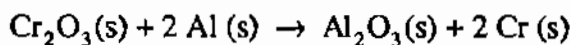
بها) .

ومرة ثانية نرى أن الاتزان يزاح نحو اليسار ،

بعض العوامل الأخرى المرتبطة بثوابت الاتزان .

من الممكن حساب قيم ثوابت الاتزان ، وذلك من قيم الطاقات الحرة القياسية للتكوين (والموضحة في جداول خاصه بذلك) وهي عبارة عن الشغل اللازم بذله على المركب لارجاعه ثانية الى العناصر المكونة له .

مثال (١٩) بالنسبة للتفاعل التالي



ΔG° (298 K) , kJ mol^{-1} تكوين 0.0 - 1582 0.0 - 1047

∴ $\Delta G^\circ (298 \text{ K})$, kJ mol^{-1} للتفاعل

$$= -1582 - (-1047) = -535 \text{ kJ mol}^{-1}$$

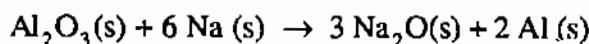
وتوضح هذه النتيجة من وجهة نظر الطاقة أن هذا التفاعل ممكن حدوثه حتى عند

298 K ، ولكن من وجهة النظر الكينماتيكية ، فإن هذا التفاعل يلزم اثارته بالتسخين .

مثال (٢٠)

حدد ما إذا كان من الممكن للصوديوم أن يختزل أكسيد الألومنيوم إلى الومنيوم عند

298 °K .



$\Delta G^\circ (298 \text{ K})$, kJ mol^{-1} تكون

$$-1582 \quad 0.0 \quad 3 \times (-377) \quad 0.0$$

∴ $\Delta G^\circ (298 \text{ K})$ kJ mol^{-1} للتفاعل

$$= -1131 + 1582 = +451 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ويتضح من هذه النتيجة أن هذا التفاعل لا يمكن أن يحدث تلقائياً حيث أن

$\Delta G^\circ (298)$ موجبة والمعادلة التي تربط ΔG° ، K_p ، بالنسبة لتفاعل في الحالة الغازية،

والتي يمكن استنباطها من مناقشات تيرموديناميكية ، يمكن كتابتها بدون برهان بالصورة

التالية

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

وحيث أن التغيرات في الطاقة الحرة ، تُعرف عند شرط. ضغط قياسي قدره 1 atm.

فإن قيم ثابت الاتزان المستنبطة لتفاعلات غازية من معطيات الطاقة الحرة القياسية هي بذلك

قيم K_p (وليس K_c) . وترتبط القيمة العددية الفعلية للمقدار K_p بضغط الاتزان

الجزيئية معبراً عنها بالجو (atm.) (وليس بوحدات أخرى للضغط مثل نيوتن / متر^٢

N/m^2) . ومن غير ريب ، فإنه يمكن التحويل من قيمة الضغط الفعلي K_p إلى وحدات

أخرى ولتكن Nm^{-2} ، ولكنها خطوة غير ضرورية .

ونعود حالياً إلى المناقشة الرئيسية في هذا الجزء ، ونوضح كيف يمكن حساب ثابت

الاتزان بالنسبة للاتزان $\text{N}_2\text{O}_4 / \text{NO}_2$

حساب K_p بالنسبة للاتزان عند 298 K



$$+ 98.3 \quad + 2 \times 51.8 \quad \Delta G^\circ (298 \text{ K}), \text{kJ mol}^{-1} \text{ تكوين}$$

وبذلك فإن قيمة ΔG° لهذا التفاعل هي

$$= 103.6 - (+ 98.3) = + 5.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{وبالتعويض في العلاقة}$$

$$\Delta G^\circ_{(298 \text{ K})} = + 5.3 = - \frac{8.314 \times 298}{1000} \ln K_p$$

$$\therefore \ln K_p = \frac{5.3 \times 1000}{8.314 \times 298}$$

($R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ونقسم الجانب الأيمن على 1000 للتحويل إلى kJ .

$$\therefore K_p = 0.118 \text{ atm at } 298 \text{ K}$$

تأثير درجة الحرارة على ثابت الاتزان ،

تغير K_p بتغير درجة الحرارة

من الممكن استنباط تعبير يوضح كيف تتغير K_p بتغير درجة الحرارة ، وذلك من

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{العلاقة } \Delta G^\circ = -RT \ln K_p \text{ والتعبير التالي}$$

وبذلك فإن

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

وأن

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

وإذا اعتبرنا أن ΔH° ، ΔS° ، لا يعتمدان على درجة الحرارة (ويعتبر ذلك تقريبا جيدا

بالنسبة لتغيرات بسيطة في درجة الحرارة ،) فإنه يمكن كتابة العلاقة التالية

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant} \quad (1)$$

وإذا أشرنا الى قيمتي K_p ، عند درجتى حرارة مختلفتين T_2 ، T_1 بالرمزين K_2 ، K_1

$$\ln K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \text{constant} \quad (2)$$

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \text{constant} \quad (3)$$

ويطرح المعادلة (3) من المعادلة (2) ، نحصل على

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

أو

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right] \quad (4)$$

وتساعد العلاقة (4) على حساب قيمة K_p عند درجة حرارة معينة ، إذا كانت قيمتها معلومة عند درجة حرارة أخرى .

ولنتظر أولاً ماذا تدلنا عليه المعادلة (4) بطريقة وصفية . نعتبر تفاعلاً ما صا للحرارة ، ترتفع فيه درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 وحيث أن ΔH° موجبة ، فإن الجانب الأيمن من

المعادلة (4) يكون موجبا ، وبذلك يكون $\left(\ln \frac{K_2}{K_1} \right)$ اكبر من الوحدة ، وتكون $K_2 > K_1$.

وبالعكس ، فإنه بالنسبة لتفاعل طارد للحرارة (حيث ΔH° سالبة) فإن الجانب الأيمن

من المعادلة (4) يكون سالبا ، وتكون $\left(\ln \frac{K_2}{K_1} \right)$ سالبة ، وتكون $K_2 < K_1$. وقد سبق

الوصول الى هذه الاستنتاجات من قبل باستخدام مبدأ لوشاتليه .

حساب K_p بالنسبة للاتزان $N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$ ، وذلك عند 289K ، ويمكن حساب قيمة التغير فى الانتالى القياسى بالنسبة لهذا التفاعل عند 298 K ، وذلك

يطرح الانتالبي القياسى لتكوين N_2O_4 من ضعف الانتالبي القياسى لتكوين NO_2 ، أى أن

$$2 \times (+ 33.9) - (+ 9.7) \quad \text{or} \quad 58.1 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (58100 \text{ J mol}^{-1})$$

وبالتعويض بهذه القيمة ، وكذلك قيمة $T_2 = 323$ ، وقيمة $T_1 = 298$ فى المعادلة (4) ،

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{58100 (323 - 298)}{8.314 \times 323 \times 298} = 1.815 \quad \text{نجد أن}$$

وباستخدام القيمة $K_1 = 0.118 \text{ atm}$ المحسوبة فى المثال السابق ، فإن قيمة K_p

عند 323 K هى

$$\begin{aligned} K_2 &= 6.141 \times K_1 = 6.141 \times 0.118 \\ &= 0.725 \text{ atm} . \end{aligned}$$

وتقترب تلك النتيجة من القيمة التى تم تحديدها عمليا (0.762 atm) فى مثال سابق .

حساب ثوابت الاتزان بالنسبة لتفاعلات فى محاليل

يمكن حساب قيم ثوابت الاتزان تلك بنفس طريقة حسابها فى حالة التفاعلات الغازية ، ولكن مع التعويض بالرمز K_c بدلا من K_p ، وذلك نظرا لأن الحالة القياسية تعرف عند شرط وحدة التركيز (1 mol/l) . وفى الحقيقة لابد من تطبيق بعض التصحيحات الأخرى ، ولكنها ليست موضوع دراستنا الحالية وبذلك ، فإن

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c$$

وإذا عرفت قيمة K_c عند درجة حرارة معينة ، فإنه يمكن استخدامها فى حساب قيمة

ثابت الاتزان عند درجة حرارة أخرى بتطبيق المعادلة (4) .

مثال (٢١) : إذا كانت قيمة $K_{eq}(700^\circ \text{C}) = 0.63$ ، $K_{eq}(1000^\circ \text{C}) = 1.66$ ،

بالنسبة للتفاعل



احسب (a) متوسط قيمة ΔH فى مدى درجات الحرارة المدروسة .

(b) قيمة K_{eq} عند 800°C .

الحل :

$$(a) \log 1.66 / 0.63 = \frac{\Delta H}{2.303 (1.99)} (1273 - 973) / (973)(1273)$$

$$0.421 = \frac{\Delta H}{4.58} (3 \times 10^{-2}) / 1.24 \times 10^6$$

$$\Delta H = 8.0 \times 10^3 \text{ cal}$$

$$(b) \log K_2 / 0.63 = \frac{8.0 \times 10^3}{2.303 (1.99)} (1073 - 973) / (973)(1073)$$

$$\log K_2 = (-0.201) = 0.167$$

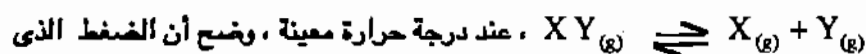
$$= -(-0.033) = 0.967 - 1$$

$$K_2 = 0.93$$

أسئلة وتمارين

١ - أ - اكتب نبذة عن العوامل التي تؤثر على موضع الاتزان لتفاعل متزن، ومعدل الوصول الى حالة الاتزان، وقيمة ثابت الاتزان.

ب - باستخدام الضغوط الجزئية بالنسبة للتفاعل الغازي التالي :



يكون عنده XY متفككا بمقدار الثلث يساوي عدديا بالضبط ثمانى مرات قدر

ثابت الاتزان عند تلك الدرجة .

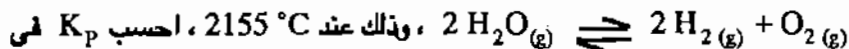
ج - حفظ 1mole من حمض الاسيتيك عند 25°C ، مع 1mole من الايثانول ،

وعند الوصول الى حالة الاتزان تبقى 1/3 mole من حمض الاسيتيك . احسب

الكمية التي تبقى عن الاتزان إذا استخدم 1/2 mole من الايثانول بدلا من

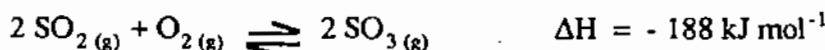
1mole وعند نفس درجة الحرارة [0.577 mole] .

د - تفكك $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ بنسبة 1.18% ، طبقا للتفاعل



وذلك عند 2155°C ، احسب K_p في هذه العملية [$K_p = 8.38 \times 10^{-7}$] .

٢ - الاتزان التالى متضمن بالنسبة لتحضير حمض الكبريتيك صناعيا :



أ - اكتب تعبيراً ثابت الاتزان K_p لهذا الاتزان .

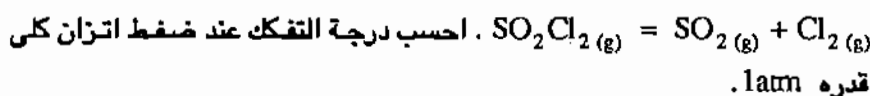
ب - اشرح تأثير كل من التغيرات التالية على حالة الاتزان (مع ذكر التفسير).

(i) زيادة الضغط عند درجة حرارة ثابتة (ii) زيادة درجة الحرارة عند ضغط ثابت.

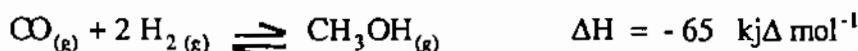
ج - بالنسبة للاتزان التالى : $2 \text{NO}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ، عند 184°C كانت

$K_p = 6.76 \times 10^{-5}$ معبراً عنها بالجو . أوجد درجة تفكك $\text{NO}_2(\text{g})$ عند ضغط كلى قدره 1 atm .

د - عند 30°C كانت $K_p = 2.9 \times 10^{-2}$ بالنسبة للتفكك التالى :



٢ - أ - يحضر الميثانول صناعياً طبقاً للتفاعل التالى ، فى وجود عامل حفز ،



وإذا كانت النسبة المولية من $\text{CO} / \text{H}_2 = 1/2$ ، وعند الاتزان تحول 15% من

CO ، احسب عدد مولات CO ، H_2 ، CH_3OH الموجودة عند الاتزان . وإذا

كانت $K_p = 4 \times 10^{-10} / \text{kPa}$ (حيث $101 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$) ، احسب

الضغط داخل النظام

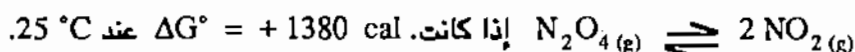
[0.85 mole CO ، 1.70 mole H_2 ، $1.5 \text{ mole CH}_3\text{OH}$. والضغط

$$= 3.33 \times 10^4 \text{ kPa}$$

ب - تفكك CO_2 بنسبة 40% الى CO ، O_2 عند 3000 K ، وضغط 1 atm ، أوجد

درجة التفكك إذا ازداد الضغط الى 2 atm .

ج - ما هى درجة التفكك عند 25°C للتفاعل التالى عند ضغط كلى قدره 10 atm



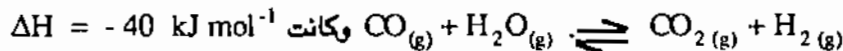
د - بالنسبة لتفاعل الاتزان التالى $\text{C}(\text{graphite}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}(\text{g})$ عند 1123 K

كانت النسبة المئوية المولية لغاز CO عند الاتزان هى 93.77% ، وضغط 1 atm

احسب :

(a) K_p (b) النسبة المئوية المولية لغاز CO عند الاتزان وضغط كلي 10 atm .

٤ - يتفاعل غاز CO مع بخار الماء عند الظروف الملائمة طبقا للتفاعل التالي :



أ - احسب عند مولات H_2 في الخليط ، عندما خلط 3 mole من كل من CO ،

والبخار في حجم ثابت ، وعند درجة حرارة ، كانت قيمة ثابت الاتزان عندها تساوى

. 4

ب - ارسم مخططات بيانيه توضح ما يلي :

i - كيف تتغير كمية CO أثناء سريان التفاعل .

ii - ماذا يحدث عند إعادة نفس التفاعل بالضبط ، ماعدا أنه قد رفعت درجة

الحرارة .

iii - ماذا يحدث إذا أدخل عامل حفاز في وسط التفاعل

ج - يتفكك NH_4HS طبقا للتفاعل $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} = \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ ، عند

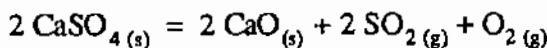
25°C ، إذا كان ضغط تفكك الصلب النقي هو 500 mm Hg - احسب :

(a) K_p (b) الضغط الكلي عند الاتزان عندما يدفع 300 mm NH_3 في وعاء

التفاعل

[(a) $6.25 \times 10^4 \text{ mm}^3$ (b) 583.0 mm]

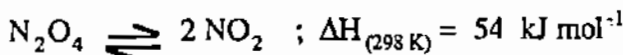
د - عند درجة حرارة 1625 K كانت $K_p = 1.45 \times 10^{-5} \text{ atm}^3$ بالنسبة للتفاعل



احسب ضغط تفكك CaSO_4 بوحدات mm Hg ، عند 1625 K .

٥ - أ - اكتب تعبيراً يوضح العلاقة بين ثابت الاتزان K_p ، والضغط الجزئية ، P_{NO_2}

، للمواد المتضمنة في التفاعل الغازي

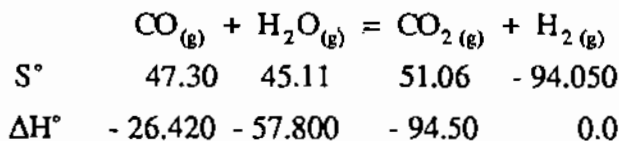


ب - اشرح تأثير كل مما يلي على الاتزان السابق :

(i) زيادة الضغط (ii) رفع درجة الحرارة (iii) وضع تفسيرات للإجابة .

ج - في التفاعل التالي ، ذكرت قيم الانتروبي القياسى $S^\circ_{(e.u)}$ ، وحرارة التكوين

القياسية $\Delta H_f^\circ \text{ cal mol}^{-1}$ عند 25°C أسفل كل مادة



وباعتبار ΔH° ثابتة بالنسبة لدرجة حرارة التفاعل ، احسب K_p للتفاعل عند 600 K .

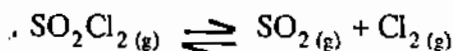
د - بالنسبة للتفاعل التالي $\text{NaHSO}_4(s) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7(s) + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ، كانت قيم $\Delta H^\circ = 19,800 \text{ cal}$ ، $\Delta G^\circ = 9000 \text{ cal}$ عند 25°C ، ثابتة - احسب ضغط تفكك NaHSO_4 عند 700 K [55.3 atm]

٦ - أ - ماذا تعنى بالضغط الجزئى ، والتركيز عند تطبيقها على خليط غازى متفاعل . استنبط العلاقة بين هاتين الكميتين بالنسبة لغاز مثالى .

ب - وجد أن خليط غازى N_2O_4 ، NO_2 حجمه لتر ، يزن 2.777 g عند 50.0°C ، وضغط $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ احسب

(i) الكسر من N_2O_4 الذى يتفكك (ii) النسبة المئوية لجزئيات NO_2 فى الخليط (iii) قيمة K_p . (واحد مول من غاز يشغل حجما قدره 22.4 L عند stp).

ج - اكتب تعبيرات K_C ، K_p بالنسبة للتفاعل

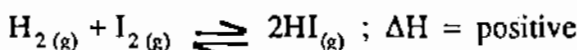


ما تأثير كل مما يلى عند درجة حرارة ثابتة على ذلك الاتزان ، وعلى قيمة K_p .
(i) اضافة عامل حافظ (ii) ضغط النظام .

د - عند درجة حرارة 375°C ، وضغط كلى قدره 101325 Nm^{-2} تتفكك عينة من SO_2Cl_2 فى الصنف الغازى بنسبة 84% . ما هى قيمة K_p بالنسبة لتفاعل تفكك SO_2Cl_2 عند هذه الظروف .

٧ - أ - اشرح مبدأ لوشاتلييه ، وتطبيقاته على التغيرات الفيزيائية

ب - بالنسبة للتفاعل الغازى التالي



اشرح ، مع التفسير ، كيف يتغير ثابت الاتزان K_C ، وثابتا السرعة K_1 ، K_{-1} فى حالة :

(i) زيادة درجة الحرارة . (ii) عند وجود عامل حفاز .

ج - كيف تتوقع أن يتأثر تركيب خليط الاتزان للتفاعل السابق إذا خفف النظام بالارجون .

د - أكتب تعبيراً لثابت الاتزان K_C بالنسبة للتفاعل السابق ، وأشرح طريقة معملية تساعد على تحديد K_C في المعمل .

٨ - أ - اكتب تعبيرى K_P ، K_C باستخدام الوحدات المناسبة ، بالنسبة للتفاعل التالى ،



حينما يكون (i) S, R, Q, P - غازات جميعها . (ii) S, R, Q, P - سوائل جميعها . (iii) S, P - غازات ، Q, R - اجسام صلبة .

ب - يتفكك غاز N_2O_4 جزئياً ، طبقاً للمعادلة $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

وإذا شغل 4.80 g من N_2O_4 حجماً قدره 1.5 l عند الضغط الجوى العادى $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm)

احسب (i) درجة التفكك (ii) ثابت الاتزان K_P عند تلك الدرجة من الحرارة ، علماً بأن

$N = 14$ ، $O = 16$ ، $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، $J = \text{Kg m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{Nm}$

ج - فى التفاعل التالى : $H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$. كانت $K_C = 66.9$ ، عند 35°C ، $K_C = 50.0$ ، عند 448°C ، احسب قيمة ΔE° ، ΔH° للتفاعل .

٩ - أ - احسب K_{eq} بالنسبة للتفاعل $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ فى نظام



متزن عند ضغط كلى 5 atm ، علماً بأن الضغوط الجزئية للغازات الثلاث (atm) موضحة اسفل كل مادة

ب - ماذا تعنى بتعبير " اتزان ديناميكى "

ج - قيمة ثابت اتزان التفاعل التالى $ZnO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Zn(s) + CO_2(g)$

هى 1.00 atm عند 1500 K . احسب الضغط الجزئى عند الاتزان لبخار الخارصين فى وعاء التفاعل ، اذا خلطت مواد متساوية جزئياً من CO_2 ، CO مع اكسيد الخارصين الصلب ، عند 1500 K ، وضغط كلى قدره 1.0 atm .

الباب السابع

اتزانات حمض - قاعدة

Acid - Base Equilibria

الاحماض ، والقواعد Acids and Bases

اقتُرحت عدة نظريات لتعريف الحمض ، والقاعدة - وكان معظمها يفسر ظاهرة ، أو أخرى من الناحية الوصفية فقط . وسوف نوجز بعض النظريات الحديثة الأكثر شمولاً ، وعمقاً .

١ - نظرية التحلل الألكترولى Electrolytic Dissociation

وضعها أوستفالد ، وأرهينيوس عام ١٨٨٠ - ١٨٩٠ . وقد وصفت تلك النظرية الأحماض ، والقواعد بأنها تلك المواد التى تنتج فى المحاليل المائية أيونات الهيدروجين ، وأيونات الهيدروكسيل على الترتيب . وقد فسرت هذه النظرية عملية اتحاد حمض مع قاعدة بالمعادلة $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. كما أنها قامت بدور كبير فى إيجاد علاقات كمية عديدة بالنسبة لبعض التفاعلات مثل التفكك (dissociation) ، والتحلل المائى (hydrolysis) ، والمحاليل المنظمة (buffer solutions) ، واتزانات الدليل (indicator or equilibria) وأمكن الوصول إلى نتائج مقنعة . ولكن هذه النظرية يصحبها بعض نقاط ضعف منها :

أ - لم تفسر هذه النظرية سلوك غاز HCl النقى فى مذيبات لامائية . وقد ظهر تساؤل ، هل يطلق على هذا الغاز تعريف حمض بصفة عامة ، أم أنه يكون حمضاً عند وجوده فى الماء فقط .

ب - هناك حالات عديدة يتعذر فيها تطبيق نظرية أوستفالد فى حالة المذيبات اللامائية ، مثل تفاعلات التعادل ، وتغيير الوان الأدلة ، وتفاعلات الحفز (catalysis) ، فى البنزين ، والكلوروفورم ، وغيرها ، حيث لا تتكون أيونات فى المحلول ، كما أوضحته قياسات التوصيل (conductivity methods) .

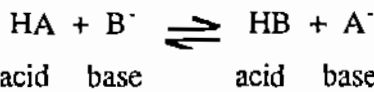
ج - هناك بعض الالتباس بالنسبة لتعريف القواعد ، إذ أن بعض الهيدروكسيدات الغلزية ، تحتوى على أيون الهيدروكسيل فى حالتها الصلبة ، بينما يعطى البعض الآخر أيون

الهيدروكسيل في الماء فقط ، وذلك نتيجة لانتزاعها أيون الهيدروجين من الماء .

٢ - تعريف برونستد - لورى للأحماض والقواعد .

Bronsted Lowry theory of acids and bases-

لا يمكن فصل تعريفى الحمض و القاعدة عن بعضهما ، وينص التعريف الاكثر فائدة (لبرونستد - لورى) على أن الحمض هو تلك المادة التى يمكنها أن تعطى بروتونا (H^+) إلى قاعدة . وتبعا لذلك تعرف القاعدة بأنها تلك المادة التى يمكنها أن تستقبل بروتونا من حمض . وبذلك فإن التعريفين يسيران مع بعضهما ، وإن تفاعلات حمض - قاعدة هى عبارة عن تفاعلات انتقال بروتون (proton transfer reactions) .

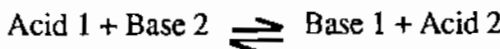


وعادة تكون القاعدة أيونا سالبا ، أو جزيئا متعادلا لى زوج وحيد (lone pair) من الالكترونات ، ويكون رابطة تناسقية (رابطة معطية) مع البروتون .

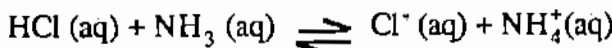
وعندما يفقد الحمض بروتونه إلى قاعدة ، فإنه نفسه يصبح قاعدة ، وبالمثل فإن القاعدة عندما تكتسب بروتونا فإنها تصبح حمضا .

وكل حمض له القاعدة المقترنه معه (conjugate base) ، وكل قاعدة لها الحمض المقترن معها (conjugate acid) .

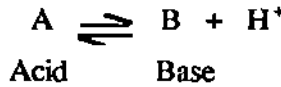
وتفاعل حمض - قاعدة عبارة عن اتزان ديناميكى بين اثنين من أزواج : حمض - قاعدة المقترنتين .



فمثلا



ووصف تفاعل الحمض مع القاعدة حينئذ بانتقال البروتون من الحمض الى القاعدة .

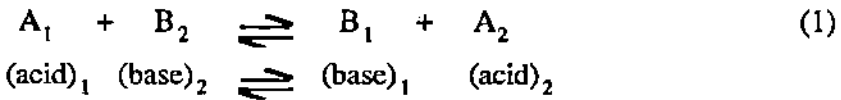


ويعرف A ، B معا بزواج حمض - قاعدة المقترن conjugate acid base ، H^+ هو البروتون ، وقد ازال هذا التعريف بعض الالتباسات الناشئة عن تطبيق نظرية أرهينيوس . وقد أوضح تعريف برونستيد بطريقة مباشرة العلاقة العكسية التي تربط بين قوة حمض ما ، وقاعدته المقترنه ، كما توضحه الامثلة التاليه :

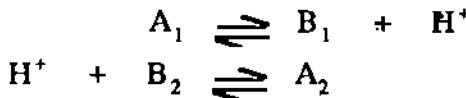
(i) ففي حمض البيركلوريك $HClO_4$ القوي تكون قاعدته المقترنه ClO_4^- ضعيفة بينما حمض الخليك، CH_3COOH الضعيف ، قاعدته المقترنه CH_3COO^- قوية .

(ii) يتبين من التعريف إنه ليس من الضروري أن تكون الاحماض في صورة جزيئات متعادلة مثل HCl ، H_2SO_4 ، CH_3COOH ولكنها قد توجد أيضا على هيئة انيونات مثل HSO_4^- ، $COOH-COO^-$ ، أو كاتيونات مثل NH_4^+ ، $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. كما توجد القواعد على هيئة جزيئات متعادلة مثل RNH_2 ، R_2NH ، أو أيونات مثل CH_3COO^- ، HPO_4^{2-} ، $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$.

وحيث أن البروتون لايمكن تواجده في المحلول في الحالة الحرة H^+ فإن جميع التفاعلات الحقيقية للأحماض مع القواعد هي من النوع التالي

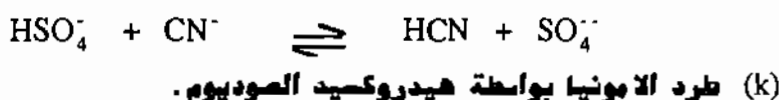
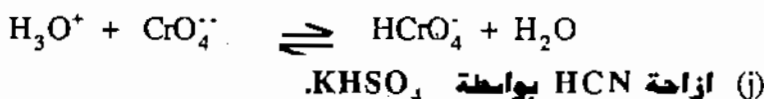
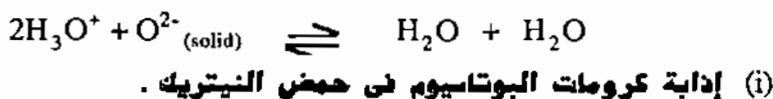
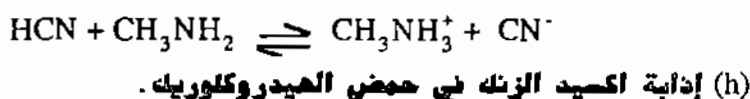
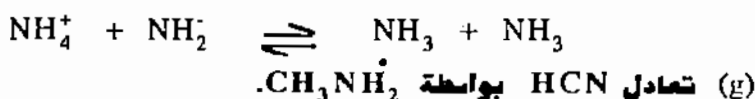
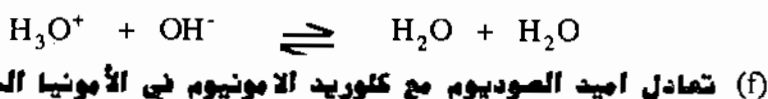
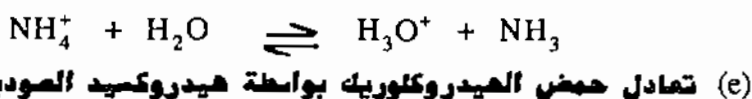
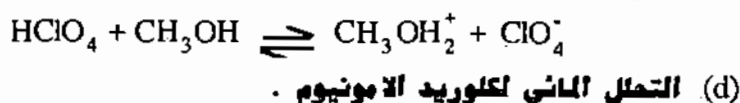
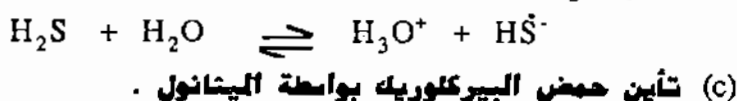
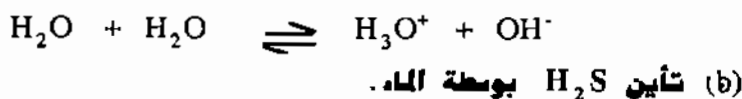
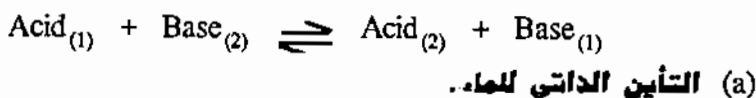


هذا التفاعل ما هو في الواقع الاحصيلة ضم زوجين من الاحماض - القواعد المقترنه ، أي



وطبقا لهذه النظرية ، فإنه يمكن ضم تفاعلات كثيرة مثل التآين ، التميؤ ، التعادل ، الإذابة (dissolution) ، الاحلال ((displacement)) كلها في نوع واحد فقط هو تفاعلات حمض - قاعدة الممكنة بالمعادلة العامة (١) ، ومن الجدير بالذكر أن كلا من هذه التفاعلات كان يعالج تحت عنوان منفصل مماكان يضيق معه المعنى الواسع للأحماض ، والقواعد . ويصفه عامه تعرف هذه التفاعلات بالتفاعلات البروتوليتية (protolytic reactions) أو بروتوليز(protolysis)، وتوضح المعادلات التالية أن بعضها يحدث في الماء ، والبعض الآخر يتم في مذيبات أخرى غير الماء . بل ان بعضها قد يحدث بون الحاجة الى منيب معين

امثلة لبعض التفاعلات البروتوليتية .

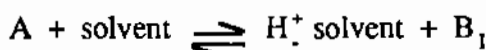


وتوضح هذه الامثلة أن الزوج المقترن حمض - قاعدة $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$ (أو

$\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$) تمثل فقط حالة خاصة من المجموعة الكبيرة للحماض ، والقواعد ، وأن

الزوج الأول له اهمية كبيرة في الحياه العملية .

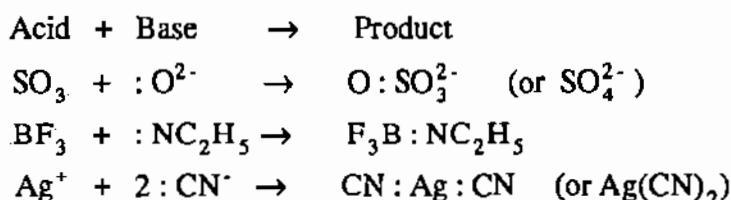
وتعتمد القوة النسبية للحمض على قدرته النسبية على فقد البروتونات . كما تختلف قوة الحمض ، باختلاف نوع المذيب ، وظروف التجربة ، وكل من التركيب الإلكتروني ، والجزئي للحمض .
ومن الجدير بالذكر ، أنه يمكن إدخال المذيب في التفاعل طبقا للعلاقة العامة (1) على النحو التالي



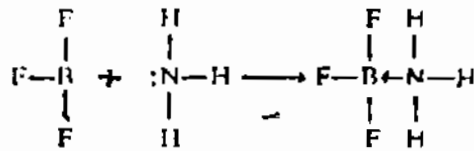
ويعتمد مدى تأين حمض في مذيبات مختلفة ، على القوة القاعدية للمذيب ، أى على قدرته على اكتساب بروتونات .

(٣) نظرية لويس ، قدم لويس (Lewis) عام 1923 نظرية تنص على أن تفاعل حمض - قاعدة يؤدي الى تكوين رابطة تناسقية . وأن الحمض هو تلك المادة (جزئ - شق ، أو أيون) التي يمكنها استقبال زوجا من الاكترونات (electron pair) الذي تقبمه القاعدة ، والاشترك فيها ، وأن القاعدة هي تلك المادة التي يمكنها أن تعطى زوجا من الاكترونات ، وتشارك فيها .

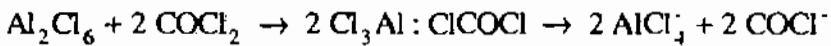
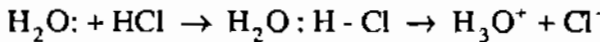
وفيما يلي بعض أمثلة هذه التفاعلات



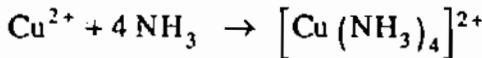
وفي الحقيقة ، فإن البروتونات تستطيع أن تكون رابطة تناسقية مع القواعد ، وبالتالي ، فإن قواعد برونستد هي أيضا قواعد لويس . وهكذا ، نجد أن نظرية لويس مجال تفاعلات حمض - قاعدة ، ولم تقصره فقط على أن الحمض هو ما يعطى بروتونا فقط كما أعلن برونستيد ، إذا أنها تمثل نظرة عامة بالنسبة لحمض - قاعدة ، وذلك بتكوين رابطة تناسقية بينهما وتشتمل على تفاعلات لايلزم فيها انتقال بروتونات . ومثال ذلك تفاعل ثلاثي فلوريد البورون مع الأمونيا .



ويمكن تطبيق نفس المعنى على الحالة الخاصة التي تنتج فيها أيونات ، وذلك إذا افترضنا تكون حالة انتقالية أولا وهي تكوين رابطة تناسقية ، تليها عملية تأين ، وهي عملية ثانوية .

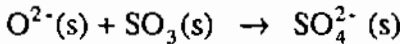
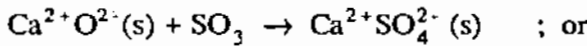


وتعتبر احماض لويس مثل ثلاثى فلوريد البورون ذات نورهام ، وتؤدي في حفز تفاعلات عضوية . وتشتمل امثلة اخرى لسلك حمض - قاعدة لويس على تكوين أيونات مترابطة



(acid) (base)

وكذلك تفاعل ثالث اكسيد الكبريت مع الاكاسيد الفلزية مثل



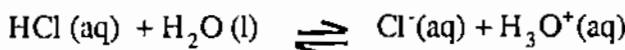
base acid

وقد افادت نظرية لويس أيضا في تفسير كيناتيكية ، وميكانيكية كثير من التفاعلات ، الا انها اخفقت في الحصول على بيانات كمية ملموسة تساعد على مقارنته قوى الاحماض بعضها ببعض ، أو قوى القواعد بعضها ببعض، مثل تلك البيانات التي أمكن الحصول عليها من نظرية برونستيد .

الذئب في لتزانات حمض - قاعدة

يعتبر الماء بصفة خاصة مذيبا متعدد الجوانب من حيث أنه يمكنه أن يسلك كحمض ،

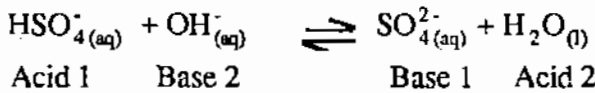
وكقاعدة .



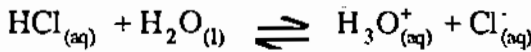
Acid 1 Base 2 Base 1 Acid 2



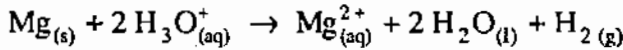
وتعرف المادة التي يمكنها أن تسلك كحمض ، وكقاعدة بانها مترددة (amphoteric) .
ويعتبر أيون الكبريتات الهيدروجيني HSO_4^- ، مثلا آخر للسلوك المتردد .



ويمكن أن يؤدي تغير المذيب إلى تأثير آخر على سلوك الاحماض ، والقواعد ، فمثلا يسلك محلول مائي لكوريد الهيدروجين كحمض ، عندما يعطى بروتونه للماء

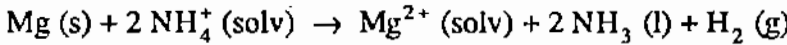
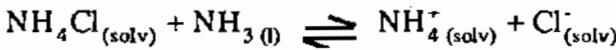


وأذا أضيف المغنيسيوم إلى المحلول ، يتصاعد الهيدروجين



أما في سائل الطولوين الجاف ، فإن كلوريد الهيدروجين اللامائي الذائب فيه ، سوف لايتفاعل مع المغنيسيوم نظرا لان كلوريد الهيدروجين HCl يكون غير قادر على اعطاء بروتونه تحت هذه الظروف ، وبالتالي لايمكنه أن يعمل كحمض .

وقد استعملت الامونيا في الحالة السائلة على نطاق واسع كمنيب، وبالرغم من راحتها الغير سارة الا أنه أمكن استعمالها والتعامل معها ، وفي الامونيا السائل $(\text{NH}_3)_1$ ، يتفاعل كلوريد الامونيوم (الذي يعتبر ملحا) مع المغنيسيوم ، ليحرر الهيدروجين .



(solv) ملخص أي مستنوب]

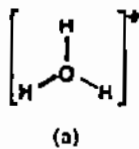
وهاتان المعادلاتان تماثلان ما قبلهما ، وذلك من حيث توضيح تأثير HCl (aq) على المغنيسيوم . وفي المعادلتين الاخيرتين نجد أن النوع المذاب في سائل غير الماء (مثل الامونيا السائل) ليكون $\text{NH}_4(\text{solv})$ ، يكون معاشلا لأيون الهيدرونيوم $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ في نظام الماء .

الاتزان فى الماء Aqueous equilibria

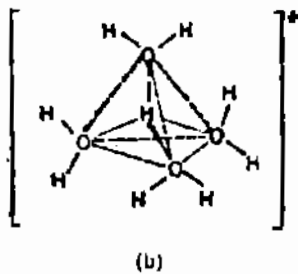
نظرا لاننا ندرس اتزان حمض - قاعدة فى الماء ، فإنه من الضرورى النظر بعمق اكثر الى الاتزان الذى يحدث فى الماء ، وقبل البدء فى ذلك فإنه من الملائم مناقشة النوع الحمضى $H_3O^+(aq)$ والذى عبر عنه فى معادلات .

البروتون المماه The Hydrated proton

ان للبروتون قطرا يساوى تقريبا $3 \times 10^{-15} \text{ cm}$ ، ومن المستحيل بالنسبة لجسم له مثل هذه الكثافة العالية من الشحنة ، أن يوجد على هيئة H^+ فى مذيب فى مثل قطبية الماء . إذ أن مثله مثل الأيونات الموجبة الأخرى يكون معاما فى المحاليل المائية ، ويعتقد أن جزيئا واحدا من الماء يكون مرتبطا ارتباطا لصيقا بالبروتون لتكوين أيون الهيدرونيوم $H_3O^+(aq)$ (ويسمى أحيانا بأيون الهيدروكسونيوم ، أو أيون الاوكسونيوم) ، وهذا الأيون يشابه أيون الامونيوم NH_4^+ .



H_3O^+ ion



$H_9O_4^+$ ion

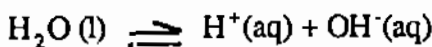
وهناك اقتراح بأن الشكل الدائم للبروتون فى الماء هو $H_9O_4^+$ أى $H^+(H_2O)_4$ ، والذى يرتبط فيه أيون الهيدروكسونيوم عن طريق رابطة هيدروجينية بثلاث جزيئات من الماء . ولكن لكى نتجنب التعقيدات فى استخدام هذه الصيغة فى معادلات اتزان حمض - قاعدة ، فإنه عادة ماتستخدم الصيغ

$H_3O^+(aq)$ ، أو H_3O^+ أو ببساطة H^+ . وبصفة

عامة ، سوف تستخدم الصيغة الاخيرة ، وبالرغم من أننا قد نستعمل $H_3O^+(aq)$ عندما نشعر بأن ذلك اكثر ملاءمة .

الحاصل الأيونى للماء Ion product, Kw for water

يتأين الماء الى مدى صغير جدا



وعند درجة الحرارة المعطاه فإن هذا الاتزان يتميز بثابت اتزان K (أو K_{eq}).

$$K = \frac{[H^+_{(aq)}]_{eq} [OH^-_{(aq)}]_{eq}}{[H_2O_{(l)}]_{eq}}$$

وحيث أن درجة التأيين صغيرة للغاية ، فإن تركيز جزيئات الماء غير المتأينه ، يكون

في الحقيقة ثابتا ، ويمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة كما يلي

$$K_w = [H^+_{(aq)}]_{eq} [OH^-_{(aq)}]_{eq} \quad (1)$$

حيث

$$K_w = K[H_2O_{(l)}]_{eq}$$

ويعرف ثابت الاتزان K_w بالحاصل الأيوني للماء ، وله قيمة قدرها

$10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ وذلك عند 298 K ، حينما يعبر عن التركيز بوحدات مول / لتر . وهذا

الثابت يحدد بصفة مطلقة التركيزات النسبية لأيونات H^+ وأيونات OH^- في الماء عند

درجة الحرارة 298 K .

وإذا كان المحلول متعادلا ، فإن تركيزي H^+ ، OH^- يجب أن يكونا متساويين .

$$[H^+_{(aq)}]_{eq} = [OH^-_{(aq)}]_{eq} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

(ويعنى هذا الرقم أنه تقريبا من كل 5×10^8 جزيء ماء يتفكك فقط جزيء واحد

الى أيونات وذلك عند 298 K) ومن الجدير بالذكر أنه عند 273 K يكون

$K_w = 0.11 \times 10^{-14}$ وعند 298 K يكون $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ وعند 373 K

يكون $K_w = 51.3 \times 10^{-14}$ وتميز كل منهما $[\text{mol}^2 / \text{l}^2]$.

وإذا كان المحلول حمضيا ، فإن

$$[H^+_{(aq)}]_{eq} > [OH^-_{(aq)}]_{eq}$$

ولكن يبقى الحاصل الأيوني للماء ثابتا ، يساوى $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ عند 298 K .

$$[H^+_{(aq)}]_{eq} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

فمثلا إذا كان

فإن

$$[OH^-_{(aq)}] \times 10^{-3} = 10^{-14}$$

وبالتالى يكون

$$[\text{OH}^-]_{\text{aq}} = 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

تدريج الأس الهيدروجيني The pH Scale

لكى يمكن تقادى عدم ملامحة الاسس السالبة فى الاستعمال وحتى يمكن التوافق مع

المدى الواسع جدا من تركيزات H^+ ، OH^- ، والتي تقابلنا عادة فى تفاعلات حمض -

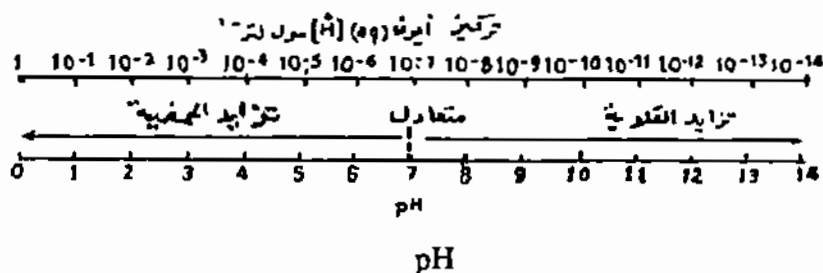
قاعدة ، فقد أوجد سورنسن (Sorensen) التدرج اللوغاريتمى :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]_{\text{aq}} \quad (2)$$

وبذلك فإنه بالنسبة لمحلول متعادل عند 298 K يكون

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

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



وبذلك فإن قيمة PH للمحاليل المائية الحمضية تكون أقل من 7 فى حين تكون قيمة

pH للمحاليل القلوية أكبر من 7 ، وعادة تقع قيم pH فى المدى من 0.0 إلى 14 .

ويمكن أيضا تعريف pOH كما يلى :

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]_{\text{aq}}$$

وبذلك ، فإنه من الممكن تحويل القيمة المعطاه عند 298 K للمعادلة (١) إلى العلاقة

التالية :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (3)$$

مثال (١) محلول يحتوي على تركيز من أيون $H^+_{(aq)}$ قدره $8.6 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ احسب قيمة pH له .

$$\text{pH} = -\log[H^+_{(aq)}] = -\log(8.6 \times 10^{-9}) \quad \text{العمل :}$$

$$\log 8.6 = 0.9345$$

$$\text{pH} = -(0.9345 - 9) = 8.06 (55) = 8.07$$

مثال (٢) محلول يحتوي على تركيز أيون OH^- قدره $4.7 \times 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$ احسب قيمة pH .

$$\text{pOH} = -\log[OH^-_{(aq)}] = -\log(4.7 \times 10^{-3})$$

$$\log 4.7 = 0.6721$$

$$\text{pOH} = -(0.6721 - 3) = 2.3279$$

ومن المعادلة (3)

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

$$\therefore \text{pH} = 14 - 2.3279 = 11.67(21) = 11.67$$

مثال (٣) إذا كانت قيمة pH لمحلول هي 2.73 ، أوجد تركيز أيونات $H^+_{(aq)}$ في المحلول .

$$\text{pH} = -\log[H^+_{(aq)}] = 2.73$$

$$\log H^+_{(aq)} = -2.73$$

$$= -2.73 - 1 + 1$$

$$= \bar{3}.27$$

$$\text{antilog } 0.27 = 1.862$$

$$[H^+_{(aq)}] = \text{antilog } \bar{3}.27$$

$$= 0.001862$$

$$= 1.86 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

مثال (٤) احسب قيمة pH لمحلول تركيز أيون الهيدروجين به

$$0.005 \text{ g equivl}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[0.005] = -(\bar{3}.699)$$

$$= -(-2.301) = 2.301$$

مثال (٥) إذا كانت pH لمحلول NaOH احسب تركيز أيون OH⁻ في

التر باعتبار المذاب تام التفكك .

$$-\log[\text{H}^+] = 9 \quad , \quad [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-9}$$

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-9}} = 1 \times 10^{-5}$$

مثال (٦) احسب تركيز أيون [H⁺] لمحلول pH=6.495

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 6.495$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-6.495} = 10^{-7} \times 10^{0.505}$$

$$= \text{antilog } 0.505 \times 10^{-7} = 3.2 \times 10^{-7}$$

مثال (٧) احسب قيمة pH لمحلول 0.002N من حمض الاميتيك ، إذا كان

متفككا بنسبة % 2.3 عند هذا التخفيف .

$$0.002 \times 0.023 = 2.3 \% \text{ ودرجة تأينه}$$

$$[\text{H}^+] = 0.002 \times 0.023 = 0.000046 \text{ N}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0.000046)$$

$$= (-5 + 0.6628) = 4.3372$$

مثال (٨) احسب التركيز الفعال لأيونات $[H^+]$ في محلول pH=3 .

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \quad ; \quad \text{or} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

$$[H^+] = 10^{-3} = 10^{-3} = 0.001 \text{ g. ion / 1000 g H}_2\text{O} .$$

مثال (٩) احسب قيمة pH لمحلول قيمة $[H^+] = 0.0002 \text{ mol}$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = \log \frac{1}{2 \times 10^{-4}} = \log 5 \times 10^3 = 3.699$$

$$\text{or} \quad pH = -\log[H^+] = -\log(2 \times 10^{-4}) = -4(\bar{4} + 0.301) = 3.699$$

مثال (١٠) احسب تركيز أيون $[OH^-]$ في محلول تركيز $[H_3O^+]$ به تساوى

0.15 جرام جزىء / لتر .

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.5 \times 10^{-2}} = 0.67 \times 10^{-12}$$

مثال (١١) احسب تركيز أيون $[H_3O^+]$ في محلول 0.01M من الأيونات ، متاين

بنسبة 4 % .

$$\alpha = 4/100 = 0.04$$

$$[OH^-] = 0.04 \times 0.01 = 0.0004 = 4 \times 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-14}/4 \times 10^{-4} = 0.25 \times 10^{-10}$$

Salt Hydrolysis

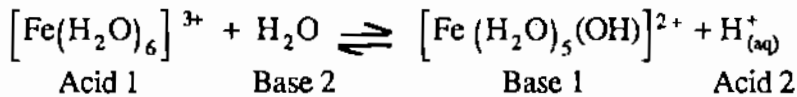
التميو (التحلل المائى) للأملح

سبق أن أوضحنا أنه فى الماء النقى يكون تركيزا أيونى H^+ و OH^- متساويين .

وبعض الأملاح التى لاتصنف كأحماض ، أو قواعد ، يمكنها عندما تذاب فى الماء

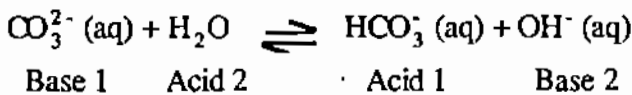
أن تحدث خلافاً في هذا التساوي بين التركيزين ، وتعزف هذه الظاهرة بالتحلل المائي للاملاح .

إذ أن الكاتيونات الصغيرة ، ولكن عالية الشحنة ، للفلزات مثل كاتيونات العناصر الانتقالية ، تكون مماهاه بقوة في المحلول المائي . وعلاوة على ذلك فإن الكاتيونات الصغيرة عالية الشحنة تؤثر بقوة تجاذب محسوسة (يمكن ادراكها) على ذرات الاكسجين في جزيئات الماء ، مستقطبة بذلك الروابط الموجودة بين ذرات الهيدروجين ، وذرات الاكسجين . وعند هذه الظروف يكون الماء وهو المذيب قادرا على أن يعمل كقاعدة ، ومكونة بذلك محلولاً حمضياً . فمثلاً تعطى المحاليل المائية لكلوريد الحديد (III) ، وكبريتات النيكل (II) ، ونيترات النحاس (II) تفاعلات حمضية .

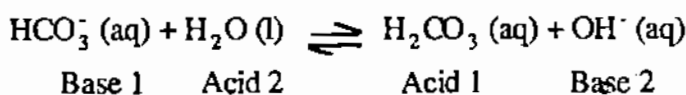


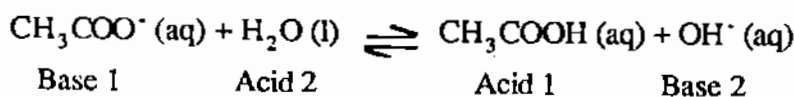
وهناك ميل ضعيف بالنسبة لأنيونات الكلوريد ، والكبريتات ، والنيترات لكي تنتزع أيونات الهيدروجين من جزيئات الماء ، لكي تضاد هذه الحمضية للمحلول ، وذلك لأنها مستقبل ضعيف للبروتونات ولا تؤدي أيونات الصوديوم ، والبوتاسيوم المماهة الى حدوث حمضيه ، وذلك نظراً لأن هذه الكاتيونات مشحونة بشحنة واحدة فقط ، ويعتبر نصف قطرها الأيوني كبيراً بالمقارنة بكاتيونات الفلزات الانتقالية . وبالتالي فإن كلوريدات ، وكبريتات ، ونيترات هذه الفلزات تعطى تفاعلاً متعادلاً في المحلول المائي .

أما كربونات ، واسيتات الصوديوم والبوتاسيوم مثلاً ، فإنها تعطى محلولاً قلوياً في محلول مائي . ويعزى ذلك إلى حقيقة أن كلا من أيون الكربونات $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ والاسيتات $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ تعمل كقواعد في المحاليل المائية . وبعبارة أخرى ، فإن حمضيهما المقترنين معهما وهما حمض الكربونيك ، والاسيتيك على الترتيب ، ضعيفان .

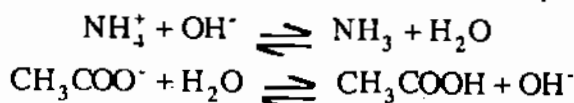


ويليه التفاعل التالي إلى حملاً



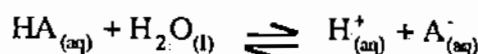


وبالنسبة للملاح المكونة من كاتيونات ، وأنيونات ، والتي تسلك كأحماض ، وقواعد على الترتيب في المحلول المائي ، فإن المحاليل الناتجة قد تكون متعادلة ، نظرا لتوازن القابليتين . فأسيتات الأمونيوم مثلا ، تكون متعادلة عمليا في المحلول المائي .



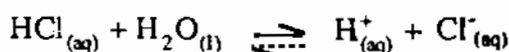
The Strength of Acids And Bases قوى الأحماض والقواعد

عند إذابة حمض HA في الماء ، يحدث الإتزان التالي :



ويعتبر موضع الاتزان مؤشرا لقوة الحمض المدروس .

فبالنسبة لحمض قوى ، مثل حمض الهيدروكلوريك ، نجد أن التفاعل يسرى عمليا حتى النهاية :



أما بالنسبة لحمض ضعيف ، مثل حمض الاسيتيك ، فإن الاتجاه الغالب للاتزان يكون في ناحية المواد المتفاعلة .



ويتنى الدليل القاطع على موضع الاتزان من قيمة ثابت الاتزان .

$$K = \frac{[\text{H}^+_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} [\text{A}^-_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}}{[\text{HA}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}}$$

وحيث أن تركيز $[\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}]_{\text{eq}}$ يكون في الواقع ثابتا ، فإنه يمكننا تعريف ثابت اتزان جديد

للحمض . (Ka)

$$K_a = K [\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}]_{\text{eq}}$$

والذي يعطى العلاقة التالية :

$$K_a = \frac{[H^+_{(aq)}]_{eq} [A^-_{(aq)}]_{eq}}{[HA_{(aq)}]_{eq}} \quad (4)$$

وتعرف K_a بثابت الحمض ، وله وحدات مول . لتر في المحاليل المخففة ، وهي تبقى ثابتة لنفس المذيب عند نفس درجة الحرارة . (وفي المحاليل الأكثر تركيزًا تصبح قيمة K_a ثابتة عندما يعبر عن التركيز بالفعالية a (activity) بدلا من التركيز بالمول / لتر) حيث $a = f \times c$. وتعرف f بمعامل الفعالية . وتختلف K_a من حمض لآخر ، وتعتبر مقياسا لقوة الاحماض بعضها الى بعض في الماء ، كما تختلف K_a باختلاف المذيب . وكما في حالة pH ، وانفس الاسباب ، فإنه من المناسب غالبا الاشارة الى pK_a ،

$$pK_a = -\log K_a \quad \text{حيث :}$$

وعادة تنسب قيمة pK_a إلى درجة حرارة 298K . وكلما كانت قيمة pK_a موجبة أكثر ، كلما صغرت قيمة K_a وكلما كان الحمض أضعف .

قيم pK_a لبعض الاحماض الشائعة عند 298K

المحيط في الماء	pK_a	القاعدة للقرنة في الماء
HCl	-7	Cl^-
H_3PO_4	2.1	$H_2PO_4^-$
CH_3COOH	4.8	CH_3COO^-
HCN	9.3	CN^-
H_2O	15.7	OH^-

وبالنسبة للاحماض التي يمكنها أن تعطي أكثر من بروتون واحد (عديدة البروتونات Polyprotic) فإنه يوجد أكثر من أتران ، يمكن أخذه في الاعتبار ، وبالتالي توجد أكثر من قيمة واحدة للمقدار pK_a ، وهي pK_{a_1} ، pK_{a_2} ، pK_{a_3} الخ ، ومثال ذلك ، حمض الفوسفوريك H_3PO_4 .

قيم pK_a المتتابعة لحمض الفوسفوريك في محلول مائي عند 298 K .

المحضى	pK_a	الإسترات 298 K
H_3PO_4	2.1	$H_3PO_4(aq) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H^+(aq)$
$H_2PO_4^-$	7.2	$H_2PO_4^-(aq) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$
HPO_4^{2-}	12.4	$HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H^+(aq)$

ويمكن بطريقة مماثلة تماما ، التعبير عن الاتزان بالنسبة لتفاعل قاعدة مع الماء



وبذلك فإن

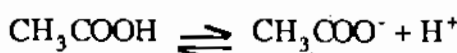
$$K_b = \frac{[BH_{(aq)}^+]_{eq} [OH_{(aq)}^-]_{eq}}{[B_{(aq)}]_{eq}} \quad (4 - a)$$

وتعرف K_b بثابت تفكك القاعدة .

وبنفس الطريقة أيضا يمكننا تعريف تدريج pK_b ، حيث

$$pK_b = - \log K_b$$

وإذا أخذنا في الاعتبار حمضا ضعيفا مثل حمض الاسيتيك (CH_3COOH) ، حيث قاعدة المقتربه هي أيون الاسيتات (CH_3COO^-) فإنه يمكننا كتابة العلاقة التالية :



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [H^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$$



$$K_b = \frac{[CH_3COOH]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[CH_3COO^-]_{eq}}$$

وتعتبر قيمة K_b للقواعد المختلفة مقياسا لقوى هذه القواعد بعضها الى بعض

في الماء ، وهي تختلف باختلاف المذيب . ويضرب هذين التعبيرين في بعضهما نجد أن :

$$K_a \times K_b = [H^+_{(aq)}]_{eq} [OH^-_{(aq)}]_{eq} = K_w$$

ومن نجد أن

$$pK_w = pK_a + pK_b = 14 \text{ (at 298 K)} \quad (5)$$

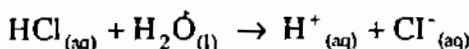
وأذا عرفت ثابت تفكك حمض معين ، فإنه يمكن حساب ثابت تفكك القاعدة المقترنه معه باستخدام العلاقة (5)

Strong acids

الاحماض القوية

يمكن اعتبار الاحماض القوية مثل حمض النيتريك ، وحمض الهيدروكلوريك أنها تامة التأيين في محلول مائي حيث يتجة الاتزان كلية نحو اليمين ، ويتحول الحمض تماما الى قاعدته المقترنه ، ويؤول تركيز الحمض غير المتفكك HA الى الصفر . و لا توجد حينئذ حالة اتزان ، ولا يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على تفكك تلك الاحماض القوية . ويأتى الدليل الذى يؤيد ذلك من قياسات pH . فمثلا وجد أن قيمة pH لمحلول 0.1M من حمض الهيدروكلوريك تساوى 1 . وكلما خفف الحمض بالماء بصفة متتابعة ليعطى 0.1M ، 0.001M الخ فإن قيمة pH للمحلول سوف ترتفع الى 2 ، 3 الخ .

وحت أن pH تقيس تركيز أيونات $H^+_{(aq)}$ ، فإن هذه النتائج يمكنها أن تعنى فقط أن الحمض قد تفاعل تفاعلا تاما مع الماء ، وأن تركيز أيون الهيدرجين $[H^+]$ (أو الهيدروجينوم) وكذلك القاعدة المقترنه معه يساوى تركيز الحمض .



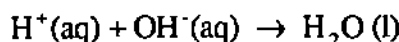
ومن ناحية اخرى فإن زيادات متتابعة فى تركيز 0.1M من حمض الهيدروكلوريك قدرها عشرة مرات مثلا ، لاينتج عنها نقص منتظم بالضبط فى قيمة pH من 1 إلى 0.0 ، -1 ، -2 الخ . ويعزى ذلك إلى أنه عند تركيزات عالية يحدث تجمع للأيونات ذات الشحنات المتضادة . ويصبح هذا التجمع مؤثرا على خواص المحلول ، حيث أن كل الأيونات الموجبة ، والسالبة سوف لاتسلك سلوكا مستقلا عن بعضها البعض .

وحيث أن الماء نفسه يعمل كقاعدة ، فإن جميع الاحماض القوية فى المحلول المائى تعطى بروتوناتها تماما للماء ، وتعطى هذه الاحماض مظهرا بأنها متساوية فى القوة . ويكون ذلك هو نفس الحال إذا قلنا أن $H^+_{(aq)}$ هو عبارة عن أقوى حمض الذى يمكن أن

يوجد في المحلول مائي ، ويقال إن الماء يمارس تأثيرا يساوي فيه بين الاحماض القوية (levelling effect) .

ويعتبر نفس التأثير صحيحا بالنسبة للقواعد القوية ، حيث أن $\text{OH}^-_{(aq)}$ هو أقوى قاعدة يمكنها أن توجد في الماء .

والدليل على أنه يمكن اعتبار الاحماض القوية ، والقواعد القوية ، في محلول مائي أنها عبارة عن $\text{H}^+_{(aq)}$ ، $\text{OH}^-_{(aq)}$ على الترتيب إنما يأتي من انثاليبي التعادل ، وهو عبارة عن قيمة ثابتة لجميع اتحادات حمض قوي - قاعدة قوية ، والذي يوضحه التفاعل العام التالي



أما في وجود وسط يمثل قاعدة أضعف من الماء ، مثل حمض الخليك النقي ، فإننا نجد أن الاحماض القوية سوف تظهر تدرجا في قوتها الحمضية . ففي تفاعل كلوريد الهيدروجين مع حمض الاستيك طبقا للمعادلة التالية



فإن موضع الاتزان في هذا النظام سوف لايتجه تماما ناحية اليمين . وقد وجد في وسط من حمض الخليك النقي أن الاحماض القوية الشائعة تعطى الترتيب التالي لتناقص قوتها الحمضية :



الاحماض الضعيفة Weak Acids : يمكن التعبير عن ثابت تفكك حمض

ضعيف ، بالعلاقة التالية التي سبق الإشارة إليها

$$K_a = \frac{[\text{H}^+_{(aq)}]_{\text{aq}} [\text{A}^-_{(aq)}]_{\text{aq}}}{[\text{HA}_{(aq)}]_{\text{aq}}}$$

وافتراض أننا قد أخذنا 1 mol من حمض HA في الماء ليعطي V liters ، من محلول مائي ، وأنه عند الاتزان قد تفاعل جزء قدره "α" مول مع الماء . وبذلك فإن التركيزات الابتدائية ، والموجودة عند الاتزان من كل نوع في المعادلة السابقة ، سوف تكون كما يلي (مع إهمال الماء)



$$\frac{1}{V} \qquad \qquad \frac{0.0}{V} \qquad \frac{0.0}{V} \qquad \text{التركيز الابتدائي ، مول / لتر}$$

$$\frac{1-\alpha}{V} \qquad \qquad \frac{\alpha}{V} \qquad \frac{\alpha}{V} \qquad \text{التركيز عند الاتزان ، مول / لتر}$$

ويمكن الآن أن نعوض بتركيزات الإتزان تلك في تعبير الاتزان كما يلي :

$$K_a = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{(1-\alpha)}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \quad (6)$$

وتعرف هذه العلاقة بقانون "أوستفالد للتخفيف" (Ostwald's Dilution Law).
وبالنسبة لحمض ضعيف يعتره تأين صغير نسبيا في محلول ، تكون قيمة "α" صغيرة ،
وبالتالي فإن المقدار (1 - α) يقترب من 1 ، ويمكن كتابة معادلة الاتزان السابقة في
الصورة التقريبية التالية :

$$K_a = \frac{\alpha^2}{V} \quad (7)$$

$$\text{or} \quad K_a C_a^{-1} = [\text{H}^+]^2 \quad (7 - a)$$

$$C_a = \frac{1}{V} \quad , \quad \alpha = [\text{H}^+] \quad \text{حيث}$$

وسوف توضح الحسابات التالية باستخدام معادلتى أوستفالد للتخفيف ،
وصيغتها التقريبية بالنسبة للحموض الضعيفة مثل حمض الخليك (حيث
التقريبية لا يتعدى ١ - ٢ ٪ بالنسبة لمحاليل ذات تخفيف حتى 0.01M .
عند 298K ، $K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) ، أن الخطأ الناتج عن استخدام الصورة

مثال (١٢) احسب درجة تأين حمض الخليك ذي التركيز 0.1M باستخدام :

أ- قانون أوستفالد للتخفيف ب - الصيغة التقريبية لقانون التخفيف .

الحل .

حيث أن المحلول 0.1 M ، فإنه يوجد ١ مول في ١٠ لتر ، وبذلك فإن $V=10$ ،

وبالتعويض في معادلة قانون أوستفالد للتخفيف نجد أن

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) 10}$$

$$\therefore \alpha^2 + 1.8 \times 10^{-4} \alpha - 1.8 \times 10^{-4} = 0.0$$

ويحل هذه المعادلة التربيعية ، كما سبق في أمثلة من قبل ، نجد أن

$$\alpha = 0.0133$$

وبالتعويض في العلاقة $K_a = \frac{\alpha^2}{V}$ ، نجد أن

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{10}$$

$$\alpha^2 = 1.8 \times 10^{-4}$$

وبالتالي فإن

$$\alpha = (1.8 \times 10^{-4})^{1/2} = 0.0134$$

والفرق بين هاتين القيمتين أقل من 1 % مما يؤكد صحة استعمال المعادلة التقريبية لقانون التخفيف .

وقد يكون من المفيد للطالب التدرب على العملية الحسابية مرة أخرى بالنسبة لحمض ذي قيمة $K_a = 10^{-3} \text{ mol/l}$ ليرى ما إذا كان التعبير التقريبي لقانون التخفيف دقيقاً بدرجة كافية .

فباستخدام الصيغة التقريبية لقانون التخفيف $\alpha = (K_a V)^{1/2}$ وبالتالى ،

$$[H^+_{(aq)}] \approx \frac{\alpha}{V} \quad \text{حيث أن}$$

$$[H^+_{(aq)}] = \left(\frac{K_a}{V} \right)^{1/2} \quad \text{فإن}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log V \quad \text{وإن}$$

وحيث أن التركيز بالمول / لتر "C" يساوى $\frac{1}{V}$ (C = $\frac{1}{V}$ mol/l) فإن:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

وبالتالى فإن

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_a) \quad (8)$$

ويعنى ذلك بالنسبة لحمض ضعيف، أنه حينه، أن ثابت $\text{p}K_a$ (is a constant) فإن زيادة قهرها عشرة مرات فى التركيز، سوف تقلل قيمة pH بحوالى 0.5 من الوحدة (بالمقارنه بتقص قدره ١ وحدة بالنسبة لحمض قوى). وقد تأيدت تلك العلاقة بالملاحظات التجريبية.

القواعد القوية Strong Bases

أشهر القواعد القابلة للتأيان فى الماء شيوعا هى هيدروكسيدات الصوديوم، والبوتاسيوم، ولذلك فإنها تعرف بالقلويات. ويصنف كل من هذين المركبين بالقاعدة القوية، كما هو الحال بالنسبة لهيدروكسيدات الفلزات الأخرى فى المجموعة 1A، 2A (معدا هيدروكسيد البريليوم الذى يعتبر مترددا).

وفى الحالة الصلبة، تكون هذه الهيدروكسيدات متأينة بصفة غالبية، وأن عملية التأيوان فى الماء هى ببساطة فصل المحتويات الأيونية من الصلب، على هيئة أنواع معاهة. وكما هو الحال بالنسبة للأحماض القوية. يتجة الاتزان فى الماء نحو اليمين أى تتحول القاعدة كلية الى الحمض المقترن معها، أو بمعنى آخر تتأين القاعدة القوية تأينا كاملا، ويؤول تركيز القاعدة المذابة إلى الصفر. وبذلك لا يوجد حالة اتزان ولا ينطبق قانون فعل الكتلة على تأين القاعدة القوية. والنليل الذى يؤيد الادعاء بأنها قواعد قوية، إنما يأتى من قياسات الرقم (أو الاس) الهيدروجينى. فمثلا، وجد أن قيمة pH لمحلول 0.1M من هيدروكسيد الصوديوم يساوى 13. وعند تخفيف القلوى بالتتابع بالماء ليعطى 0.01M، 0.001M..... الخ فإن قيمة pH تهبط إلى 12، 11.... الخ. ويمكن توضيح قيم pH هذه كما يلي:

يحتوى محلول 0.1 M NaOH_(aq) على 0.1 mol من OH⁻_(aq). ومادام القلوى قويا، فإن pOH للمحلول تتحدد من المعادلة التالية:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-(\text{aq})] = -\log 0.1 = 1$$

وحيث أن

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (at 298 K)}$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 1 = 13$$

ويمكن إيجاد القيم 12 ، 11 للأس الهيدروجيني بطريقة مماثلة .

ومن الجدير بالذكر أن التخفيف المتتابع لمحلول مائي لقلوى لا يمكنه أن يؤدي إلى قيمة pH أدنى من 7 . (وهي تمثل قيمة pH للماء النقي) ، إذ أن تركيز $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ من الماء ، والذي يمكن إعماله بصفه عادية بالمقارنه بتركيز $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ الأتى من القلوى ، هو الأى المساهم الأساسى . وبعبارة أخرى ، فإن pOH لمحلول $10^{-8} \text{ NaOH}_{(\text{aq})}$ ، لا تكون 8 ، ولكنها أقل (أو أدنى) بمقدار ما من 7 .

$$\text{pOH} (10^{-8} \text{ NaOH}_{(\text{aq})}) < 7$$

وتعطى حينئذ قيمة pH أكبر قليلا من 7 .

ولنفس هذا النوع من الأسباب ، فإن قيمة pH لمحلول مائي من حمض لا يمكنها أن تكون أكبر من 7 مهما كان الحمض مخففا .

القواعد الضعيفة Weak Bases

تعتبر الأمونيا (NH_3) ، قاعدة ضعيفة مثالية ، وهي تتفاعل مع الماء طبقا للمعادلة

التالية :



فإذا كانت K_b ، هي ثابت تفكك القاعدة ، فإنه يمكن التعبير عن معادلة ثابت

الانزان كمايلى :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{eq}} [\text{OH}^-(\text{aq})]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{eq}}}$$

وبالنسبة للقواعد الضعيفة أحادية الهيدروكسيل يكون $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$ ،

حيث C_b - تركيز القاعدة الضعيفة . ويضرب هذه العلاقة فى (-1) ، والتعبير باللوغارتم :

$$\therefore \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C_b)$$

$$pK_w = pH + pOH \quad \text{وبالتعويض في العلاقة}$$

$$\therefore pH = pK_w - 1/2 (pK_a - \log C_b) \quad (9)$$

وهكذا ينطبق قانون اوستفالد على القواعد الضعيفة مثلما ينطبق على الاحماض

الضعيفة في المحاليل المائية . وسوف نطبق التعبير التقريبي في المثال التالي :

مثال (١٣) احسب pOH ، وبالتالي pH لحلول 0.1M مائي للامونيا ،

إذا علمت أن $K_b = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ عند 298 K .

الحل ، في هذه الحالة

$$\alpha = (K_b V)^{1/2}$$

وحيث أن $V = 10$ (فإنه يوجد 1 مول من الامونيا في 10 لتر من المحلول) ، ويكون

لدينا

$$\begin{aligned} \alpha &= (1.8 \times 10^{-5} \times 10)^{1/2} \\ &= ((1.8 \times 10^{-4})^{1/2}) = 0.0134 \end{aligned}$$

وتركيزات أيونات $\text{OH}^-_{(aq)}$ هو $\frac{\alpha}{V}$ ، وبذلك نجد أن

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-_{(aq)}] &= \frac{0.0134}{10} = 0.00134 \\ &= 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} pOH &= -\log(1.34 \times 10^{-3}) \\ &= -(0.1271 - 3) = 2.87 \quad (29) = 2.87 \end{aligned}$$

وحيث أن

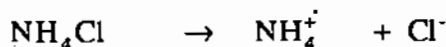
$$pH + pOH = 14$$

$$\therefore pH = 14 - 2.87 = 11.13$$

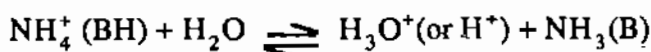
تأين الاملاح التي تحك كأحماض ضعيفة

سوف نقتصر هنا على تلك الاملاح التي تنشأ من تعادل حمض قوى ، مع قاعدة

ضعيفة مثل (BHA) NH_4Cl الناشئة من تعادل (B) NH_3 مع (HA) HCl



وحيث أن BH يسلك في الماء كحمض ضعيف



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على الإتزان

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{BH}]} \quad (10)$$

فإذا كان تركيز الملح هو C_s ، وبإهمال الإشارات على الرموز الخاصة بالأيونات

الناتجة من الملح BHA .

$$\therefore C_s = [\text{BH}] + [\text{B}] \quad ; \quad [\text{B}] = [\text{H}^+] \quad ; \quad [\text{BH}] = C_s - [\text{H}^+]$$

وبالتعويض عن قيمة [B] ، [BH] في العلاقة (10) ، نجد أن

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{(C_s - [\text{H}^+])} \quad (11)$$

وعندما يكون تركيز C_s للملح عاليا نسبيا أى 10^{-3} أو أقل قليلا ، فإنه يمكن

إهمال $[\text{H}^+]$ بالنسبة للمقدار C_s ، وتصبح العلاقة (11) كما يلي :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_s} \quad (12)$$

ويلاحظ أن المعادلة (12) تشبه تماما العلاقة (7-a) ، مما يوضح أن الملح

المذكور ، هو في الحقيقة حمض ضعيف ، وبذلك يكون :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_s}$$

ومنها يكون

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \log C_s) \quad (13)$$

ومن الجدير بالذكر أن K_a ، وهو ثابت تأين الحمض BH ، يرتبط بثابت التأين

K_b للقاعدة المقترنه معه ، بالعلاقة

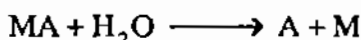
$$K_w = K_a \times K_b \quad ; \quad pK_w = pK_a + pK_b \quad (14)$$

وبالتعويض عن pK_a من العلاقة (14) ، فى العلاقة (13) نجد أن

$$pH = 1/2 pK_w - 1/2 (pK_b + \log C_s) . \quad (14 - a)$$

تأين الأملاح التى تسلك كقاعدة ضعيفة .

سوف ندرس كمثال ملحا ناشئا من تعادل حمض ضعيف مثل حمض الاسيتيك CH_3COOH مع قاعدة قوية مثل $NaOH$ (هيدروكسيد الصوديوم) . وعندما يتوب هذا الملح (CH_3COONa) فى الماء (وإنرمز له بالرمز MA) ، فإنه يتأين تأينا كاملا .



ولكن يسلك A فى الماء كقاعدة ضعيفة طبقا للتفاعل التالى :

وسوف نهمل هنا أيضا وضع الشحنات على كل من M ، HA ، A . وبتطبيق

قانون فعل الكتلة على الاتزان

$$K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A]} \quad (15)$$

وإذا كان تركيز الملح هو C_s ، فإن

$$[HA] = [OH^-] \quad , \quad [C_s] = [A] = [HA]$$

$$\therefore [A] = C_s - [OH^-]$$

وبالتعويض فى العلاقة (15) ، نجد أن

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_s - [OH^-]} \quad (16)$$

وعندما يكون تركيز الملح C_s عاليا ، أى 10^{-3} ، أو أقل قليلا ، فإنه يمكن إهمال

$[OH^-]$ بالمقارنة للمقدار C_s ، وتؤول العلاقة (16) الى

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_s} \quad ; \quad [OH^-] = \sqrt{K_b C_s} \quad (17)$$

ومنها نجد أن

$$pOH = 1/2 (pK_b + \log C_s) \quad ; \quad (18)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - 1/2 (\text{pK}_b - \log C_s) \quad (18 - a)$$

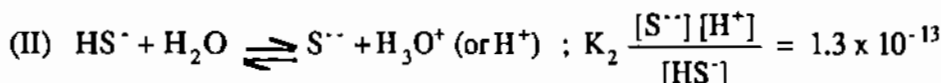
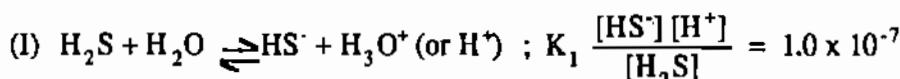
ويلاحظ أن العلاقتين (18 - 18a) تشبهان تماما العلاقتين (9,8) .

ويمكن التعويض عن pK_a بما يناظرها في العلاقة (14-a)

$$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_w + 1/2 (\text{pK}_a + \log C_s)$$

تأين الأحماض عديدة القاعدية .

الأحماض عديدة البروتون، أو عديدة القاعدية هي تلك التي تحتوى على أكثر من ذرة هيدروجين قابلة للتأين . وتتأين مثل هذه الأحماض غالبا على خطوات ، ولكل خطوة ثابت اتزانها ، وثابت تأينها المميز لها . فمثلا حمض كبريتيد الهيدروجين ثنائي القاعدية ، يتأين كما يلي :



ويعنى $K_2 = K_1 \times 10^{-6}$ ، أن HS^- حمض أضعف بكثير من H_2S . وفي محلول من H_2S فى الماء يكون $[\text{HS}^-] = [\text{H}^+]$. ويحتوى المحلول المركز من H_2S فى الماء عند 25°C ، وضغط 1atm على 0.1 mol l^{-1} ، وبذلك ، فإنه من العلاقة (I) تكون

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.0 \times 10^{-7} \times 0.1} = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4} \text{ Ml}^{-1}$$

وحيث أن K_2 صغيرة جدا ، فإن جزءا صغيرا جدا من أيونات البيكبريتيد (HS^-) سوف يتفكك . وذلك ، فإن تفكك الخطوة الثانية لا يقلل من تركيز أيون (HS^-) فى المحلول إلى حد يذكر . وعمليا ، يصبح تركيز أيون $[\text{H}^+]$ ، مساويا لتركيز أيون (HS^-) . ويمكن حساب تركيز أيون $[\text{S}^{2-}]$ من علاقة ثابت الاتزان K_2 .

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.3 \times 10^{-13} = \frac{1.0 \times 10^{-4} [\text{S}^{2-}]}{1.0 \times 10^{-4}}$$

$$\therefore [S^{2-}] = 1.3 \times 10^{-13} \text{ M/l}$$

وبذلك يتضح أن تركيز أيون $[H^+]$ ، لايساوى تركيز أيون $[S^{2-}]$. وأن تركيز أيون $[S^{2-}]$ يساوى ثابت أتران الخطوة (II) .
 وفى الحقيقة فإن تركيز الأيون ثنائى الشحنة بالنسبة للأحماض عديدة القاعدية ، يساوى عمليا ثابت تأين الخطوة الثانية . وبإدماج خطوتى التفكك I ، II ، نحصل على ثابت التأين الكلى للحمض .

$$\begin{aligned} K_1 \times K_2 = K &= \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \\ &= \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^7 \times 1.3 \times 10^{-13} \\ &= 1.3 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

وفى المحلول المركز يكون $[H_2S] = 0.1 \text{ mol/l}$ وبذلك يكون

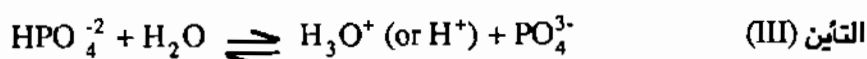
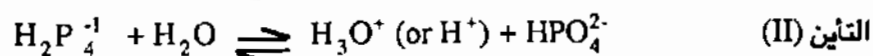
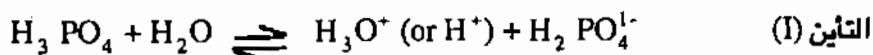
$$[H^+]^2 [S^{2-}] = 1.3 \times 10^{-20} \times 0.1 = 1.3 \times 10^{-21}$$

مثال (١٤) محلول يحتوى على حمض HCl يعطى أيونات H^+ تركيزها

$[H^+] = 0.01 \text{ mol/l}$ أوجد تركيز $[S^{2-}]$ فى هذا المحلول .

$$[S^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-21}}{0.01} = 1.3 \times 10^{-19} \text{ mol/l}$$

ويتأين حمض الفسفوريك (ثلاثى القاعدية) على ثلاثة خطوات :



وتعبير ثابت الأتران الكلى هو

$$K = K_1 \times K_2 \times K_3 = \frac{[H^+]^3 [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

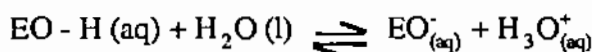
$$= 2.3 \times 10^{-22}$$

العوامل التي تؤثر على قوة الحمضى ، والقاعدة

The Nature of Hydroxides طبيعة الهيدروكسيدات

الأحماض الأوكسجينية (oxy acids) والقلويات ، عبارة عن هيدروكسيدات . أى

أنها تشتمل على مجموعة OH . ففى محلول مائى قد يسلك الهيدروكسيد كحمض :



أو كقاعدة :



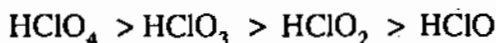
وسوف يتدعم السلوك الحمضى بواسطة عنصر سالب الكهربية (E) ذى قابلية لاستقبال الكترونات ، وبذلك يسهل عملية فقد بروتون ، وبذلك فإنه عادة ما يكون هذا العنصر (E) عبارة عن لافلز ، كما أن الأحماض الأوكسجينية من النوع $\text{EO}_x (\text{OH})_y$ شائعة بصفة خاصة ، بالرغم من أنه غالبا ما يعبر عنها بالشكل الذى يلقى وجود مجموعة الهيدروكسيل .

Sulphuric acid H_2SO_4 or $\text{SO}_2 (\text{OH})_2$

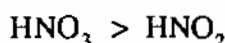
Chloric (VII) acid HClO_4 or $\text{ClO}_3 (\text{OH})$

Nitric acid HNO_3 or $\text{NO}_2 (\text{OH})$

وكلما كثر عدد ذرات الأوكسجين سالبة الشحنة المرتبطة بذرة اللافلز المركزية ، كلما كان من السهل انطلاق البروتون ، وكلما كان الحمض أقوى ، وبذلك فإننا نلاحظ الترتيب التالى لقوة الحمض :



وأن

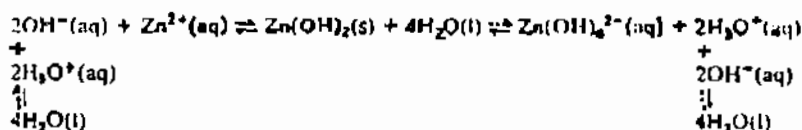


وإذا كانت مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بعنصر موجب الكهربية (مثل الفلزات فى المجموعتين 1A ، 2A) فإن الهيدروكسيد سوف يسلك فى المحلول المائى كقاعدة ، وفى الحقيقة ، فإن الصفة الغالبة لهذه الهيدروكسيدات هى الأيونية ، وأن أيونات OH^-

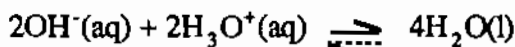
موجودة من قبل فى المركبات الصلبة .

وفى حالة العناصر ذات القابلية الوسط لجذب الالكترونات ، فإنه قد يوجد لها فرصة لكى تسلك هيدروكسيدات كقلوى ، وفرصة أخرى تكون فيها أكثر تمثيلا لحمض اكسجينى ، كما هو الحال بالنسبة لبعض الهيدروكسيدات مثل هيدروكسيد الخارصين ، وهيدروكسيد الرصاص (II) . وكل من هذين الهيدروكسيدات شحيح النويان فى الماء . وبالرغم من ذلك ، فإن المحاليل الناتجة تزرق عباد الشمس الأحمر ببطء ، تاركة شكا بسيطا بأنها تسلك كقلوى عند هذه الظروف .

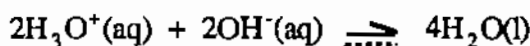
ولكن ، فى وجود قلوى قوى (مع هذا الهيدروكسيد) مثل هيدروكسيد الصوديوم ، سوف تنتج أملاح الصوديوم . ويمكن تفسير ذلك بوجود ميل نحو الخاصية الحمضية . وتعرف مثل هذه الهيدروكسيدات بأنها مترددة (amphoteric) . ويمكن تفسير ذلك السلوك ببساطة ، باعتبار أن هناك اتزاناً ينشأ فى محلول . وفى حالة هيدروكسيد الخارصين .



وفى الماء يتجه الاتزان ناحية اليسار ، أى أنه توجد زيادة من أيونات الهيدروكسيل بالمقارنة بأيونات الهيدروكسونيوم ، وبالتالي يكون التفاعل قلويا . ويمكن إزاحة الاتزان أكثر ناحية اليسار بإضافة أيونات $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ (لحمض قوى) الذى يتحد مع أيونات $\text{OH}^-(\text{aq})$ لتكوين الماء .



وبناء على ذلك ، فإن هيدروكسيد الخارصين ينوب تماما ، ويصبح المحلول محتويا على أيونات $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. وإذا أضيفت أيونات $\text{OH}^-(\text{aq})$ (لقلوى قوى) ، فإن الإتزان سوف يزاح ناحية اليمين نظرا لأن أيونات الهيدروكسونيوم الموجودة فى خليط الاتزان ، سوف تزاح لينتج الماء .

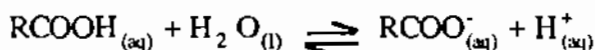


ومرة أخرى فإن هيدروكسيد الخارصين ينوب تماما ، ولكن فى هذه المرة ، فإن المحلول يحتوى على أيونات خارصينات (zincate) $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ، والتي يعبر عنها أحيانا

بالشكل $Zn O_2^{2-}$ (aq).

الأحماض العضوية Organic Acids

تعتمد قوة حمض كربوكسيلي عضوي (RCOOH) مرة ثانية على قابلية مجموعة (RCOO⁻) على جذب الكترولونات بعيدا عن ذرة الهيدروجين ، مما يسمح بتحريره على هيئة بروتون .



ويعتمد ذلك بصفة خاصة على طبيعة المجموعة (R -) ، وقمما يلي قيم pK_a (عند 298K) لحمضى الاسيتيك ، وأحماض كلورواسيتيك ، والتي يتضح منها أن قيم pK_a تقل (وبالتالي تزداد قوى الاحماض) بزيادة استبدال الهيدروجين بالكلور .

المركب	الصيغة	مجموعة R-	pK_a
Ethanoic	CH ₃ COOH	CH ₃ --	4.76
Chloroethanoic	CH ₂ ClCOOH	ClCH ₂ --	2.86
Dichloroethanoic	CHCl ₂ COOH	Cl ₂ CH--	1.29
Trichloroethanoic	CCl ₃ COOH	Cl ₃ C--	0.65

ويمكن تفسير زيادة الحمضية فى هذه السلسلة كما يلي : إن ذرة الكلور عبارة عن جاذب للإلكترون بقوة ، بالمقارنة بذرة الهيدروجين . وينتج عن ذلك فى مجموعة OH - أن ذرة الأكسجين فى الحمض سوف تصبح أكثر (δ⁺) عنها فى المركب الأم (حمض الاستيك) . وسوف يؤدي ذلك إلى تيسير إزاحة بروتون ، وبالتالي زيادة فى قوة الحمض . ومحصلة إدخال ثلاث ذرات كلور فى الجزيء هو الحصول على حمض نهائى متوسط القوة ، ويقال إن ذرة الكلور تمارس تأثير حتى (-1) (a-1 inductive effect) ، وذلك بالمقارنة بذرة الهيدروجين .

وإذا أخذنا فى الاعتبار حمض الاسيتيك ، والأحماض الأخرى التى تحل فيها مجموعة الكيل محل ذرة الهيدروجين فى مجموعة (CH₃-) ، فإننا سوف نجد زيادة فى قيمة pK_a (أى نقص فى القوة الحمضية) . ويمكن تفسير ذلك كما يلي :

نظرا لأن مجاميع الألكيل محررة للإلكترون تحريرا طفيفا ، بالمقارنة بذرة

الهيدروجين (أى أنها تمارس تأثيرا من النوع +1) ، فإنها سوف تميل إلى جعل ذرة الاكسجين فى مجموعة (OH-) اقل (δ^+) عنها فى حمض الاسيتيك ، وبالتالي تصبح عملية تأين الحمض اكثر صعوبة . وفيما يلى بعض قيم pKa لبعض مشتقات حمض الخليك ، والتي حلت فيها مجموعة الألكيل محل ذرة الهيدروجين .

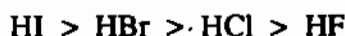
الحمض	الصيغة	مجموعة R-	pK _a
Ethanoic	CH ₃ COOH	CH ₃ —	4.76
Propanoic	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ —	4.87
Butanoic	C ₂ H ₅ CH ₂ COOH	C ₂ H ₅ CH ₂ —	4.82
Pentanoic	C ₃ H ₇ CH ₂ COOH	C ₃ H ₇ CH ₂ —	4.86
2,2-dimethylpropanoic	(CH ₃) ₃ CCOOH	(CH ₃) ₃ C—	5.05

والعوامل المستولة عن تحديد قوة حمض فى محلول مائى ، هى فى الحقيقة اكثر تعقيدا مما سبق الاشارة اليه . فمثلا ، أى عامل يؤدي إلى تثبيت (RCOO⁻) بالنسبة للحمض (RCOOH) سوف يكون من المتوقع له أن يؤدي إلى زيادة فى قوة الحمض . ومن المتوقع من الاستبدال الساحب للالكترين ، مثل ذرات الكلور ، أن تؤدي إلى ثبات زائد (extra stability) ، وذلك بإزاحة الشحنة السالبة من موقعها على الأنيون . ولكن يجب الاشارة بأن طبيعة المنيب أيضا ذات أهمية ، وأنه يجب أن يقارن الفرق فى الثبات بالنسبة لمجموعة (RCOO⁻(aq)) ، والحمض (RCOOH) ، وكيف يتأثر ذلك الثبات بالمستبدلات فى الحمض . وهذا بالتالى يعتمد على التغيرات فى الطاقة الحرة . ويجب أن يؤخذ بعين الاعتبار كل من عاملى الانتالبي ، والانتروبي ، وسوف ندرس مثل هذه العوامل بالنسبة لها ليدات الهيدروجين فى الجزء التالى من هذا الباب .

الطاقة ، وتحولاتها فى اتزان حمض - قاعدة .

The Energetics of Acid - base Equilibria .

تقدم هاليدات الهيدروجين توضيحا جديرا بالاهتمام بالنسبة لاسلوب تطبيق مبادئ الطاقة وتحولاتها على اتزان حمض - قاعدة . ويسرى تتابع تناقص قوى هاليدات الهيدروجين كما يلى :

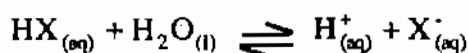


وهذا الترتيب يضاد المبدأ المستخدم فى القسم السابق من هذا الباب ، وبالذات فيما يختص بأنه كلما كانت الذرة أكثر سالبية ، بالإضافة إلى وجود ذرة الهيدروجين الحمضية (acidic hydrogen atom) كلما كان الحمض أقوى . وبالرغم من أن ذرة الكلور أكثر الهالوجينات سالبية كهربية ، إلا أن فلوريد الهيدروجين HF هو الحمض الأضعف بكثير ($\text{pK}_a = 3.25$) ضمن الأحماض الأربع .

فى محلول مائى تسلك HI ، HBr ، HCl كأحماض قوية ، أما فى وسط أكثر حمضية من الماء مثل حمض الفورميك (HCOOH) ، والذى يعمل كقاعدة تبعا لذلك ، فإن الترتيب الموضح أعلاه بالنسبة لتناقص قوة الحمض سوف يتضح ويظهر جليا . ويمكن بدراسة تغيرات الطاقة المصاحبة لكل اتزان أن نفسر هذا الترتيب غير المتوقع .

فثابت تفكك الحمض K_a ، يرتبط بالتغير فى الطاقة الحرة القياسية بالنسبة للعملية

التالية ،



بواسطة العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

ويعنى ذلك أنه عند درجة حرارة معينة ، فإنه كلما كان التغير فى الطاقة الحرة أكثر سالبية ، كلما كان ثابت التفكك أكبر ، وكلما كان الحمض أقوى . وبالتالي فإن التغير فى الطاقة الحرة القياسية يشتمل على حد الانتالبي ، وحد الإنتروپى ، وبالنسبة للأحماض الأربع ، فإن قيم ΔH° (298K) لاتوازن كل منها هى :

	HF	HCl	HBr	HI
Standard enthalpy of dissociation, $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	-13	-59	-63	-57

أى أن التغير فى الإنتالبي القياسى بالنسبة لتفكك HF فى محلول مائى يكون لدرجة ملحوظة أقل طردا للحراره (less exothermic) ، بالمقارنة بالأحماض الثلاث الأخرى . ولكى يمكن تتبع السبب فى ذلك فإنه من الضرورى كتابة تورة من نوع بورن - هابر لكل تفكك ، ومقارنة الحدود . وعند إجراء ذلك ، سوف يثبت فى النهاية أن الإنتالبي العالى (high enthalpy) لنويان جزئيات HF غير المتأينة (نتيجة للرابطة الهيدروجينية) ، وأن القيمة العالية لطاقة الرابطة H - F هما السببان الرئيسيان لذلك .

وفيما يلي قيم $T\Delta S^\circ$ (298K) لكل أتران

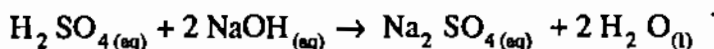
$T\Delta S^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	HF	HCl	HBr	HI
	-29	-13	-4	+4

وهنا تكون النزعة مطردة الى حمضا ، موضحة أن التغير في الانتروبي يصبح اكثر ملامة في اتجاه قوة حمضية اكبر عند الانتقال من HF إلى HI .
وفيما يلي محصلة الجمع الجبري لعاملى الانتالبي ، والانتروبي ، وكذلك القيم المحسوبة لثابت التفكك K_a ، مما يزيد الترتيب الملاحظ لقوة الحمض ، وكذلك القيمة المنخفضة الشاذة لحمض HF .

$\Delta G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	HF	HCl	HBr	HI
K_a (calc)/mol dm ⁻³	+16	-46	-59	-61
	10 ⁻³	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ¹¹

معايرات حمض - قاعدة Acid - base Titrations

يحدث التعادل عندما تضاف الكمية الاستيكيومترية (stoichiometric) أى المتكافئة جزئيا من حمض إلى كمية معطاه (معلومة) من قاعدة ، أو العكس . فمثلا يتطلب التعادل التام لواحد مول من حمض الكبريتيك ، حجما من محلول مائى لهيدروكسيد الصوديوم ، يحتوى بالضبط 2 مول من القاعدة NaOH .

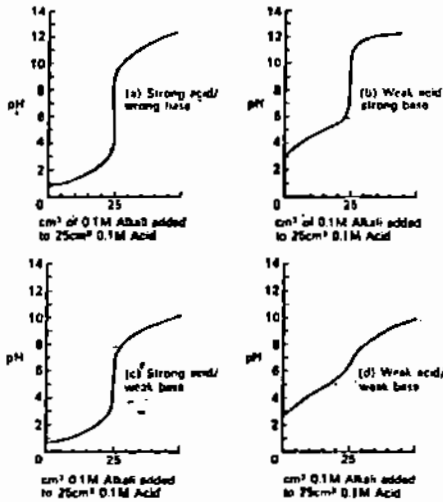


وعادة ، يجرى التعادل عن طريق إجراء معايرة ، أى بإضافة كميات متحكم فيها من إحدى المواد المتفاعلة (عادة الحمض) من سحاحة ، إلى كمية معلومه من المادة المتفاعلة الأخرى (عادة القاعدة) الموجودة فى القارورة . ويمكن تحديد نقطة التعادل (أو التكافؤ) بتعرف أيضا بنقطة النهاية ، بواسطة دليل مرئى ، أو بواسطة تقنية فيزيائية مثل المعايرة ، بالتوصيل الكهربى (conductimetric titration) ، أو التغير فى الانتالبي باستخدام طريقة المعايرة الترمومترية (thermometric titration)

منحنيات المعايرة Titration curves

يوضح الشكل المرافق (١) المنحنيات الناتجة من الرسم البياتى للعلاقة بين pH

مقابل حجم القلوي المضاف الى 25cm^3 من حمض . ويشير المنحنيات الأربع بدورها إلى اتحاد حمض - قاعدة بالنسبة لحمض قوى وحمض ضعيف (مثل حمض الهيدروكلوريك ، وحمض الاسيتيك على الترتيب) . وقاعدة قوية وأخرى ضعيفة (مثل هيدروكسيد الصوديوم) ، ومحلل مائي للامونيا على الترتيب (وتركيز كل منها 0.1M في محلول مائي .

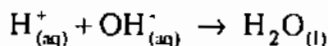


شكل (١) منحنيات المعايرة الأربع التي توضح التغيرات التي تحدث في قيم pH عند إضافة القلوي الى الحمض .

وبالنسبة للتفاعلات بين أحماض أحادية القاعدية (monobasic) وقواعد أحادية الحمضية (mono acid bases) (حيث ينتقل واحد مول من البروتونات لكل مول من حمض - قاعدة) فإن التعادل باستخدام الكميات المتزنة جزيئيا إنما يحدث عندما تتعادل مقادير متساوية جزيئيا من الحمض ، والقلوي . ويتطابق ذلك مع الجزء الرأسى من كل منحنى . ولكن من الواضح أن قيمة pH عند تلك النقطة لا تساوى 7 دائما . وبذلك فإن المحلول سوف لا يحتوى بالضرورة تركيزات متساوية من أيونات $\text{H}^+_{(aq)}$ ، $\text{OH}^-_{(aq)}$.

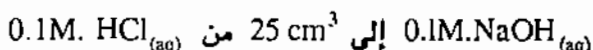
(أ) اتحاد حمض قوى / قاعدة قويه .

حيث أن الأحماض القوية ، والقواعد القوية تكون تامة التآين في محلول مائي ، فإنه يمكن ببساطة النظر الى عملية التعادل طبقا للمعادلة التالية :



وعند نقطة التكافؤ (أو النهاية) (end point) سوف توجد تركيزات متساوية من $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ ، $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ ، وذلك نتيجة للتأين الذاتي البسيط للماء . ويصبح للمحلول رقما هيدروجينيا (pH) قدره "7".
ومن السهل حساب قيمة pH للمحلول بعد إضافة أى كمية من القلوى للحمض ، ويتضح ذلك من المثال التالى ، حيث وجد اتفاق تام بين المعايرة المحسوبة ، والملاحظة .

مثال (١٥) أحسب قيمة pH للمحاليل الناتجة من إضافة كميات متتابة من



الحل ، فى يادىء الأمر كان $[\text{H}^+_{(\text{aq})}] = 0.1, \text{ or } 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ ، وقيمة $\text{pH} = 1$.

وبعد إضافة $x \text{ cm}^3$ من $0.1\text{M. NaOH}_{(\text{aq})}$ ، حيث x أقل من 25 ، فإنه سوف يصبح هناك $(25 - x) \text{ cm}^3$ من حمض غير متعادل ، ولكن زاد الحجم الكلى للمحلول إلى $(25 + x) \text{ cm}^3$ ، ويمكن حينئذ حساب تركيز $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ من العلاقة التالية :

$$[\text{H}^+_{(\text{aq})}] = \frac{10^{-1} (25 - x)}{(25 + x)}$$

وبالتعويض عن كميات x المختلفة فى هذه العلاقة ، فإنه يمكن حساب قيم $[\text{H}^+_{(\text{aq})}]$ ،

وبالتالى قيم pH للمحاليل الناتجة ، ولنتظر طريقة الحساب عندما تكون $x = 10$.

$$[\text{H}^+_{(\text{aq})}] = \frac{10^{-1} (25 - 10)}{(25 + 10)} = 4.29 \times 10^{-2} \text{ mol . l}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+_{(\text{aq})}] = -\log (4.29 \times 10^{-2})$$

$$= - (0.6325 - 2)$$

$$= 1.36 (75) = 1.37$$

وبين الجدول التالى نتائج إضافة كميات مختلفة من x ، وبالنسبة لكميات من x اكبر

من 25 يستخدم التعبير التالى :

$$[\text{OH}^-]_{(\text{aq})} = \frac{10^{-1}(x - 25)}{(25 + x)}$$

ثم نحسب بعد ذلك قيمة pOH ويمكن بعد ذلك تحويلها الى pH ، باستخدام

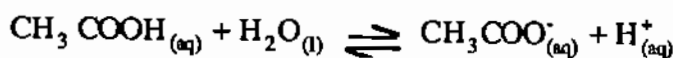
العلاقة التالية :

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

x/cm^3 [H ⁺ (aq)]/mol ℓ ⁻¹ pH	5 0.067 1.10	10 0.0429 1.37	15 0.025 1.60	20 0.0111 1.95	24 0.00204 2.69	24.5 0.00101 3.00	24.9 0.00020 3.70
x/cm^3 [H ⁺ (aq)]/mol ℓ ⁻¹ pH	24.99 0.000020 4.70	25.00 10 ⁻⁷ 7					
x/cm^3 [OH ⁻ (aq)]/mol ℓ ⁻¹ pH	25.01 0.000020 9.30	25.1 0.00020 10.30	25.5 0.00099 11.00	26 0.00197 11.30	30 0.0091 11.96		

(ب) اتعاد حمض ضعيف - قاعدة قوية

يكون الحمض الضعيف متأيّنا تأيّنًا بسيطًا في المحلول المائي ، فمثلا



ومنه يمكن استنباط ثابت تفكك الحمض

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{aq}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq}}} \quad (19)$$

وعندما تضاف قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم ، فإن حمض الاسيتيك سوف

يتحول إلى ملحه وهو أسيتات الصوديوم ، والتي يمكن اعتبارها تامة التأيّن . ويكون تركيز أيونات الاسيتات الناتجة عن هذا الطريق $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ ، اكبر بكثير جدا بالمقارنة بالتركيز الناتج عن تأيّن الحمض الضعيف نفسه .

وعلاوة على ذلك فإنه يمكننا إهمال التأيّن البسيط للحمض الضعيف ، عندما نأخذ

بعين الاعتبار تركيز الحمض غير المتفكك عند الاتزان ، ويصبح الخطأ بسيطًا لدرجة يمكن

إعماله إذا أعدنا كتابة المعادلة السابقة كما يلي :

$$K_a = \frac{[\text{salt}]_{\text{eq}} [\text{H}^+]_{\text{(aq)}}}{[\text{acid}]_{\text{eq}}}$$

ويمكن الآن كتابة هذا التعبير بالصيغة التالية :

$$[\text{H}^+]_{\text{(aq)}} = \frac{K_a [\text{acid}]_{\text{eq}}}{[\text{salt}]_{\text{eq}}}$$

وبذلك فإن ،

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]_{\text{(aq)}} = -\log K_a + \log \frac{[\text{salt}]_{\text{eq}}}{[\text{acid}]_{\text{eq}}}$$

وبالتالي ، فإن

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{salt}]_{\text{eq}}}{[\text{acid}]_{\text{eq}}} \quad (20)$$

وتساعد هذه العلاقة على حساب قيم pH للمحلول أثناء المعايرة .

مثال (١٦) احسب قيمة pH لمحلول بعد أن يكون 15cm^3 من محلول 0.1M من هيدروكسيد الصوديوم قد تم اضافتها إلى 25cm^3 من محلول 0.1M لحمض الاسيتيك (حيث $\text{p}K_a = 4.76$)

الحل : في بادئ الأمر كان تركيز $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{(aq)}} = 0.1$ أو $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. وبعد إضافة 15 cm^3 من $0.1\text{M NaOH}_{\text{(aq)}}$ ، سوف توجد كمية قدرها $(25 - 15) \text{ cm}^3$ من الحمض غير المتعادل ، ولكن يكون حجم المحلول قد زاد إلى $(25 + 15) \text{ cm}^3$. وبذلك فإن

$$[\text{acid}]_{\text{eq}} = \frac{10^{-1} (25 - 15)}{(25 + 15)} = \frac{10^{-1} \times 10}{40}$$

وبالرغم من أن 15 cm^3 من محلول $\text{NaOH}_{\text{(aq)}}$ قد تحولت إلى أيونات $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{(aq)}}$ الخاصة بالملح إلا إنه نظرا لتخفيف المحلول ، فإن تركيز الملح عند

الاتزان $[salt]_{eq}$ ، سوف لا يكون 0.1 أو $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ولكن يمكن تعيينه من الصيغة التالية :

$$[salt]_{eq} = \frac{10^{-1} \times 15}{(15 + 25)} = \frac{10^{-1} \times 15}{40}$$

وبالتعويض في العلاقة

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]_{eq}}{[acid]_{eq}}$$

$$\therefore pH = 4.76 + \log \left(\frac{10^{-1} \times 15}{40} \right) / \left(\frac{10^{-1} \times 10}{40} \right)$$

$$= 4.76 + \log 1.5$$

$$= 4.94$$

(ج) اتحاد حمض قوي / قاعدة ضعيفة .

تتأين القاعدة الضعيفة تأينا بسيطا في المحلول المائي ، وذلك عكس الحمض القوي

الذي يكون تام التأين . فمثلا يحدث الاتزان التالي لمحلول الامونيا في الماء



ومنه يمكن استنباط ثابت تفكك القاعدة

$$K_b = \frac{[NH_4^+(aq)]_{eq} [OH^-(aq)]_{eq}}{[NH_3(aq)]_{eq}}$$

وعند إضافة حمض قوي ، مثل حمض الهيدروكلوريك ، إلى محلول مائي للامونيا ،

فإن كلوريد الامونيوم سوف يتكون ، والذي يمكن اعتباره تام التأين . وسوف يكون تركيز

أيونات الامونيوم $NH_4^+(aq)$ الناتجة عن هذا الطريق اكبر بكثير من تلك الناتجة عن تأين

المحلول المائي للامونيا نفسه . وعلاوة على ذلك ، فإنه يمكننا اهمال التأين البسيط لمحلول

الامونيا المائي ، عند الأخذ بعين الاعتبار تركيز القاعدة غير المتفككة عند الاتزان ، ويكون

الخطأ بسيطا لدرجة يمكن اهماله إذا أعدنا كتابة الصيغة السابقة ، وبذلك فإن :

$$K_b = \frac{[salt]_{eq} [OH^-(aq)]_{eq}}{[base]_{eq}}$$

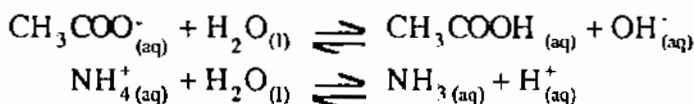
ويمكن إعادة كتابة هذا التعبير كما يلي :

$$[\text{OH}_{(aq)}]_{eq} = \frac{K_b [\text{base}]_{eq}}{[\text{salt}]_{eq}}$$

والذى يمكن منه حساب pOH ، وبالتالي pH للمحلول عند أى درجة من درجات التعادل كما سبق ذكره من قبل .

(د) اتحاد حمضى ضعيف / قاعدة ضعيفة

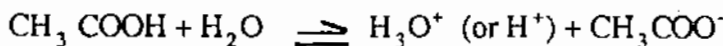
يعتبر اتحاد حمض الاسيتيك ومحلول مائى للامونيا فى محلول مائى ، اتحادا نموذجيا . وعند نقطة التكافؤ لهذه المعاييرة ، فإن الملح الناتج وهو أسيتات الامونيوم ، يمكن اعتباره تام التآين ، وسوف يحدث الاتزان التالى فى المحلول :



والذى يحدد قيمة pH للمحلول الناتج هو القيم النسبية لثابتى الاتزان بالنسبة للاتزانين السابقين . فإذا كانت pK_b للقاعدة $(\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)})$ ، اكبر من pK_a للحمض $(\text{NH}_4^+_{(aq)})$ ، فإن قيمة pH للمحلول سوف تصبح أقل من 7 . وبالعكس فإنه اذا كانت pK_b أقل من pK_a ، فإن قيمه pH للمحلول سوف تصبح اكبر من 7 . ولكن حيث أن كلا من الحمض ، والقاعدة متآينا جزئيا ، فإنه لا يتوقع أن تكون قيمة pH عند نقطة التكافؤ مختلفة كثيرا عن 7 ، وعادة ما يكون ذلك صحيحا . ويكون منحنى pH ، أقل انحدارا عند نقطة التكافؤ . ولكن لا يوجد دليل مقنع لتحديدها .

تأثير الأيون المشترك على تأين الكتروليت ضعيف

عند إضافة أيون اسيتات (من تفكك الكتروليت قوى مثل أسيتات الصوديوم ، أو البوتاسيوم) الى محلول حمض أسيتيك (وهو الكتروليت ضعيف) ، فإنه طبقا لقانون فعل الكتلة ، ومبدأ لوشاتلية ، سوف يقلل تأين حمض الاسيتيك ، مما يؤدي الى نقص تركيز أيون الهيدروجين لدرجة كبيرة :



ويطلق على خفض تأين الكتروليت ضعيف ، نتيجة لإضافة زيادة من إحدى أيونات

اليه ، تعبير تأثير الأيون المشترك (common ion effect) ويعرف الأيون المضاف بالأيون المشترك (common ion) . ومن الجدير بالذكر أن ثابت التأيّن في هذه العملية ، لا يتغير نتيجة لإضافة ذلك الأيون المشترك .

ويوضح المثال التالي ، مدى النقص الذي يحدث في تركيز أيون الهيدروجين ، نتيجة لإضافة أيون الأسيتات إلى محلول حمض أسيتيك .

مثال (١٧) : احسب تركيز أيون الهيدروجين (أو أيون الهيدرونيوم) عند إضافة محلول 0.2 M ; 500ml حمض الأسيتيك إلى 0.2 M ; 500 ml من أسيتات الصوديوم ، وذلك عند 25°C ، علما بأن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ للحمض .
الحل : من المعلوم أنه بالنسبة لمحلول حمض الأسيتيك ، ضعيف التأيّن ، بمفرده ، يكون :

$$[Ac^-] = [H^+]$$

ولكن عند إضافة محلول $Ac^- Na^+$ تامة التأيّن ، فإن تركيز $[Ac^-]$ سوف يكون هو الغالب بكثير على تركيز $[H^+]$. ولكي يبقى ثابت تأيّن الحمض HA ، دون تغيير ، لابد أن تتحد أيونات H^+ مع أيونات Ac^- المضافة إلى المحلول ، لكي تحقق التركيزات الأيونية الموجودة ، قيمة K_a .

وحيث أن الحجم الكلي للمحلول هو 500 + 500 = 1000 ml

وإذا اعتبرنا أن تركيز أيون $x = [H^+]$ ، وحيث أن $Na^+ Ac^-$ تامة التأيّن ، فإن :

$$[Na Ac] = [Ac^-] = \frac{0.3 \times 500}{1000} = 0.15 \text{ Ml}^{-1}$$

وأن التركيز الكلي لأيون الأسيتات $[Ac^-]$ = تركيز $[Ac^-]$ المضافه + تركيز $[Ac^-]$

الناتجة عن تأيّن الحمض .

$$0.15 + x =$$

وتركيز $[HAc]$ عند الاتزان = تركيز $[HAc]$ عند البداية - x

$$= \frac{0.20 \times 500}{1000} - x = 0.1 - x$$

ومن معرفة قيمة ثابت التفكك K_a للحمض نجد أن :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(0.15 + x) x}{0.1 - x}$$

وحيث أن قيمة (x^2) صغيرة ، بالمقارنة بالمقدار $(0.15 x)$ ، وأن المقدار x صغير

بالمقارنة بالمقدار 0.1 ، فإنه يمكن إهمالهما ، وبذلك تختزل العلاقة الأخيرة إلى الصورة التالية :

$$\frac{0.15 x}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \quad \text{ومنها نجد أن}$$

وبذلك ، فقد انخفض تركيز أيون $[H^+]$ بتأثير الأيون المشترك بمقدار $1 / 110$ مرة من قيمته تقريبا . ومن الجدير بالذكر أنه عند إضافة 500 ml من الماء إلى محلول حمض الاسيتيك ، بدلا من نفس الحجم من أسيتات الصوديوم ، سوف ينخفض تركيز أيون $[H^+]$ إلى $1.34 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ بدلا من 1.2×10^{-5} (عند إضافة أسيتات الصوديوم) مما يوضح الأثر الكبير لإضافة الأيون المشترك .

الحاليل المنظمة Buffer Solutions

تؤثر قيمة pH للمحلول الذي يجري فيه تفاعل تأثيرا حاسما على تقدم كثير من التفاعلات الكيميائية ، واستمرارها ولذلك ، فإنه غالبا ما يكون من الضروري ضبط قيمة pH لكل تفاعل ، بطريقة فعالة . وعادة ما تكون قيمة pH للحاليل المائية حساسة لإضافة كميات من الأحماض ، أو القلويات حتى ولو كانت صغيرة جدا .

ولننظر مثلا، تأثير إضافة نقطة واحدة (ولتكن 0.01 cm^3) من محلول $\text{NaOH}_{(aq)}$ ، تركيزه 1.0 M ، إلى لتر من محلول $\text{HCl}_{(aq)}$ ، تركيزه 10^{-5} M .

ففي هذا المثال كانت قيمة pH لمحلول الحمض هي (5) . ولكن عند إضافة نقطة من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، فإن مقدارا قدره 10^{-5} mole من $\text{OH}^-_{(aq)}$ ، سوف يتعادل مع 10^{-5} mole من $\text{H}^+_{(aq)}$ الموجود من الحمض . وتبعاً لذلك ، سوف يهبط تركيز $\text{H}^+_{(aq)}$ ، إلى $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ، وأن قيمة pH للمحلول ، سوف تصبح 7 . ومن الممكن أن يكون لمثل هذا التغيير بمقدار وحدتي pH ، تأثير حرج على مسار أى تفاعل يجري في المحلول .

والمحلول المنظم قادر على أن يبطل تأثير إضافة كميات صغيرة نسبيا من حمض ،

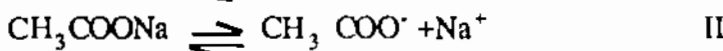
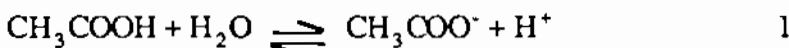
أو قلوى ، على قيمة pH للمحلول . ولمثل هذه المحاليل المنظمة تطبيقات هامة فى عديد من مجالات الكيمياء ، والكيمياء الحيوية . فمثلا ، يعتبر دم الانسان نظاما منظما بطبيعته ، بحيث يحتفظ بقيمة $pH = 7.4$ الضرورية لى يقوم بوظائفه بصفة فعالة ، مثل نقل الاكسجين من الرئتين . وقد اثبت حدوث تغير قدره (0.4) من الوحدات ، أنه قد يؤدي الى الوفاة ، بالرغم من الحقيقة بأن بعض خلايا الجسم تحتوى مانعا (fluid) له قيمة pH منخفضة الى حوالى (5) . ولكن الفعل التنظيمى للدم قادر على أن يبطل التغيرات فى قيمة pH ، التى قد تنتج عن تحرر هذه الموائع ، وبالتالي يصبح من الممكن الحفاظ على القيمة الثابتة والضرورية لقيمة pH فى الدم . والمحاليل المنظمة ضرورية لسببين :

الأول : كما رأينا أعلاه ، وهو أن المحاليل المنظمة قادرة على التهام إضافات صغيرة من حمض أو قلوى دون أن يحدث تغير ملحوظ فى قيمة pH للمحلول .

والثانى - هو أنه يمكن تحضيرها بفرض إعطاء قيمة pH معينة لمحلول ما . وهناك نقطة يجب إدراكها ، وهى أن المحاليل المنظمة عبارة عن مخاليط . فهى قد تكون خليطا من حمض ضعيف والقاعدة المقترنة معه (وذلك بالنسبة لقيم pH ، أقل من 7) ، أو قد تكون عبارة عن قاعدة ضعيفة ، والحمض المقترن معها (بالنسبة لقيم pH أعلى من 7) . فمثلا ، يكون خليط من حمض الاسيتيك ، وأسيئات الصوديوم (التى تعطى القاعدة المقترنة وهى أيون الاسيتات) ، عبارة عن محلول منظم عام ، يعطى قيمة pH ثابتة وقدرها 7 تقريبا . ويمكن ملاحظة الفعل التنظيمى لمثل هذا الخليط من منحنى معايرة HAc مقابل NaOH (بالشكل ١) . فنجد بعد الارتفاع الاستهلالى الأولى فى قيمة pH ، إن الفعل التنظيمى يبدأ فى إحداث التأثير ، كلما نتجت زيادة من أيون الاسيتات ، أثناء عملية المعايرة . وأنه قبل لحظات فقط من نقطة التكافؤ ، يحدث تغير يمكن ادراكه فى قيمة pH . ويحدث الارتفاع الاستهلالى فى قيمة pH ، لأنه عند بدء المعايرة ، تكون قد تكونت كمية صغيرة فقط من أيونات الاسيتات ، ويكون المحلول تقريبا عبارة عن حمض أسيتيك غير متأين .

وتوضح المعادلة I ، II تفاعل تفكك حمض HAc ، AcNa الذى يحدث فى خليط

منظم .



فعند إضافة حمض إلى هذا المحلول المنظم ، سوف يزداد تركيز أيون $[H^+]$ ، فيزاح الإتزان في المعادلة (I) نحو اليسار لتكوين مزيد من حمض الأسيتيك غير المتفكك ، وبذلك يحتفظ بتركيز أيون $[H^+]$ ، دون تغيير يذكر. أما عند إضافة قلوي ، فإن مجموعة OH^- الناتجة من القلوي المضاف ، سوف تتحد مع أيونات H^+ الناتجة من المعادلة I ، مكونة جزيئات الماء . ونتيجة لذلك ، سوف يزاح الاتزان في المعادلة (I) نحو اليمين ، حيث يتفكك المزيد من جزيئات حمض HAc ، مكونة مزيداً من أيونات H^+ ، مع الاحتفاظ بتركيز أيونات $[H^+]$ في المحلول ثابتاً إلى حد كبير .

ولحساب تركيز أيون $[H^+]$ لمحلول منظم ، فإنه يجب التأكيد على أن ظاهرة الأيون المشترك لها دور كبير في هذه العملية . وأن الاتزان الأساسي في نظام لمحلول منظم من حمض ضعيف HAc ، وأحد أملاحه $NaAc$ هو :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على تأين الحمض

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[AH]} \quad (21 - a)$$

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

$$\therefore \log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} \quad , \text{ or}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} \quad (22)$$

وبالتطبيق على معادلة التفكك الموضحة أعلاه

$$\therefore pH = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}]_{aq}}{[CH_3COOH_{(aq)}]_{aq}} \quad (22 - a)$$

ويعطى الربط بين هذه العلاقة (22) ، وتعبير الاتزان ، المفتاح لتفسير الفعل التنظيمي . فإذا أضيفت كمية من قلوي إلى خليط منظم ، فإنها تحول بعضاً من حمض الأسيتيك

إلى أيونات أسيتات . وإذا أضيفت كمية من حمض ، فإنها تحول أيونات الاسيتات الى جزيئات حمض الأسيتيك . وفي كل حالة سوف ينقص تركيزا $[OH^-]_{aq}$ ، $[H^+]_{aq}$ على الترتيب ، نقصا شديدا طبقا للتفاعلين التاليين .



وبالرغم من أن النسبة $\frac{[CH_3 COO^-_{(aq)}]_{eq}}{[CH_3 COOH_{(aq)}]_{eq}}$ هي النسبة $\frac{[A]}{[HA]}$ في العلاقة (22) ، إلا أن العلاقة (22) تشتمل على لوغاريتم هذه النسبة ، مما يوضح أن التغيير يكون أقل .

فمثلا ، لكي يحدث تغير في قيمة pH قدره وحدة واحدة فإن النسبة $\frac{[Ac^-]}{[HAc]}$ يجب أن تتغير بمقدار قدره (10) عشرة . وفي معظم الحالات يكون تأثير إضافة كميات صغيرة من حمض ، أو قلوي ، على قيمة pH ضئيلا للغاية .

ونظرا للتأين الكامل للملح NaAc ، والتأين الضعيف للحمض HAc ، فإن NaAc $\approx Ac^-$ ، بينما يكون HAc مساويا تقريبا للتركيز الكلي للحمض ، وبذلك تؤول العلاقة (22) إلى الصورة التالية :

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad (23)$$

وتستخدم العلاقة (23) في حساب الرقم الهيدروجيني لمحلول منظم عند خلط تركيزين معلومين من الحمض الضعيف وملحه ، أو عند حساب نسبة خلط الحمض مع ملحه ، لتكوين محلول منظم له أس هيدروجيني محدد .

ومن الجدير بالذكر أن أكثر التنظيمات فعالية ، تحدث عندما يكون

(للحمض) $pH = pK_a$ (للمحلول) ، أو عندما يكون (للقاعدة) $pH = pK_b$ (للمحلول) ، وذلك عندما يكون التركيز المولارى للحمض (أو القاعدة) مساويا للتركيز المولارى للملح .

وكلما كان تركيز الحمض ، والقاعدة المتزنه معه عالية (أو القاعدة ، والحمض المقترن معها) ، كلما كان مستودع الخليط أكبر ، وكلما كبرت السعة التنظيمية للمحلول .

مثال (١٨) أوجد الرقم الهيدروجيني لمحلول يحتوى على $0.1 \text{ mol} / \text{l}$ من حمض HAc ($\text{pK}_a = 4.74$) ، واسيتات الصوديوم .

العل : بتطبيق المعادلة (23) ، نجد أن الرقم الهيدروجيني لهذا المحلول يساوى

4.47

لتوضيح الأثر (أو الفعل) التنظيمى للمحلول المنظم ، نورد المثال التالى :

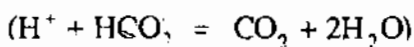
عندما أضيف إلى لتر من المحلول السابق ، فى المثال (١٨) محلول HCl ، 100 ml 0.1M ، أو محلول NaOH ، 100 ml ، 0.1M ، وجد أن قيمتى تركيز $[\text{H}^+]$ على الترتيب تصلان إلى 1.51×10^{-5} ، و 2.62×10^{-5} مما يدل على أن تركيز أيون $[\text{H}^+]$ فى المحلول الاصلى لم يتغير أكثر من 25% .

ومن ناحية أخرى ، فقد وجد عند إضافة 100 ml ، HCl ، mol l^{-1} ، إلى لتر من الماء ، أن تركيز أيون $[\text{H}^+]$ ، قد ازداد بمقدار 100000 مرة .

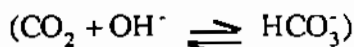
وتتميز أملاح الاحماض عديدة القاعدية ، وأيوناتها بأن لها تأثير منظم . فمثلا يكون لمحلول بيكربونات الصوديوم تأثير تنظيمى ، نظرا لأن أيون البيكربونات هو أنيون ملح حمض ضعيف (حمض الكربونيك) . فإذا أضيف قليل من حمض HCl إلى محلول بيكربونات الصوديوم ، يتكون حمض الكربونيك ، ولا يحدث تغير كبير فى الرقم الهيدروجينى للمحلول .

أما إذا أضيفت هيدروكسيد الصوديوم ، فإن أيونات الكربونات تتكون فى المحلول ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$) ، ولا يحدث أيضا تأثير كبير على تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول .

ويعتبر الدم مثلا جيدا لتوضيح التأثير التنظيمى . والمسئول عن التأثير التنظيمى هما أيون البيكربونات (HCO_3^-) ، وحمض الكربونيك (H_2CO_3) (أو بالآخرى CO_2) . فإذا زاد تركيز أيون $[\text{H}^+]$ ، فإن هذه الزيادة ، لا تلبث أن تزول نتيجة للتفاعل

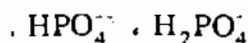


أما إذا زاد تركيز أيون $[\text{OH}^-]$ ، فإنها لا تلبث أن تزول في التفاعل



وبهذه الطريقة يبقى تركيز أيون $[\text{H}^+]$ ثابتا في الدم .

ومن الجدير بالذكر ، أن هناك مواد أخرى تعمل كمواد منظمة مثل



مثال (١٩) احسب التغير في قيمة pH عندما تضاف نقطة (0.01 cm^3) من

محلول $\text{NaOH}_{(aq)}$ ، M ، الى 1 لتر من محلول منظم ، يحتوى على حمض الاسيتيك (0.1M) ، واسيتات الصوديوم (0.1M) .

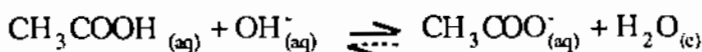
الحل ، لتحديد قيمة pH لمحلول منظم من العلاقة

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HAc}]_{\text{aq}}}$$

$$= 4.76 + \log 1 = 4.76$$

وعند إضافة 0.01 cm^3 من محلول $\text{NaOH}_{(aq)}$ ، تركيزه M ، فإن 10^{-5} mole من

$\text{OH}^-_{(aq)}$ ، يكون قد أضيفت الى الحمض ، والذي سوف تنتج عنه كمية زائدة من أيون الاسيتات ، قدرها 10^{-5} mole ، طبقا للتفاعل التالي :



و الآن يصبح التركيز الكلى لأيون الاسيتات هو :

$$= 0.1 + 0.00001 \text{ mol l}^{-1} = 0.10001 \text{ M}$$

ويصبح تركيز حمض الاسيتيك هو :

$$(0.1 - 0.00001) \text{ mol l}^{-1} \text{ ,or } 0.09999 \text{ M}$$

وتحدد قيمة pH الجديدة من العلاقة التالية

$$\text{pH} = 4.76 + \log \left(\frac{0.10001}{0.09999} \right)$$

$$= 4.76$$

أى أن تأثير اضافة كمية صغيرة من القلوى إلى محلول منظم يكون بسيطا لدرجة اهماله .

وهذه النتيجة تغاير بشدة تلك التى امكن الحصول عليها عند بداية هذا الباب بالنسبة للتغير

في قيمة pH عندما تضاف نقطة من $\text{NaOH}_{(aq)}$, M إلى محلول غير منظم من حمض الهيدروكلوريك .

وبالنسبة لمحلول منظم من قاعدة ضعيفة / حمض مقترن يكون اسلوب التأثير مشابهها حيث يمكن تطبيق الصيغة التالية

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{weak base}]_{\text{eq}}}{[\text{conjugate acid}]_{\text{eq}}}$$

حيث تشير pK_a الى الحمض المقترن

فمثلا ، في حالة محلول منظم محضر من خلط محلول مائي للامونيا مع محلول مائي لكلوريد الامونيوم تتحدد قيمة pH من الصيغة التالية

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3(aq)]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+(aq)]_{\text{eq}}}$$

ويوضح المثال التالي كيف يمكن حساب الكميات عند تحضير محلول منظم ذي قيمة pH محددة.

مثال (٢٠)

احسب الحجم من $\text{HCOONa} (aq)$, 0.1 M, الذي يجب اضافته إلى لتر من محلول حمض الفورميك (0.1M) لكي يعطى محلولاً منظماً ذا قيمة $\text{pH} = 3.50$ ، علماً بأنه بالنسبة لحمض الفورميك $\text{pK}_a = 3.75$

الحل ، نفترض الحجم المضاف هو x ، وسوف يصبح المحلول اكثر تخفيفاً ، ويعين تركيزاً $\text{HCOO}^- (aq)$ ، $\text{HCOOH} (aq)$ من العلاقة

$$[\text{HCOO}^- (aq)] = \frac{x}{(1+x)} 0.1 \quad [\text{HCOOH} (aq)] = \frac{1}{1+x} 0.1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCOO}^- (aq)]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH} (aq)]_{\text{eq}}}$$

$$3.50 = 3.75 + \log \frac{x}{1}$$

وبالتالى فان :

$$\log x = - 0.25$$

$$x = \text{antilog } - 0.25 = \text{antilog } \bar{1}.75$$

$$= 0.562 \text{ l , or } 562 \text{ cm}^3$$

تحديد قيمة pH لحلول باستخدام معاليل منظمة

يمكن تحديد قيمة pH مجهولة لحلول بدقة ± 0.1 من الوحدة ، وذلك بإضافة نقط قليلة من محلول دليل جامع (universal indicator) ، ومقارنة اللون الناتج بالألوان الموجودة بالكتالوج المورد مع الدليل ، وعند تحديد القيمة التقريبية للرقم الهيدروجينى ، تحضر مجموعة من المحاليل المنظمة لكى تغطى هذا المدى ، ثم توضع حجوم متساوية من هذه المحاليل المنظمة فى انابيب متماثلة ، ويضاف الى كل منها نقطتان أو ثلاث من دليل ، بحيث يكون مدى تشغيله مرادفاً لذلك المدى من قيم pH ، ثم يوضع نفس الحجم من المحلول المجهول فى انبوبة مماثلة ، ويضاف إليه نفس العدد من نقط الدليل الذى أضيف من قبل للانابيب السابقة . وبالنظر الى اسفل على طول الانبوبة مع وضع ورقة بيضاء خلفها ، سوف ينتج لون يضاهاى (colour match) لون أحد المحاليل المنظمة الموجودة فى مجموعة الانابيب المحضرة . وبهذه الطريقة يمكن تحديد قيمة pH لمحلول إلى دقة حوالى 0.1 من الوحدة ، وفى بعض الحالات بدقة اكبر .

وفى طريقة أخرى تضاف نقط قليلة من دليل مناسب الى المحلول المجهولة قيمة pH

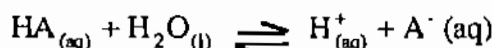
له ثم تحدد النسبة باستخدام مقياس الشدة اللونية (colorimeter) $\frac{[\text{In}^-(\text{aq})]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}(\text{aq})]_{\text{eq}}}$

وبمعرفة قيمة pK_{in} للدليل المستخدم ، فإنه يمكن حساب قيمة pH من الصيغة التالية :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{In}^-(\text{aq})]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}(\text{aq})]_{\text{eq}}}$$

تحديد قيمة ثابت التفكك لحمض :

تؤدي قيمة ثابت تفكك الحمض (K_a) دوراً أساسياً في دراسة اتزان حمض - قاعدة ، وسوف تناقش ملخصاً للطرق المستخدمة في تحديد هذا الثابت .
فبالنسبة لأي حمض ضعيف HA ، يتهياً الاتزان التالي في محلول مائي .



وإذا كان التركيز الابتدائي لمحلول مائي للحمض معلوماً ، فإنه يمكن حساب ثابت الاتزان للتفكك ، وذلك بتحديد إما $[H^+_{(aq)}]$ ، أو $[A^-_{(aq)}]$. وعملياً ، فإن الأكثر سهولة هو قياس تركيز $H^+_{(aq)}$ بالمقارنة بتعيين تركيز $A^-_{(aq)}$. وبذلك ، فإن طرق تحديد K_a هي أساساً طرق تحديد pH لمحلول حمض معلوم التركيز . وفيما يلي ملخص لبعض هذه الطرق :

(أ) المعايرة باستخدام مقياس الجهد Potentiometric Titration

يمكن تحديد تركيز $H^+_{(aq)}$ في محلول مائي لحمض باستخدام نظام خلية كهربية انعكاسية (reversible cell) مثل تلك الموضحة في الباب (٨) ، ويستخدم فيها قطب هيدروجيني ، والأكثر مناسبة استخدام قطب زجاجي .

وإذا كان تركيز محلول الحمض هو $C \text{ mol l}^{-1}$ ، فإنه طبقاً للعلاقة التالية يكون لدينا

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$$

$$pK_2 = 2pH + \log C \quad \text{وبالتالي}$$

(ب) طريقة استخدام الدليل Indicator Method

وقد نوقشت هذه الطريقة من قبل عند دراسة المحاليل المنظمة .

(ج) التوصيل الكهربائي في محلول Electrolytic conductivity

وسوف تناقش هذه الطريقة في الباب (١٢) ، حيث تحدد درجة التفكك (α) لحمض ضعيف وحيث أن $[H^+_{(aq)}] = \alpha C$ ، فإنه يمكن تحديد تركيز أيون الهيدروجين ، وبالتالي pK_a .

(د) منحنيات المعايرة Titration curves

توضح المعادلة التالية

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]_{\text{eq}}}{[\text{acid}]_{\text{eq}}}$$

أن النقطة اثناء المعايرة التي يتساوى عندها تركيزا الملح ، والحمض ، تتحدد من

العلاقة التالية :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log 1 = \text{pK}_a$$

ويمكن الوصول الى هذه النقطة عند مرحلة نصف طريق (half - way) المعايرة .
وبذلك ، فإن الموضوع يتلخص فى تحديد قيمة pH (باستخدام جهاز قياس الاس
٨ لهيدروجينى pH meter) عند كل مرحلة من مراحل المعايرة . ومن دراسة منحنى
المعايرة يمكن تحديد قيمة pH عند مرحلة نصف طريق المعايرة .

ويمكن بطريقة اخرى تحديد هذه النقطة ، وذلك بمعايرة الحمض مع قاعدة
قياسية (معلوم تركيزها) وتحديد موضع نقطة التكافؤ . ثم فى تجربة أخرى منفصلة
تضاف نصف كمية الحمض اللازمة لاتمام المعايرة ، ثم تقاس قيمة pH للمحلول الذى حدث
له نصف تعادل . ويمكن اجراء ذلك بطريقة مباشرة باستخدام احدى الطرق التى شرحت من
قبل .

(هـ) من معرفة قيمة التغير فى الطاقة الحرة القياسية .

إذا أمكن تحديد قيمة التغير فى الطاقة الحرة القياسية للتفكك التالى مثلا



فإنه يمكن حساب قيمة K_a من الصيغة التالية

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

وغالبا ما يمكن حساب قيمة ΔG° من معطيات قيم معاملات الديناميكا الحرارية

(ΔS° , ΔH°) المعطاه فى جداول ، والتي تكون قد عينت بطرق معملية . وكما ذكر من قبل ،

فإنه يمكن حساب قيمة K_a للاحماض القوية من هذه العلاقة .

الأدلة ، Indicators

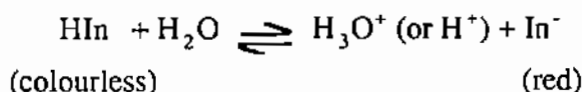
تجرى معايرات حمض - قلوى ، لكى يمكن تقدير الكميات المتكافئة جنونيا

(stoichiometric) من الحمض والقلوى ، والضرورية لكى يحدث التعادل بينها . وأكثر

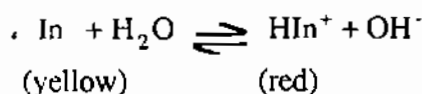
الطرق ملاسة لتحديد نقطة التكافؤ هي باستخدام الدليل الذى يغير لونه أثناء المعايرة . ومن المهم التأكيد على أن الدليل يجب أن يعين نقطة التكافؤ ، وليس من الضروري أن تكون هي النقطة التى تصبح عندها قيمة $pH = 7$ للمحلول .

والأدلة المستعملة فى معايرة حمض قلوئى هي أحماض ، أو قواعد ضعيفة ، يتغير لونها تبعاً لتغير الرقم الهيدروجينى للمحلول الموجود فيه . ومن الأدلة المعروفة منذ زمن قديم هي صبغة عباد الشمس (لونه أحمر فى الوسط الحمضى ، وأزرق فى الوسط القلوئى ، وينفسجى فى المتعادل) . ومنها أيضاً الميثيل البرتقالى ، والميثيل الأحمر ، والفينولفتالين الخ .

الفينولفتالين (HIn) غير المتأين (وهو حمض ضعيف) فى وسط حمضى يكون عديم اللون ، والمتأين فى وسط قلوئى يعطى لونا أحمرًا قرنفليًا . وفى الحالة الأولى تنتج من الحمض المضاف الى المحلول (مثل HCl) أيون H^+ ، الذى يقلل من تأين الدليل ، أما فى الوسط القلوئى ، فإن تأين الدليل سوف يزداد .



أما بالنسبة للميثيل البرتقالى (يرمز له In) فهو قاعدة ضعيفه



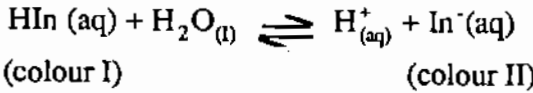
ويعمل وجود حمض ما على زيادة تأينه فيظهر اللون الأحمر ، بينما يؤدي وجود القاعدة على انقاص درجة تأينه (بتأثير الأيون المشترك) وفى هذه الحالة يظهر المحلول بلون الدليل غير المتأين وهو الأصفر .

وهناك نظريات عديدة بالنسبة للأدلة ، تجمع جميعها على تغير لون الدليل عند تغير الرقم الهيدروجينى للمحلول ، ولكننا سوف نقتصر على تفسير أوستفالد لشرح نظرية عمل الدليل كدالة للرقم الهيدروجينى ، وذلك لتوضيح مدى الرقم الهيدروجينى الذى يتغير فيه لون الدليل ، ويعرف بمدى الدليل (indicator range) .

ويتضح من الشكل (١) باستثناء حالة معايرة حمض قوى / قاعدة قوية ، إنه ليس من الضروري أن تكون نقطة التكافؤ هي نقطة $pH = 7$ بالنسبة لجميع المعايرات الأخرى . فإذا كان المرغوب فيه هو تحديد تلك النقطة فى المعايرة التى يكون عندها $pH = 7$ ، لكان كافياً

استعمال دليل واحد لجميع عمليات المعايرة . ومن الواضح أن ذلك ليس هو الحال ، حيث أننا نستعمل مجموعة متكاملة من الأدلة ، طبقا للطبيعة الحقيقية للحمض ، والقاعدة اللذان سوف يتفاعلان مع بعضهما .

ولندرس مثلا دليلا حمضيا ضعيفا ، حيث من الملائم التعبير عن جزيئه بالرمز (HIn) ، ولونه في الشكل غير المتأين (colour I) ، يختلف عنه بالنسبة للشكل المتأين (colour II) (In⁻)



وفي محلول حمض قوى سوف يكون الشكل غير المتأين هو الغالب ، حيث أن الاتزان سوف يزاح ناحية اليسار . ولكن ، في محلول قلوبى قوى ، سوف ترجح كمية (In⁻) (aq) . وهكذا يتغير اللون طبقا لقيمة pH للمحلول . وعند قيم pH عالية جدا ، أو منخفضة جدا ، فإنه يمكن التنبؤ بلون الدليل ، أما عند قيم pH متوسطة ، فإنه لا بد من استخدام صيغة مستتبطة من قانون فعل الكتلة كما يلي :

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

وبطريقة معاملة لما سبق اتباعه بالنسبة للمحاليل المنظمة ، نحصل على العلاقة التالية التي تشابه العلاقة (a - 21)

$$\text{pH} = \text{pK}_{In} + \log \frac{[\text{In}^-]_{eq}}{[\text{HIn}]_{eq}} \quad (24)$$

حيث pK_{In} هي عبارة عن pK للدليل .

أما عندما تكون $[\text{In}^-]_{eq} = [\text{HIn}]_{eq}$ ، فإنه يمكن التعبير عن قيمة pH التي يبدأ عندها الدليل في تغيير لونه هي

$$\text{pH} = \text{pK}_{In} + \log 1$$

وبالتالى ، فإن

$$\text{pH} = \text{pK}_{In}$$

ومن الجدير بالذكر ، أن كمية صغيرة جدا من الدليل المضاف أثناء المعايرة ، سوف

لا تؤثر على قيمة pH للمحلول . ولكن الذى يحدد نقطة اتران الدليل هى قيمة pH للمحلول نفسه . وبذلك ، فإنه مهما كانت ألوان الدليل فى محلول حمضى قوى ، أو قاعدة قوية ، فإنه عند قيمة $pH \approx pK_{\text{Ind}}$ ، سوف يعبر المحلول خلال مدى من الألوان .

ولكن وجد عمليا أن اللون الذى يمكن لعين الإنسان أن تميزه ، لا يعتمد على الوصول إلى شكل واحد (أو تركيب واحد) للدليل . أو بعبارة اخرى ، لا بد أن يكون تركيز أحد اللونين (أى لون الشكل $\text{HIn}_{(\text{aq})}$ ، أو لون الشكل $\text{In}_{(\text{aq})}$) عشرة أضعاف تركيز اللون الآخر ، حتى

$$\frac{[\text{In}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}} = \frac{1}{10} \quad \text{أى أن}$$

وذلك لكى يظهر لون $[\text{HIn}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}$.

ويمكن حينئذ تحديد pH من العلاقة التالية :

$$pH = pK_{\text{Ind}} + \log \frac{1}{10} = pK_{\text{Ind}} - 1$$

وبالمثل ، فإنه لكى يظهر اللون الآخر (لون $[\text{In}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}$) ، يجب أن تكون :

$$[\text{In}^{-}(\text{aq})]_{\text{eq}} = 10 [\text{HIn}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}$$

وحيئنذ تكون

$$pH = pK_{\text{Ind}} + \log 10 = pK_{\text{Ind}} + 1$$

ومن هذا نرى أنه لكى يغير الدليل لونه ، يجب أن يتغير الرقم الهيدروجينى عبر وحدتين من أرقام الرقم الهيدروجينى ، أى إنه بين النقطتين اللتين يمكن عندهما لعين الإنسان أن تميز لون الشكل غير المتأين الموجود بزيادة ، أو لون الشكل المتأين الموجود بزيادة ، لا بد أن يحدث تغير فى قيمة pH للمحلول بمقدار وحدتين تقريبا من وحدات PH ويعرف هذا المدى من pH ، بالمدى التشغيلى النظرى للدليل .

$$pH = pK \pm 1 \quad (25)$$

ويوضح الجدول التالى بعض الأدلة ، وألوانها والمدى التشغيلى لها :

الدليل	pK _{ind}	مدى pH	التغير في اللون	
			في وسط قلوي	في وسط حمضي
Thymol blue	1.7	1.2-2.8	Red	Yellow
Methyl orange	3.7	3.2-4.2	Red	Yellow
Bromophenol blue	4.0	2.8-4.6	Yellow	Blue
Bromocresol green	4.7	3.8-5.4	Yellow	Blue
Methyl red	5.1	4.2-6.3	Red	Yellow
Bromothymol blue	7.0	6.0-7.6	Yellow	Blue
Phenol red	7.9	6.8-8.4	Yellow	Red
Thymol blue (2nd range)	8.9	8.0-9.6	Yellow	Blue
Phenolphthalein	9.3	8.2-10.0	Colourless	Red
Thymolphthalein	9.7	8.3-10.5	Colourless	Blue

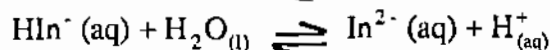
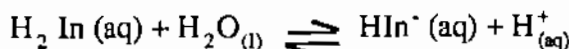
وقد أمكن استخدام خليط من عدة أدلة يعرف باسم الدليل العام (universal indicator) لمعرفة الرقم الهيدروجيني بالتقريب ، إذ يمكن بواسطته تمييز الرقم الهيدروجيني بفرق وحدة واحدة ، أو حتى 0.2 وحدة من وحدات pH .

وعند اختيار دليل لمعايرة حمض - قلوي معين ، يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار عاملان :
الأول - هو أن قيمة pK_{ind} يجب أن تكون قريبة جدا من قيمة PH للمحلول ، عند نقطة التكافؤ ، حيث يحدث التغير في اللون عند نقطة التكافؤ بالضبط ، كلما أمكن . وعند نقطة التكافؤ يتغير الرقم الهيدروجيني بسرعة ، والدليل المثالي هو الذي يغير لونه عند هذه النقطة .

والثاني - هو أن مدى تشغيل الدليل ، يجب أن يقع على الجزء الرأسي من منحني pH (كما هو موضح بالشكل (١)) ، وإلا فإن لون الدليل سوف يتغير ، إما قبل نقطة التكافؤ ، أو عند قيمة ما بعد نقطة التكافؤ .

فمثلا عند معايرة حمض الاسيتيك 0.1M ، مقابل هيدروكسيد الصوديوم 0.1M ، تحدث نقطة التكافؤ عند قيمة $pH \approx 8.1$ ، والتي تعني أنه إذا استعمل برموفينول أزرق كدليل (مدى تشغيله هو 2.8 - 4.6) فإنه سوف يغير لونه في الخطوات المبكرة جدا من المعايرة . ومن الواضح أن الفينولفثالين (مدى تشغيله 8.2 - 10.0) سوف يكون أكثر ملاءمة .

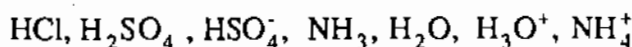
ومن الجدول المرافق ، يتضح أن دليل ثيمول أزرق له قيمتان لدى التشغيل . ويحدث ذلك لأن الدليل ، عبارة عن حمض ثنائي القاعدية ، وبذلك ، فإنه يوجد شكلان متآينان ، بالإضافة إلى الشكل غير المتآين للدليل



ويمكن القول بأنه يوجد ثلاثة ألوان ترادف : $\text{H}_2 \text{In}_{(\text{aq})}$, $\text{HIn}^- (\text{aq})$, $\text{In}^{2-} (\text{aq})$ ،
وحيث أن قيمتي $pK_{\text{In}d}$ مختلفتان ، وبينهما مدى واسع (1.7 - 8.9) ، فإنه يمكن
استخدام ذلك الدليل عند قيمتين من مدى التشغيل ، مختلفتين تماما .

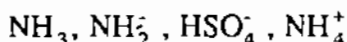
أسئلة وتمارين

١ - أ - اشرح وجهات النظر المختلفة للتعبير عن الأنواع التالية ، من حيث الحمضية ،
والقاعدية:



ب - عرف تعبير برونستيد للحمض ، وبرنستيد للقاعدة .

٢ - أ - اشرح ما إذا كان كل من الأنواع التالية ، يسلك بصفة عادية كحمض ، أو كقاعدة ،
والاثنين معا ، وذلك في (i) محلول مائي . (ii) في سائل الامونيا .



ب - ناقش العوامل التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار عند تحديد نقطة التكافؤ ، عند
معايرة محلول مائي لحمض الاسيتيك مقابل محلول هيدروكسيد الصوديوم .

٢ - أ - اعلنت التعبيرات التالية عن الأحماض في أزمنة مختلفة :

(i) الحمض - مادة تحتوى هيدروجين يمكن أن يحل محله فلز .

(ii) الحمض مركب يحتوى هيدروجين ، وينوب في الماء ، ليعطى كمية فائضة
من أيونات الهيدروجين ، أكثر من أيونات الهيدروكسيل .

(iii) الحمض - مادة قادرة على إعطاء بروتون الى قاعدة .

ناقش باختصار إلى أى مدى يعطى كل هذه التعبيرات ، تعريفا مقنعا عن
ماهو الحمض - ثم ناقش تطبيق تلك التعبيرات على الأنواع التالية في
محلول مائي HCl , OH^- , NH_4^+ , HCO_3^- . وبالنسبة للأنواع التالية في
حمض H_2SO_4 ، وهي H_2O , HNO_3 .

٤ - ١ - (i) اشرح نظرية برونستيد - لورى عن الاحماض ، والقواعد .

(ii) وضع تطبيق النظرية على مذيبات غير الماء .

(iii) ما هو الفرق بين قوة حمض ، وتركيزه ، عند تطبيقها على الاحماض .

(iv) كيف يمكن المقارنة بين قوى الاحماض .

ب - احسب حجم $0.001, M., HCl$ ، الذى تحتاجه لكى يضاف الى 10 cm^3 من

محلول $0.001 M NaOH$ لكى تغير قيمة PH له بمقدار وحدة واحدة .

٥ - ١ - اشرح ماذا تعنيه بكلمة حمض ، وكلمة قاعدة -ناقش باختصار الخواص الحمضية

- القاعدية لكل من (i) جزيء الماء (ii) أيون الكربونات الهيدروجينية .

ب - ماذا يمثل تعبير pH ، ولماذا يستخدم .

ج - اشرح بعناية ، ماذا تعنى بالتعبير pK_a ، لحمض ضعيف أحادى القاعدية .

ماهى قيمة pH التقريبية لمحلول من حمض الفورميك $HCOOH$ ، الذى يحتوى على واحد

مول من حمض فى محلول حجمه 10 l إذا كانت قيمة $pK_a = 3.75$

٦ - ١ - اشرح باستخدام الاتزان المتضمن ، لماذا لا تعطى أى من كربونات الصوديوم ،

أو كبريتات الحديد (III) محلولاً مائياً متعادلاً .

ناقش العلاقة بين تركيب بعض الاحماض العضوية ، وغير العضوية المألوفة ، وقوتها .

٧ - اكتب نبذة عن المحاليل المنظمة (مع التوضيح بأمثله) وتركيبها وطبيعة عملها ،

واستعمالاتها وأهميتها فى الطبيعة .

٨ - اشرح ماذا تعنى بالاس الهيدروجينى (pH) ، وثابت تفكك حمض (K_a) ضعيف .

إذا كانت $pH=7$ للماء عند $25^\circ C$ ، ماهى القيمة المرادفة لثابت تفكك الماء كحمض .

إذا كانت قيمة ثابت تفكك حمض أحادى القاعدة هى $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ أحسب :

(i) قيمة pH لمحلول $0.1 M$ من الحمض .

(ii) قيمة pH لمحلول ناتج من إضافة 100 ml من محلول $0.1M$ ملح صوديومى

لحمض ، إلى 100 ml من محلول $0.1M$ لحمض .

٩ - (i) أضيف 25 ml من محلول NaOH إلى 25 ml من محلول مائي لحمض

الاسيتيك وتم قياس قيمة pH على فترات فأعطت النتائج التالية :

28.0 24.0 23.5 23 22.5 22.0 20.0-18.0 16.0 12.8 0.8 0.0 ml , NaOH

12.3 11.0 10.5 9.0 7.0 5.8 5.5 5.1 4.5 4.0 3.5 2.8

ارسم مخططا بيانيا ، واستخدمه لتحديد مايلي :

(i) قيمة pH عند نقطة النهاية (التكافؤ) ما هو تعليقك على تلك القيمة .

(ii) تركيز محلول NaOH بالمول / لتر .

(iii) ثابت تفكك حمض الاسيتيك (K_a) .

(ب) اذكر اسم دليل مناسب لعملية المعايرة السابقة ، موضحا لونه في محلول حمضى ،

وفى محلول قلوى ، وشرح لماذا يعتبر حمض الاسيتيك حمضا ضعيفا .

١٠ - (i) احسب قيمة pH لمحلول مائي $mol\ l^{-1}$ لهيدروكسيد الصوديوم .

(ب) ماذا تعنى بقانون اوستفالد للتخفيف وضح إجابتك بالاشارة الى حمض

البروبايونيك . إذا كانت $pH = 3.94$ لمحلول مائي من حمض البروبايونيك ،

تركيزه $0.10\ mol\ l^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة احسب (i) درجة تفكك الحمض

(ii) ثابت تفكك الحمض عند درجة حرارة الغرفة .

علق باختصار على فائدة درجة التفكك ، وثابت التفكك ، كدليل على قوة الحمض .

١١ - (i) محلول مائي مخفف لحمض HCl ، تركيزه التقريبي $0.1\ mol\ l^{-1}$ ، تم تحديده

بواسطة معايرة 25.0 ml من محلول الحمض مقابل محلول مائي لهيدروكسيد

الصوديوم ، تركيزه $0.1\ mol\ l^{-1}$ باستخدام جهاز قياس الاس الهيدروجيني

(pH meter)

اشرح كيف يمكنك إجراء هذه التجربة ، ورسم مخطط بياني للعلاقة بين حجم

محلول NaOH ، ml مقابل قيمة الاس الهيدروجيني (pH) لتحديد تركيز حمض

HCl المخفف .

(ب) محلول مائي لحمض HX تركيزه $0.015\ mol\ l^{-1}$ ، وإذا أعطيت قيمة ثابت تفكك

الحمض $K_a = 4.5 \times 10^{-4}\ mol\ l^{-1}$ احسب قيمة pH للمحلول .

١٢ (i) ارسم مخططات توضيح التغير التقريبي في قيمة pH ، عندما :

(i) يضاف محلول NaOH تركيزه mol l^{-1} على دفعات الى 25 ml من محلول

مائي لحمض الاسيتيك ، تركيزه 0.1 mol l^{-1}

(ii) يضاف محلول مائي للأمونيا تركيزه 0.1 mol l^{-1} على دفعات الى 25 ml

من محلول مائي لحمض HCl تركيزه 0.1 mol l^{-1} .

(ب) بالإشارة الى تلك المخططات ، اشرح المبدأ الأساسى الذى يحدد اختيار الأدلة فى

معايرات حمض - قلوئى .

اذكر اسم دليل مناسب ، لتلك المعايرة فى (i) مع ذكر لونه فى وسط حمضى ، وفى

وسط قلوئى .

(ج) اكتب معادلات التفاعلات التى تحدث عند إذابة (i) حمض الاسيتيك (ii). حمض

أمينو اسيتيك ، كل على حده فى الماء - اشرح لماذا يكون الأول حمضا ، والثانى

قاعدة .

(د) اكتب معادلة التفاعل الذى يحدث عند إذابة حمض أمينواسيتيك

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ فى الماء ، واقترح لماذا يكون متعادلا تقريبا .

١٣ - اشرح كيف تتغير قيمة pH عند معايرة حمض الفسفوريك (v) (حمض

الارثوفوسفوريك) ، مقابل قلوئى قوى - اشرح كيف يمكن استخدام تلك المعايرة ،

لايجاد قيمة ثابت تفكك K_a للحمض .

إذا كانت قيم K_a للامحاض الاكسجينية (oxyacids) التالية ، تختلف فيما بينها

اختلافا كبيرا ،

$(K_1 = 7.5 \times 10^{-3} , K_2 = 6.2 \times 10^{-8} , K_3 = 1.0 \times 10^{-12}) : \text{H}_3\text{PO}_4$

$(K_1 = 1.2 \times 10^{-2} , K_2 = 1.2 \times 10^{-2}) : \text{H}_2\text{SO}_4$ ، كبيرة جداً

HClO_4 : أقوى الاحماض المعروفة ، HClO_3 كبيرة جدا K_1 ،

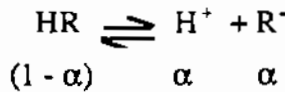
$\text{HClO}_2 : K_1 = 1.1 \times 10^{-2}$; $\text{HClO} : K_1 = 2.9 \times 10^{-8}$.

وبالنسبة لمحاليل مائية (IM) من كل من هذه الاحماض الست ، أذكر أى الأنواع التى

تكون سائدة ، اشرح الاختلاف فى قيم K_a الموضحة أعلاه .

احسب قيمة pH لمحلول منظم ، نتج عن خلط حجوم متساوية من 0.1 M NaH_2PO_4 ، (فوسفات الصوديوم ، ثنائية الهيدروجين) ، ومحلول فوسفات ثنائي الصوديوم أحادية الهيدروجين 0.2 M, Na_2HPO_4 .

١٤ - يتأين دليل في محلول مائي طبقا للاتزان التالي :



ولأيون R^- لون أحمر كثيف ، بينما يكون الشكل غير المتأين عديم اللون . وإذا علمت أن تعبير ثابت تأين الدليل هو

$$K_a = 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]}$$

استنبط تعبيراً بالنسبة للكسر α في الشكل الملون للدليل ، واستخدم النتيجة لرسم علاقة بيانية بين α ، مقابل pH .
علق على المدى المتوقع خلاله أن يعطى ذلك الدليل مقياساً دقيقاً للاحم الهيدروجيني pH .

١٥ - اكتب نبذة عن كل مما يلي : الاحماض القوية . الاحماض الضعيفة - القواعد القوية - القواعد الضعيفة - تأين الاملاح التي تسلك كأحماض ضعيفة - تأين الأملاح التي تسلك كقاعدة ضعيفة - تأين الاحماض عديدة القاعدية - العوامل التي تؤثر على قوة الحمض والقاعدة - الاحماض العضوية -- انطاقة وتحولاتها في اتزان حمض قاعدة - منحنيات المعايرة - الأدلة .

احسب قيم pH للمحاليل التالية : محلول 0.001M من حمض H_2SO_4 (ii) محلول 0.001M من حمض الاسيتيك ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) . (iii) محلول 0.001M من حمض ثلاثي كلورد الاسيتيك ($K_a = 2.3 \times 10^{-1}$) .
ما هي قيمة pK_a لحمض ثلاثي كلورو الاسيتيك ، pK_b لأيون ثلاثي كلورو أسيتات . عند أي قيمة pH ، يصبح تركيز حمض ثلاثي كلورو اسيتيك مساوياً لتركيز أيون ثلاثي كلورو أسيتات .

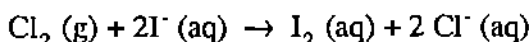
الباب الثامن

الاتزان في أنظمة أكسدة - اختزال

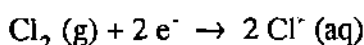
Equilibrium In Redox Systems

تفاعل أكسدة - اختزال (ريدوكس) هو ذلك الذي يحدث فيه انتقال للإلكترونات فيما بين المواد المتفاعلة. ويستلزم ذلك، كما يوضحه الاسم (أكسدة - اختزال redox) الإسهام المتزامن لعامل مختزل، وعامل مؤكسد. والعامل المختزل هو النوع الذي يكون قادرا على إعطاء الإلكترونات (مثل الفلزات، وأيونات الفلزات في حالات التكافؤ المنخفضة). والعامل المؤكسد هو النوع القادر على تقبل الإلكترونات (مثل اللافلزات والأيونات الفلزية في حالات التكافؤ العالية).

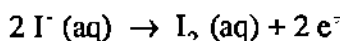
وحيث أن تفاعل ريدوكس يجب أن يشتمل على كل مكونات الأكسدة، والاختزال، فإنه من الممكن تقسيم التفاعل الكلي (ككل) إلى نصفي تفاعلين، يوضحان إعطاء واستقبال للإلكترونات. فمثلا يمكن التعبير عن التفاعل بين الكلور، ومحلول مائي لأيونات اليوديد بالمعادلة التالية:



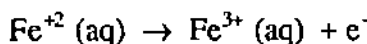
ويمكن كتابة هذه المعادلة على هيئة نصفي تفاعلين، وذلك عند توضيح الكلور كعامل مؤكسد،



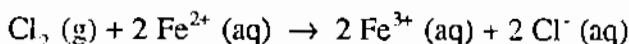
وأيونات اليوديد كعامل مختزل.



وإن هذه الطريقة لكتابة تفاعل ريدوكس على هيئة نصفي تفاعلين منفصلين، لتعطي مرونة لمفهوم تفاعلات ريدوكس. وحيث أن الكلور في وجود عامل مختزل، سوف يسلك طبقا لنصف التفاعل الموضح أعلاه، فإنه سوف يؤكسد Fe(11) إلى Fe(111)، طبقا لنصف التفاعل التالي:



وطبقا للمعادلة الكاملة التالية:



وتُستنبط هذه المعادلة الكاملة من نصفى التفاعلين ، ويجرى ذلك ببساطة بإجراء موازنة للإلكترونات على جانبي المعادلة .

وتعتبر القدرة على الأكسدة ، أو الاختزال حدا نسبيا (مثل قوة الحمض ، أو القاعدة) . وسوف يكون من المفيد إذا أمكن إنشاء تدرج يعبر عنها بصفة كمية . كما أن ذلك سوف يوضح فيما بعد في هذا الباب .

اعداد التأكسد Oxidation numbers

يعتبر مفهوم عدد التأكسد مفيدا في دراسة تفاعلات ريدوكس . وعند تخصيص أعداد تأكسد لعناصر في مركب ، فإنه يفترض أن جميع المركبات أيونية ، وأن عدد التأكسد هو عبارة عن الشحنة على الذرة التي يجري دراستها .

ولا يمثل ذلك أية مشكلة بالنسبة للمركب الأيوني حقا . ففي حالة كلوريد البوتاسيوم ($\text{K}^+ \text{Cl}^-$) يكون عدد تأكسد ذرة البوتاسيوم هو (+1) ، بينما عدد تأكسد ذرة الكلور هو (-1) .

وبالنسبة لجزئ تساهمي مثل (CCl_4) ، فإنه يجب أن نعتبر أن الرابطة تنتمي إلى الذرة الأكثر سالبية كهربية ، والتي تكوّن الرابطة ، وهي ذرة الكلور في هذه الحالة . وعدا التأكسد في هذا المثال هما (+4) بالنسبة لذرة الكربون ، (-1) بالنسبة لذرة الكلور .

وفي بعض الأحيان فإن كلا من الترابط الأيوني ، والتساهمي يمكن أن يوجد في نفس النوع ، وفي هذه الحالة فإن ضم كل من النظامين يكون ضروريا . فمثلا في برمنجنات البوتاسيوم ($\text{K}^+ \text{MnO}_4^-$) ، يكون عدد تأكسد ذرة البوتاسيوم هو (+1) . وفي أيون (MnO_4^-) ذي الرابطة التساهمية يكون الأكسجين أكثر سالبية كهربية عن المنجنيز ، وبالتالي يكون عدد التأكسد لذرة الأكسجين هو (-2) . ونظرا لأنه يوجد أربع ذرات أكسجين ، وأن الشحنة الكلية على أيون (MnO_4^-) هي (-1) فإن عدد تأكسد ذرة المنجنيز يجب أن يكون (+7) .

ومن الممكن من تلك المناقشة توقع بعض القواعد التي تستخدم في تحديد أعداد التأكسد ، والتي يمكن التعبير عنها فيما يلي :

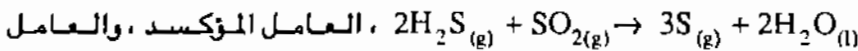
إن أعداد التاكسد :

- أ - بالنسبة لذرات العناصر غير المتحدة مع ذرات أخرى تساوى الصفر .
- ب - بالنسبة لأيون أحادى الذرية تساوى الشحنة الموجودة على الأيون .
- ج - بالنسبة للفلور تساوى (-1) .
- د - بالنسبة للهالوجينات الأخرى تساوى (-1) ، ما عدا عندما تكون مرتبطة بذرة أخرى أكثر شأليه كبريه (مثل ICl ، حيث يكون عدد تاكسد اليود مساويا (+1)) .
- هـ - بالنسبة للاكسجين تساوى (-2) ، ما عدا فى حالة فوق الأكاسيد (peroxides) حيث تكون (-1) . وفى اتحاد الفلور (فى OF_2 يكون (+2) للاكسجين ، (-2) للفلور ولذلك يعرف هذا المركب بفلوريد الأكسجين وليس أكسيد الفلور .
- و - بالنسبة للهيدروجين تكون (+1) فى جميع المركبات غير الأيونية ، ما عدا عندما يكون متحدا مع فلز (مثل LiH حيث تساوى -1) .
- والمجموع الجبرى لأعداد التاكسد لجميع العناصر الموجودة فى النوع يجب أن يساوى الشحنة الموجودة على ذلك النوع ، فمثلا فى أيون (MoO_4^{2-}) تكون قيم اعداد التاكسد لذرتى (Mo) ، (0) هما (+5) ، (-2) على الترتيب ، بحيث تصبح قيمة الشحنة على الأيون $[+5 + (2 \times -2)]$ أى (+1) .
- ويمكن أن يكون لعنصر عديدين تاكسد مختلفين فى نفس المركب ، ومثال ذلك الحديد فى Fe_3O_4 ، والذي يعبر عنه بدقة أكبر ، بالصيغة التالية $[Fe(III)_2 Fe(II)O_4]$.
- وتبدى كثير من العناصر (حيث تعتبر العناصر الانتقالية أفضل الأمثلة) مجموعة متنوعة من أعداد التاكسد يوضحها الجدول التالى :

عدد التاكسد	الكروم	المنجنيز	الحديد	النيتروجين	الكبريت
+7		MnO_4^-			
+6	CrO_4^{2-}	MnO_4^{2-}	FeO_4^{2-}		SF_6
+5				N_2O_5	
+4		MnO_2		NO_2	SO_2
+3	$CrCl_3$	$Mn(OH)_3$	Fe_2O_3	NCl_3	
+2	$CrCl_2$	$MnCl_2$	$FeCl_2$	NO	
+1				N_2O	
0	Cr	Mn	Fe	N_2	S
-1					
-2					H_2S
-3				NH_3	

وتساعدنا قيم أعداد التاكسد على تفسير تفاعلات اكسدة - اختزال بسهولة أكثر ، حيث تشمل الاكسدة على زيادة فى عدد تاكسد العنصر . ومن ناحية أخرى ، فإن الاختزال يشتمل على نقص فى عدد التاكسد .

مثال (٩) وضع فى المثال التالى:

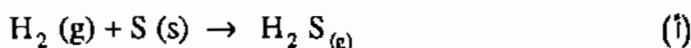


المختزل.

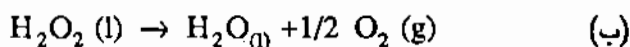
الحل ، تنص قواعد أعداد التاكسد التى ذكرت سابقا أن عدد تاكسد الهيدروجين هو (+1) ، وعدد تاكسد الاكسجين هو (-2) . ويتضح من معادلة التفاعل أن الكبريت يغير عدد تاكسده أثناء التفاعل من (-2) فى H_2S ، إلى (0.0) فى عنصر الكبريت . وكذلك من (+4) فى SO_2 ، إلى (0.0) فى عنصر الكبريت . وبذلك ، فإن H_2S قد تاكسد (حدثت زيادة فى عدد التاكسد) ، فى حين اختزل ثانى اكسيد الكبريت (حدث نقص فى عدد التاكسد) . وبذلك ، فإن H_2S هو العامل المختزل ، وأن SO_2 هو العامل المؤكسد .

سؤال (٢) : خصص أعداد التأكسد للذرات المفتاح (key atoms) فى التفاعلات

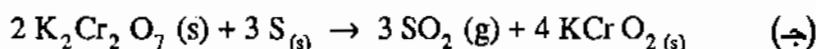
التالية ، ووضح عملية اكسدة - اختزال فى كل منها :



الحل - تأكسد الهيدروجين من حالة تأكسد (0.0) فى H_2 ، إلى (+1) فى H_2S ، بينما حدث اختزال للكبريت من (0.0) الى (-2) فى H_2S .



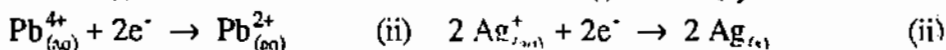
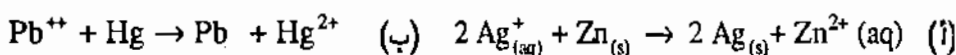
الحل - حدث اختزال لذرة اكسجين واحدة فى H_2O_2 من (-1) الى (-2) فى الماء ، بينما تأكسدت ذرة الاكسجين الأخرى من (-1) الى (0.0) فى O_2 ، ويبقى الهيدروجين (+1) طوال التفاعل .

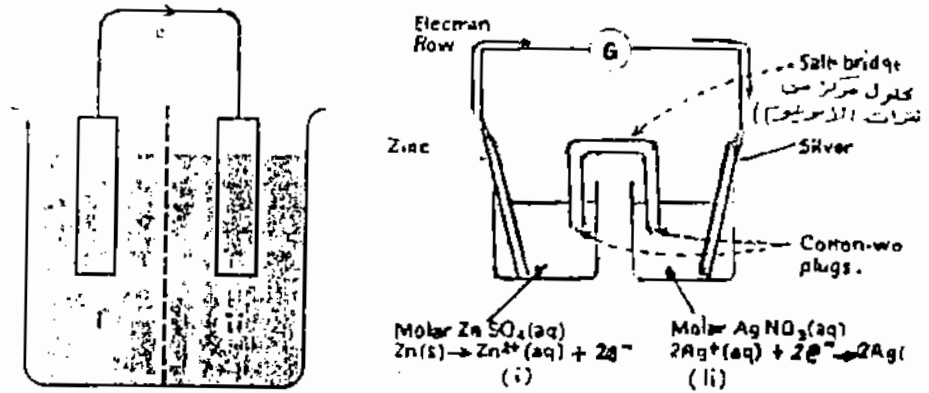


الحل - تغير الكروم من حالة (+6) فى $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ ، الى حالة (+3) فى K_2CrO_2 ، وتتغير حالة الكبريت من (0.0) فى $\text{S}(\text{s})$ الى حالة (+4) فى SO_2 ، ولا تتغير حالتا تأكسد البوتاسيوم ، والاكسجين .

الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical cells

يمكن نظريا تحويل أى تفاعل ريدوكس تلقائى الى خلية كهروكيميائية منتجة لتيار ، بحيث يكون فيها الجزء الخاص بعملية الاختزال منفصلا عمليا عن الجزء الخاص بعملية التأكسد . ويجب أن يحدث انتقال الالكترونات عبر موصل خارجى مثل سلك نحاسى . وبذلك فإن الخلية الكهروكيميائية ، هى ببساطة جهاز يسمح بحدوث تفاعل اكسدة - اختزال (ريدوكس) بطريقة ينتج عنها سريان الكترونات . ويمكن الاستفادة من هذا السريان للكترونى فى عمل شغل مفيد ، مما يهئ لتلك الخلايا تطبيقات عملية هامة . ويمكن تقسيم أى تفاعل اكسدة - اختزال (مثل التفاعل أ ، أو ب) إلى نصفى تفاعلين ، أحدهما تفاعل اكسدة (i) ، والآخر تفاعل اختزال (ii)





(i) خلية كهروكيميائية تشتمل على كوبرى ملحي مسامى .
 (ب) خلية كهروكيميائية تشتمل على حاجز مسامى .

شكل (١) مخطط لخلية جلفانية

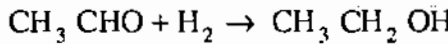
وبالنسبة للخلية الموضحة بالشكل (١) يحدث نصفًا تفاعلين أحدهما عند القطب السالب ، والآخر عند القطب الموجب على الترتيب . وتسمى الإلكترونات في سلك التوصيل من القطب الأيسر في الخلية الموضحة (Zn في الشكل ١ - أ ، أو Hg في الشكل ١ - ب) الذي يفقد كل منهما الكترونًا أو أكثر عن طريق عملية كيميائية ، بينما يكتسب القطب الأيمن (Ag في الشكل ١ - أ ، أو Pb في الشكل ١ - ب) الكترونًا أو أكثر عن طريق عملية كيميائية . وينتج تفاعل الخلية الكلى (i) ، أو (ب) من جمع نصفى التفاعلين (i) + (ii) مع حذف الإلكترونات (e⁻) من طرفى المعادلة . ويمكن الاستدلال على ذلك السريان للإلكترونات بواسطة جلفانومتر حساس .

ولا يمكن للتفاعل أن يحدث مطلقًا ، إذا فصل نصفًا التفاعلين تمامًا عن بعضهما . ولذلك تستخدم قنطرة ملحية (salt bridge) (تحتوى على محلول أيونى ، لا يتدخل فى التفاعل المدروس) (شكل ١ - أ) ، أو حاجز مسامى بين المحلولين (الشكل ١ - ب) ، وذلك لإكمال الدائرة ، والذي يسمح بسريان التفاعل مع الحفاظ على التعادل الكهربى (electroneutrality) .

ويكتمل التفاعل أ ، أو ب ، بسريان الكترونات خلال السلك الخارجى من اليسار إلى اليمين . وفى هذا التفاعل ، تدفع الكترونات إلى الموصل الخارجى عند قطب Zn (فى أ) ، أو قطب Hg (فى ب) . والذي يعرف بالانود (anode) . وبذلك فإن تفاعل الأكسدة يحدث عند

الأنود. أما تفاعل الاختزال ، فإنه يحدث عند الجانب الأيمن الخلية ، حيث تلتقط الكترولونات من قطب الفضة في (أ) ، أو قطب الرصاص (في ب) والذي يعرف بالكاثود (cathode) . وإن سريان عدد أفوجادرو (N) من الالكترولونات (1 mole of electrons) يكافىء (487 , 96 -) أى الشحنة الموجودة على عدد أفوجادرو من الالكترولونات . ويعرف مقدار تلك القيمة بالفاراداي F . وتعرف كمية المادة ، التى تتفاعل لتنتج ، أو لتمتص واحد فاراداي (N electrons) بالمكافىء (equivalent) . وتعرف الخلية التلقائية الموضحة أعلاه بالخلية الجلفانية (galvanic cell) ، أو البطارية . ومن الممكن أيضاً الحصول على تفاعل لا تلقائى (nonspontaneous) ، نتيجة لعمل شغل كهبرى على خلية من مصدر خارجى مثل مولد كهبرى (motor driven generator) . ويعرف مثل هذا النوع من الخلايا الالكتروكيميائية بخلايا التحليل (electrolytic cells) .

مثال (٣) ، فى وجود أنزيم كعامل حافز ، يمكن أن يتحول الاسيتالدهايد إلى إيثانول، ويمكن إجراء تفاعل مماثل فى خلية كهروكيميائية :



فإذا تحول 1.0 mole من الاسيتالدهايد إلى 1.0 mole إيثانول،. احسب عدد الالكترولونات التى يمكن أن تنتقل عبر الدائرة الخارجية ، علماً بأن الوزن المكافىء الجرامى من المادة ، هو ذلك الوزن من المادة بالجرامات بالنسبة لمكافىء واحد من تلك المادة . احسب الوزن المكافىء للهيدروجين والاسيتالدهايد ، والإيثانول فى تلك الخلية .

الإجابة ، تتغير حالة تأكسد الهيدروجين من (0.0) إلى (+ 1) فى هذا التفاعل . وعندما يتفاعل جزيء من الاسيتالدهايد ، فإن ذرتين من الهيدروجين ، سوف تتفاعلا ، وحينئذ يفقد الكترونين من الهيدروجين ويلتقط $\text{CH}_3 \text{CHO}$ ، الكترونين . وحينئذ سوف ينتقل عدد قدره (2N) من الالكترولونات ، بالنسبة لواحد مول من التفاعل .

وحيث أن 1mole من H_2 ، ينتج عدداً قدره 2N من الالكترولونات فإن وزنا مكافئاً واحداً من H_2 سوف ينتج نصف مول من الهيدروجين . وبذلك ، فإن الوزن المكافىء الجرامى من H_2 ، هو ذلك الوزن بالجرامات الموجود فى 1/2 مول H_2 (أو $\bar{M}_{\text{H}_2/2} = 1 \text{ g}$) . وبالمثل ، فإن الوزن المكافىء للاسيتالدهايد ، أو للإيثانول ، يساوى الوزن الجزيئى لكل منهما مقسوماً على 2 .

الخلل الكهربى ، والطاقة الحرة Electrical work , Free energy

يمكن الاستفادة من سريان الكترولونات عبر موصل خارجى أثناء تفاعل كيميائى تلقائى، فى أداء شغل كهربى W_{el} . وان كمية مثل هذا الشغل الذى يمكن أن تؤديه خلية جلفانية ، تتحدد من العلاقة التالية :

$$W_{el} = q V \quad (1)$$

حيث q - كمية الشحنة التى تتحرك عبر جهد كهربى ، أو عبر فرق فى الجهد V . وهذه الشحنة تساوى (n) أى عدد المكافئات التى تتفاعل ، مضرورية فى $(-F)$ (أى الشحنة على 1.0 مكافئ) ، W_{el} - الشغل الكهربى .

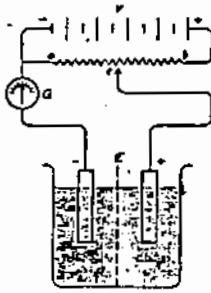
$$q = - nF = - (96487 \text{ coul. equiv}^{-1}) \quad (2)$$

وان فرقا فى الجهد بين قطبين ، سوف يتسبب عنه سريان الكترولونات ، تلقائيا خلال الموصل الخارجى . وينشأ هذا الفرق فى الجهد نتيجة لأن أحد نصفي خلية التفاعل له قابلية للالكترولونات ، أكبر منها بالنسبة للنصف الأخر . وبلغة الديناميكا الحرارية فإننا نقول أنه يوجد فرق فى الطاقة الحرة بين القطبين . ويمكننا أن نقيس الفرق بين فى الجهد بين القطبين ، بواسطة فولتميتير ، وحساب W_{el} عند طريق المعادلتين (1) ، (2) . وسوف يكون ذلك هو الشغل الكهربى المبذول عندما يتفاعل n مكافئ ، أى عندما يسرى عدد قدره nN الكترولونات خلال الموصل الخارجى ، مدفوعة بتأثير ذلك الفرق المعين فى الجهد .

وان أقصى كمية من شغل يمكن لمثل هذا التفاعل « اكسدة - اختزال » (ريدوكس) أن يمدنا به ، يعتبر ذا أهمية كبيرة جدا . ولنعود ثانية إلى أنه عند ظروف أيزوثيرمالية ، فإن الكمية العظمى من الشغل الذى يمكن لنظام أن يؤديه عند التحول من حالة (تاكسد) معينة إلى أخرى ، هو عبارة عن مقدار الشغل الإنعكاسى W_{rev} . وإذا لم يحدث أى شغل حجم - ضغط ، أثناء العملية (حيث أنه بالنسبة لتفاعلات فى محلول ، سوف يحدث تغير بسيط جدا فى الحجم إذا فرض وحدث) . حينئذ يكون $W_{pv} = 0$ ، وبذلك فإن $W_{rev} = W_{net, rev} = \Delta G$. وفى مثل حالتنا هذه يكون :

$$\Delta G = W_{net, rev} = W_{el, rev} \quad (3)$$

وعندما يقاس الفرق فى الجهد بين قطبين بطريقة انعكاسية فقط ، فإنه يمكن حساب W_{el} عن طريق العلاقتين (1) (2) وتعرف حينئذ بأنها $W_{el, rev}$ ، وبالتالي ، فإنها عبارة عن ΔG .



وتتطلب الفولتمترات العادية سريان تيار لحدوث انحراف إبرة الجهاز، وسوف يؤدي هذا الاستنزاف للتيار والجهد إلى إنقاص الجهد المقيس . وبذلك فإن القياس لم يجر بطريقة انعكاسية . المطلوب هو قياس فرق جهد كهربي ، باستعمال جهاز لا يستنزف تيارا .

ويمكن تهيئة ذلك باستخدام مقياس الجهد (شكل ٢) دائرة تتكون من خلية جهدها المعلوم اكبر من (potentiometer) . وعندما توصل الدائرة ، كما الجهد المطلوب تياسه ، ab . سلك عالي المقاومة عليه منزلق هو موضع بالشكل (٢) فإنه يمكن أن نرى أن E.C . جلفانومتر حساس لسريان تيار في أى اتجاه . الخلية التي نقيس جهدها الانعكاسي (E) ، موصلة في وضع يصاد لكسر متحكم فيه من جهد أكبر قدره V ، وذلك من بطارية خارجيه . وعند إجراء التجربة يجرى ضبط أو تعديل الملامس المنزلق (c) حتى يعطى الجلفانومتر صفر الانحراف . وحيث أن السلك الذي يحدث عليه الانزلاق منتظم ، فإن مقاومة أى جزء يتناسب مع طوله . وتصيح معادلة قياس الجهد هي $W/E = ab/ac$.

وبمعرفة الجهد V ، والطول ab ، فإنه يمكننا قياس الطول ac ، وبالتالي حساب الجهد غير المعلوم ، من العلاقة :

$$E = (V/ab) ac \quad (4)$$

وبإحكام مقاومة متغير عند النقطة b ، فإنه يمكن فيما بعد أن نجعل $V/ab = 1$. ويقال حينئذ أن مقياس الجهد « مباشر القراءة » (direct reading) .

ويعرف الجهد الانعكاسي المقيس حينئذ بالقوة الدافعة الكهربية (emf) ويرمز لها بالرمز E .

وإذا استعملنا E في العلاقتين (1) ، (2) سوف نحصل على الشغل الانعكاسي الذي هو ΔG .

$$\Delta G = W_{el/rev} = - n FE \quad (5)$$

وهكذا ، فإنه بقياس E من تفاعل ريدوكس ، فإنه يمكننا الحصول على قيمة ΔG ، مباشرة . وتعتبر هذه المعادلة رابطة الوصل بين الديناميكا الحرارية ، والكيمياء الكهربية .

اعتماد القوة الدافعة الكهربية على درجة الحرارة - تحديد ΔH , ΔS .

توضح المعادلة (6) تغير ΔG ، بتغير T

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = - \Delta S \quad (6)$$

وبإقحام الحد $\Delta G = - nFE$ ، نحصل على معادلة توضح اعتماد emf على درجة

الحرارة :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta S / nF \quad (7)$$

وبالعكس ، يمكننا الحصول على ΔS عن طريق المعادلة (7) ، وذلك بقياس E ، عند

درجات حرارة متعددة . ويمكننا حينئذ أن نعين ΔH من العلاقة $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

وإن قيمة (emf) المقيسة لخلية تحت ظروف انعكاسية ، تمثل النهاية العظمى لكمية الشغل ، الذى يمكن الحصول عليه من الخلية .

وبالنسبة لظروف أقصى حالة من اللانعكاسية ، فإنه يمكننا أن نرى أن الشغل

المتاح ، سوف يصبح (zero) . ويمكن أن يحدث ذلك إذا وصل القطبان مباشرة لتنتقل شحنة من الخلية ، والذى يطلق عليه الدائرة القصيرة (short circuit) . وعندها يصبح النظام ساخنا جدا ، منتجا كمية من الحرارة تساوى تلك التى تنتج عند المزج المباشر لمحتويات نصفى الخليتين . وعندئذ لا يتحول أى جزء من الطاقة ، إلى طاقة كهربية .

وعندما تحرر الخلية النهاية العظمى لكمية الشغل ، فإنه يقاس بضرب الشحنة

السارية لكل مول x النهاية العظمى للفرق فى الجهد ، والذى بسببه تسرى هذه الشحنة (maximum work = - nFE) ، النهاية العظمى للشغل = (- nFE) ،

حيث n - عدد المولات من الالكترونات المنتقلة وإذا قيست F بالكولوم لكل مول من

الالكترونات ، E بالفولت ، فإن الشغل المحسوب يكون بالجول . وتظهر الإشارة السالبة فى

المعادلة ، نظرا لأن الطاقة تنتزع من الخلية .

مثال ، (٤) يمكن غالبا التعبير عن emf باستخدام درجة الحرارة ، بمعادلة فى

الصورة التالية :

$$E = (a + bT + cT^2 + dT^3) \text{ volt.} \quad (8)$$

حيث a, b, c, d - ثوابت - وقد وجد بالنسبة لبطارية متاحة تجارياً ، أن قيم
 $a = 1.9237$, $b = -1.537 \times 10^{-4}$, $c = 2.73 \times 10^{-8}$, $d = 1.78 \times 10^{-11}$
 قيمة $\Delta S, \Delta H, \Delta G$ ، بالنسبة لتلك الخلية .

الحل : حيث أن

$$\Delta G = -nFE \quad \text{وإن } 96,487 \text{ coul. equiv}^{-1} = 23.06 \text{ k cal /volt}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$$

فإن :

$$\begin{aligned} \Delta G &= -3 (23.06) [1.9237 - (1.537 \times 10^{-4}) (300) \\ &\quad + (2.73 \times 10^{-8}) (300)^2 + (1.78 \times 10^{-11}) (300)^3] \\ &= -79.52 \text{ k. cal} \end{aligned}$$

وباستخدام العلاقة (7) في الصورة $\Delta S = nF (\partial E / \partial T)$ ، وبالتعويض بمشتق

العلاقة (8) نجد أن :

$$\begin{aligned} \Delta S &= nF (a + b + 2 cT + 3 d T^2) \\ \Delta S &= 3 (23.06) [-1.537 \times 10^{-4} + 2 (2.73 \times 10^{-8}) T + 3 (1.78 \times 10^{-11}) T^2] \\ &= -9.17 \text{ cal deg}^{-1} \end{aligned}$$

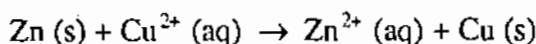
ويمكن تجديد ΔH كما يلي

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -79.52 + 300 (-9.17 \times 10^{-3}) = -82.27 \text{ k.cal}$$

مثال (٥) : إذا كانت emf لخلية دانيال التي تعمل عند ظروف قياسية هي 1.10 V.

احسب النهاية العظمى للشغل الذي يمكن الحصول عليه من الخلية

الحل : بالنسبة للتفاعل



ينتقل الكترولان ، وبذلك ، فإن :

$$\begin{aligned} \text{maximum work} &= -nFE^\circ = -2 \times 96500 \times 1.10 \\ &= -212300 \text{ J} = -212.3 \text{ kJ} . \end{aligned}$$

والنهاية العظمى للشغل الذى يمكن أن يستمد من تفاعل كيميائى ، يساوى التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل . وبالنسبة للظروف القياسية ، يكون :

$$\text{maximum work} = \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

وإذا كانت إشارة التغير فى الطاقة الحرة ، سالبة ، فإن التفاعل سوف يحدث تلقائياً . ولهذا السبب يحدد فى الاصطلاحات الخاصة بالخلية ، قيمة موجبة للقوة الدافعة الكهربائية (E) ، عندما نكتب تفاعل الخلية فى اتجاه التغير التلقائى .

وقد أوردنا حتى الآن تعبيرات ثلاث ، يمكن منها تحديد التغيرات فى الطاقة الحرة ، يمكن تلخيصها فيما يلى :

$$(i) \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{باب الديناميكا الحرارية})$$

$$(b) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{باب الإتزان})$$

وبالنسبة لتفاعلات غازيه تستخدم (K_p) ، وبالنسبة لتفاعلات فى محلول ، فإن ثابت الاتزان الملائم هو K_c .

$$(ج) \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

التلقائية ، والقوة الدافعة الكهربائية ، Spontaneity , and emf .

حيث أن $\Delta G < 0$ ، بالنسبة لعملية أيزوثيرمالية ، تلقائية عند ضغط ثابت ، ولا تتضمن أى شغل خلاف شغل حجم - ضغط (أى أن $W_{\text{net}} = 0.0$) ، فإنه ينتج أن $E > 0$ ، بالنسبة لعملية تلقائية عند نفس الظروف .

وبعبارة أخرى ، فإن التفاعل الذى تحدد قيمته E له ، باستخدام خلية كهروكيميائية ، سوف يسرى تلقائياً من اليسار الى اليمين (عند درجة حرارة وضغط ثابتين) كما هو مكتوب ، وذلك عندما تخلط المواد المتفاعلة معا ، وفى عدم وجود دائرة خارجية ، أو أقطاب ، وذلك إذا كانت $E > 0$.

ومن الطبيعى ، أن ما يجب علينا عمله هو أن نتأكد من طريقة القياس ، واصطلاحاتنا

هى :

١ - أن نأخذ تفاعل ريدوكس كما هو مكتوب .

٢ - أن نفصله إلى نصفى تفاعلين .

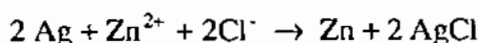
٣ - أن نخطط خلية كهروكيميائية ، بها نصفا التفاعلين هذين .

٤ - أن نوصل الطرف الموجب لمقياس الجهد ، بنصف الخلية ، التي سوف يحدث بها عملية اختزال ، وذلك بشرط أن يكون التفاعل (كما هو مكتوب) تلقائيا . ويوصل الطرف السالب بنصف الخلية التي سوف يحدث بها عملية أكسدة (كما هو موضح بالشكل) .

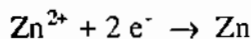
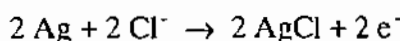
٥ - أن نحصل على قراءة مقياس الجهد ، عندما يتزن الجلفانومتر عند قراءة الصفر لسريان تيار .

فإذا كان التفاعل ، (كما هو مكتوب) تلقائيا ، فإنه يمكن الحصول على قيمة emf ، من قراءة مقياس الجهد المتزنة ، وسوف تكون إشارة emf هذه بالموجب . أما إذا كان التفاعل (كما هو مكتوب) لالتقائي ، فإن العملية التي تحدث في الصجرة المتصلة بالطرف الموجب لمقياس الجهد ، سوف تكون أكسدة ، بدلا من اختزال . وأن الاختزال يحدث في الغرفة المتصلة بالطرف السالب . ونتيجة لذلك ، فإنه سوف لا يؤدي أى تحريك للملامس المنزلق (ac) إلى حالة اتزان . ولكن عند عكس التوصيلات فقط ، فإنه يمكن الحصول على قراءات ، وتحديد emf . وحينئذ تكون إشارة emf بالنسبة للتفاعل (كما هو مكتوب) ، بالسالب .

وبناء على الخطوات السابقة المرقمة ، يعتبر تفاعل الفضة ، مع كلوريد الخارصين في محلول (طبقا للخطوة ١) :

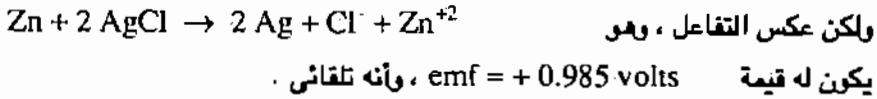


وتفاعلا نصفى الخلية (الخطوة ٢) هما :



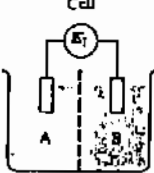
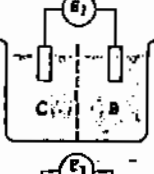

والآن ننشئ الخلية (طبقا للخطوة 3) ، ثم تجرى عملية توصيل (طبقا للخطوة 4) نصف خلية الخارصين ، بطرف مقياس الجهد المميز بالإشارة (+) ، حيث أن نصف التفاعل هذا يتضمن عملية اختزال ، إذا كان التفاعل تلقائيا كما هو مكتوب . وبالعكس ، يوصل نصف خلية كلوريد الفضة إلى الطرف المميز بالإشارة (-) . وعندما نحاول إجراء عملية اتزان للجلفانومتر ، فأننا سوف نكتشف أنه لا يمكن أن يعطى الجلفانومتر قراءة الصفر بالنسبة لسريان تيار . ولكن إذا بدلنا توصيلي السلكين الموصلين للقطبين مع بعضهما ، فإنه يمكن الحصول على قراءة الصفر ، وينتج عن ذلك

قيمة (emf = 0.985 volts). ولكن يلزم حينئذ تخصيص إشارة (-) الى هذه القوة الدافعة الكهربائية. وحينئذ يكون للتفاعل كما هو مكتوب قيمة emf قدرها - 0.985 volts ، وأن التفاعل لا تلقائى ..



جهود نصف الخلية القياسية Standard half - cell potentials

من الممكن جنولة بعض قيم جهود لاقطاب E معينة ، التى سوف تسمح لنا بحساب قيم emf (وبالتالى ΔG) بالنسبة لتفاعل معين ، دون أن يكون هناك حاجة بالفعل لتهيئة خلية كهروكيميائية ، وقياس الجهد الكهربى الانعكاسى .

Cell	Half-cell reactions	Total reaction	ΔG°
	$A \rightarrow A^+ + e^-$ $B^+ + e^- \rightarrow B$	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$	$\Delta G_1, E_1$
	$C \rightarrow C^+ + e^-$ $B^+ + e^- \rightarrow B$	$C + B^+ \rightarrow C^+ + B$	$\Delta G_2, E_2$
	$A \rightarrow A^+ + e^-$ $C^+ + e^- \rightarrow C$	$A + C^+ \rightarrow A^+ + C$	$\Delta G_3, E_3$

شكل (٣)

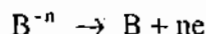
واعتبر الخلايا الثلاث الموضحة بالشكل (٣). ومنه نرى أن التفاعل (3) هو عبارة عن التفاعل (١) مطروحا منه التفاعل (2). ونتيجة لاسباب مائة لتلك الخاصة بقانون هيس ، فإن $\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2$. وحيث أن $\Delta G = -nFE$ فإنه يمكننا أن نكتب $E_3 = E_1 - E_2$. وبذلك فإنه يمكن تطبيق قانون هيس مباشرة على جهود الخلايا .
ويلاحظ أن الشكل (3) ينتج من الاصطلاح بأن الأكسدة تحدث فى نصف الخلية الموجود على اليسار ، وأن الاختزال يحدث فى نصف الخلية الموجود على اليمين .

وتعود ثانية الى أننا قد جدولنا قيم ΔG° لمواد بوزلك لتسهيل حساب قيم ΔG بالنسبة لتفاعلات مطلوب دراستها . وبالمثل ، فإننا سوف جدول جهود قياسية لانصاف خلايا (standard half - cell potentials) لكي تساعدنا على تحديد قيم E بالنسبة لتفاعلات ريدوكس .

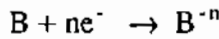
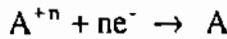
ومن الجدير بالذكر أنه لا يمكننا قياس جهد نصف خلية ، إذ أن جهد اختزال لنصف خلية لا يمكن أن يوجد دون وجود نصف خلية اكسدة مقابل لها . وإن قيم emf التي نقيسها هي عبارة عن emf لتجمع من نصفي خليتين ، أي أن emf هي عبارة عن الفرق في الجهد بين نصفي الخلية الكلية . ولكي يمكننا أن جدول قيم ، يطلق عليها جهود أنصاف خلايا ، فإننا نختار اعتباطاً نصف خلية نخصص لها جهداً قيمته الصفر . ولنفترض أن B في الشكل (3) هي نصف الخلية المختار لكي نخصص له جهداً قيمته الصفر . وعندما يزدوج نصف الخلية B ، مع نصف خلية A ، فإن الفرق الكلي في الجهد يكون E_1 ، أي أن الفرق بين جهدي A ، B ، هو E_1 . وحيث أننا خصصنا جهداً قدره صفر فولت ، لنصف الخلية B ، فإنه يمكننا أن نسجل E, volt لجهد نصف الخلية A .

وسوف نحصل على emf قدرها E_2 لخلية كاملة ، عندما يزدوج نصف الخلية المرجع B ذو الجهد المخصص له صفر ، مع نصف الخلية C . وبالمثل فإننا نخصص قيمة E_2 لجهد تفاعل نصف الخلية C . وإذا أردنا أن نعرف قيمة emf لخلية مكونة من نصفي الخليتين A ، C ، فإننا نستعمل قانون هيس ، ونطرح جهدي نصفي الخليتين E_1 ، E_2 . وقد تم اختيار جهد الهيدروجين القياسي (S . H . E) على أساس أنه نصف الخلية المخصص له جهد قدره الصفر . ثم نقيس قيمة emf لخلية كاملة تشتمل على نصف خلية ما آخر ، موصل بجهد هيدروجين قياسي عند ظروف قياسية . وبعد ذلك تخصص قيمة emf تلك الملاحظة لنصف الخلية الآخر هذا ، على أنه جهد نصف الخلية القياسي الخاص به .

ويمكن استخدام قيم الجهود القياسية المجدولة في حساب قيم الجهود القياسية لخلايا مكونة من تجمعات متعددة من انصاف الخلايا تلك . وهناك جداول متاحه لقيم جهود التاكسد القياسية (E°) standard oxidation potentials



وكذلك جهود اختزال قياسية (E°)



وبالنسبة لنصف خلية معينة يكون $E^{\circ} = -E^{\circ}$.

وبالنسبة للجهود القياسية ، فإن جميع التركيزات في أنصاف الخلايا تلك تكون قياسية (محلول واحد مولار بالنسبة للعذاب ، وضغط 1.0 atm بالنسبة للغازات) .

فبالنسبة لنصفي الخليتين التاليين مثلا ، وهما تفاعلا اختزال :



وإذا اتحد الاثنان معا لتكوين خلية كهروكيميائية ، أو إذا خلطت المواد معا في كأس ، فإن كلتا العمليتين لا يمكن أن تحدثا كما هو مكتوب أعلاه . وبدلا من ذلك ، فإنه لا بد أن تحدث إحدى الحالتين التاليتين (1) ، أو (2) .

فبالنسبة للحالة (1) يحدث التفاعل التالي ، حيث يحدث اختزال للرصاص ، وتأكسد

الخاصين:



وبالنسبة للحالة (2) يتأكسد الرصاص ، ويختزل الخاصين .



وحيث أن $E > 0$ بالنسبة لعملية تلقائية ، فإنه يمكننا القول بأن الحالة (١) هي العملية

التلقائية حيث يكون Pb^{+2} قادرا على أن يؤكسد Zn عند ظروف قياسية .

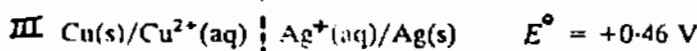
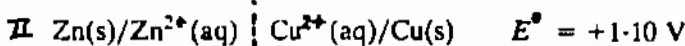
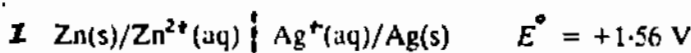
وعندما تكون تركيزات المواد غير قياسية ، فإنه يجب أن تستخدم معادلة

نرنست (Nernst equation) لتحديد E (وسوف نشير إليها فيما بعد) .

وإذا أردنا تحديد E عند درجة حرارة أخرى غير القياسية ، فإنه يجب استخدام

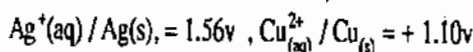
الملاقة $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF}$. ولا يمكن استخدام معادلة نرنست بمفردها ، لتحديد تأثير درجات الحرارة .

وفيما يلي قيم emf لثلاث خلايا عند الظروف القياسية :



وتدل هذه القيم على علاقة بسيطة ، تتضمن بأن كل نصف خلية يقدم مساهمته المحددة الخاصة به ، إلى قيمة emf للخلية ككل . ويتضح ذلك بسهولة من القيم الموضحة على الخريطه بالشكل (٤) . ويمكن فقط تحديد قيمة emf لكل خلية ، إذا أمكن اختيار ظروف قياسية تنسب اليها جهود باقى أنصاف الخلايا الأخرى جميعا .

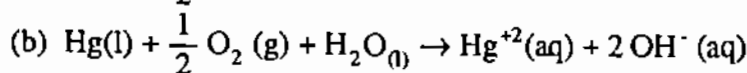
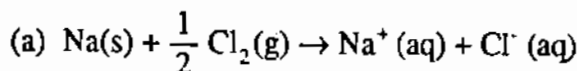
وإذا فرض واخترنا نصف الخلية $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}$ واعتبرناه قياسياً وحددنا له جهداً قدره zero volts ، فإن أنصاف الخلايا الأخرى ، سوف تسهم بالجهود التالية :



ويجب أن يؤخذ بعين الاعتبار أنه قد أعطى قطب الخارصين القياسى جهداً قدره الصفر بصفه إختيارية فى هذا المثال ، وأن القطب القياسى المستخدم كمرجع هو جهد قطب الهيدروجين ذو قيمة $E^\circ = 0.0$.

مثال (٦) حدد الجهود القياسية لخلية بالنسبة للتفاعلات التالية ، باستخدام القيم

القياسية لجهود أنصاف الخلايا الموجودة بالجدول .



الحل . مانحتاجه هو معرفة قيمة جهد نصف الخلية بالنسبة للتفاعل التالي

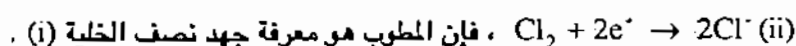


وذلك حتى يصبح التناسب الجزيئي للتفاعل الكلى (الاستيكيومتريه) صحيحا . لكى

يكون عدد الالكترونات المفقوده فى نصف الخلية التى حدث فيها تاكسد ، مساويا لعدد

الالكترونات المكتسبة فى نصف الخلية التى حدث فيها اختزال .

وإذا كانت قيمة $E^\circ = 1.3595V$ بالنسبة لتفاعل نصف الخلية



، فإن المطلوب هو معرفة جهد نصف الخلية (i) .

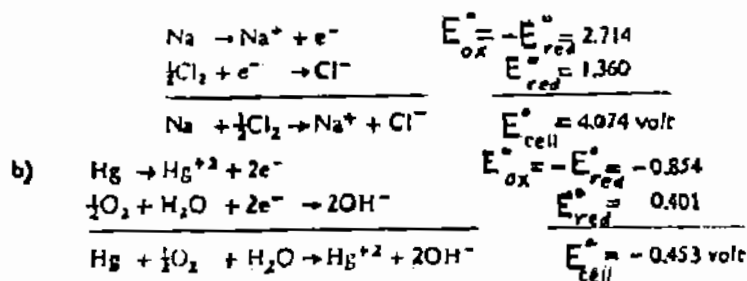
وللاجابة على ذلك ، يمكن القول بأن التغير فى الطاقة الحرة عند انتاج 2.0 moles

من المنتج فى التفاعل (ii) ، هو ضعفه بالنسبة لانتاج 1.0 mole ، وذلك لأن الطاقة الحرة

خاصية شاملة .

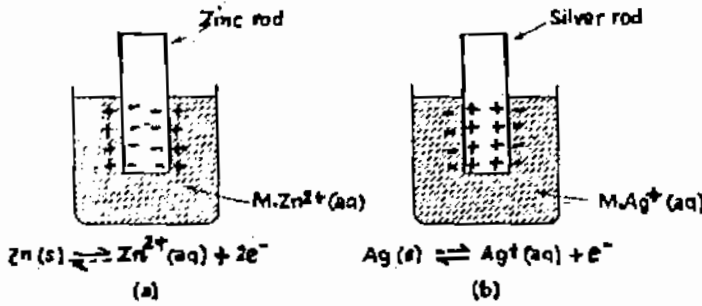
وبناء على ذلك ، فإن $\Delta G_{ii}^\circ = 2\Delta G_i^\circ$ بالنسبة لتفاعل نصفى الخلية الموضحين

أعلاه وتكون $n_{ii}E_{ii}^\circ F = 2n_i E_i^\circ F$ وحيث أن $n_{ii} = 2$ ، $n_i = 1$ ، فإن $E_i^\circ = E_{ii}^\circ$



Electrode equilibrium **اتزان القطب**

إذا ركزنا الانتباه على الجانب الأيسر من الخلية الموضحة بالشكل (٥) ، فإننا نقوم حينئذ بدراسة الاتزان : $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ ، حيث يميل الخارصين الى أن ينطلق على هيئة أيونات خارصين ممامة ، تاركاً فائضاً من الالكترونات على القطب (انظر الشكل a) .

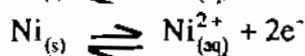
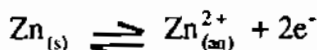


شكل (٥) ينشأ فرق في الجهد ، عندما يوضع فلز في تلامس مع محلول أيوناته .

وحتى هذه المرحلة، لاتوجد لدينا بيئة مباشرة لهذا الاتزان ، والذي يبدو من أول نظرة، أن الاستدلال عليه بعيد الاحتمال . ولكن، إذا اخترنا نظاماً مشابهاً، يستخدم فيه فلز مختلف، وليكن الفضة، فإنه يمكننا إفتراض حدوث اتزان مشابه $Ag_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + e^-$. ولكن تكون قابلية الفضة لتكوين أيونات ممامة ، أقل بكثير من قابلية الخارصين . وبذلك سوف يحدث نقص (أو عجز) في كمية الالكترونات على قطب الفضة (شكل a) . وحينئذ ، ينشأ فرق في الضغط الالكتروني (أو فرق في الجهد) بين القطبين . وعندما تكتمل الدائرة ، بوجود قنطرة ملحية ، سوف تكون الخلية قد تهيأت للعمل ، ويسرى التيار .

ويجب أن يؤخذ بعين الاعتبار ، أنه ليس من المهم ، إذا كان يبدو أن نصفى التفاعلين

يسهمان في تحرير الكروونات . إذ يمكننا مثلا اختيار نصفى التفاعلين التاليين :



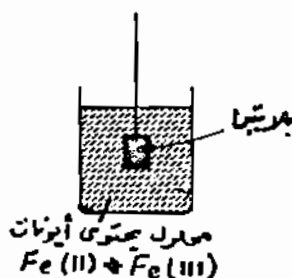
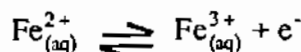
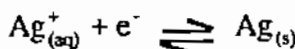
ولكن الشرط هنا ، هو أن يكون للنظامين قابليتان مختلفتان لتكوين أيونات في محلول . وحينئذ سوف ينشأ فرق في الكثافة الالكترونية على القطبين ، ويحدث بينهما فرق في الجهد . ومن الواضح أنه كلما كان الفرق في قابلية تكوين الأيونات بالنسبة لنصفى التفاعلين ، كبيرا ، كلما كان الفرق في الجهد بين القطبين كبيرا . ولا بد أن يتضمن ذلك الفرق الكبير في الجهد ، فرقا يمكن إدراكه بالنسبة لثبات النوعين المتكونين من الأيونات . ويمكن قياس هذا الفرق في الثبات بالنسبة للأيونات بمعرفة الطاقة الحرة القياسية لتكوينها . ويعبر عادة عن الطاقات الحرة القياسية لتكوين الأيونات ، منسوبة الى قيمة $(\Delta G_{298}^{\circ} = 0.0)$ بالنسبة لأيون $\text{H}_{(aq)}^{+}$.

ومن المتوقع عند الجمع بين الزنك $[\Delta G_{298}^{\circ}, \text{Zn}_{(aq)}^{2+} = 147.1 \text{ kJ mol}^{-1}]$ والفضة $[\Delta G_{298}^{\circ}, \text{Ag}_{(aq)}^{+} = +77.1 \text{ kJ mol}^{-1}]$ أنه سوف يحدث بينهما فرق في الجهد أكبر منه ، عند الجمع بين الزنك ، والنيكل $[\Delta G_{298}^{\circ}, \text{Ni}_{(aq)}^{2+} = -46.3 \text{ kJ mol}^{-1}]$. ولقد درسنا حتى الآن الاتزان بين الفلز ، وأيوناته في محلول .

وهناك نوع آخر من تفاعلات أكسدة - اختزال ، يتضمن نصف تفاعل بين أيونات نفس الفلز ، في حالتى تأكسد مختلفتين . فيمكن مثلا تقسيم التفاعل الكامل التالى :



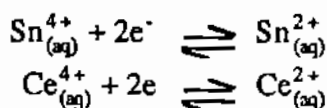
إلى نصفى تفاعلين



شكل (٦) نصف خلية يشتمل على محلول مائى في حالتى تأكسد مختلفتين ، ناتجتين عن نفس الفلز .

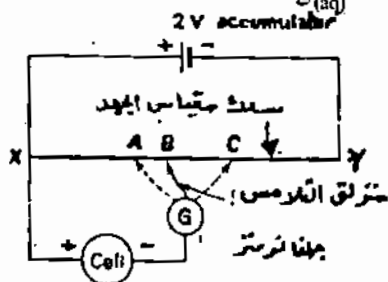
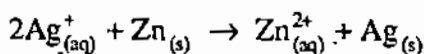
ويلاحظ أن نصف التفاعل الثانى ، يشتمل على نوعين مختلفين من الأيونات ، ولكنه لا

يتضمن وجود فلز صلب متعادل . وفي نصف الخلية التي يجرى فيها مثل هذا التفاعل ، يستخدم فلز خامل ، عادة من البلاتين كقطب (شكل ٦) .
وإن كثيرا من انصاف تفاعلات اكسدة - اختزال هي من نوع أيون - أيون ، والامثلة الشائعة هي :



قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية

نفترض أن الخلية الموضحة بالشكل (١ - أ) قد أمدت في نصف الخلية الأيمن بمحلول مائي لأيونات مثل الفضة ، وفي نصف الخلية الأيسر بمحلول مائي لأيونات الخارصين . وفي اللحظة التي يوضع فيها اتصال ملحي ، سوف يبدأ سريان التيار ، ويحدث التفاعل التالي :



شكل (٧) القنطرة المترية لقياس emf لخلية كهروكيميائية .

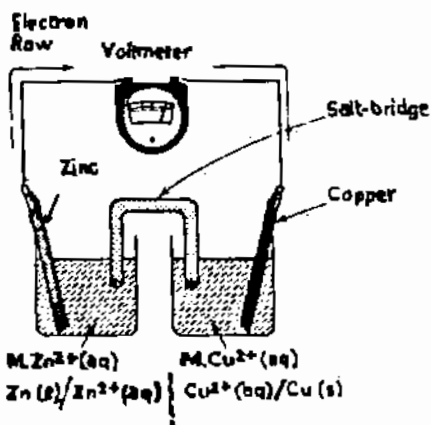
وسوف يتناقص التغير في الطاقة الحرة ، حتى الوصول الى حالة الاتزان (حيث تصبح $\Delta G = 0.0$) ، وتكف الخلية عن العمل . ويلاحظ أن التفاعل في هذه الخلية يسرى ببطء ، ولكنه يكون غير انعكاسي (Irreversible) . ويعنى ذلك أن النظام لا يكون بصفة متواصلة في حالة اتزان مع

الوسط المحيط . وأن الفرق في الجهد بين القطبين ، أثناء سريان التيار ، يكون دائما أقل من emf للخلية . أما إذا لم يسحب تيار من الخلية (كما نذكر سابقا) ، فإن فرق الجهد بين القطبين سوف يصبح نهاية عظمى ، ويكون حينئذ مساويا emf للخلية . وعندما تكون درجة الحرارة 298K ، والتركيز المستخدم هو وحدة التركيزات الفعالة للمحلول ، فإن emf للخلية ، تعرف بالقوة الدافعة الكهربائية القياسية (standard emf) ويرمز لها بالرمز E° . ويمكن التوصل إلى سريان تيار قدره الصفر ، إذا تم قياس الفرق في الجهد على دائرة القنطرة المترية (bridge circuit) ، أو مقياس الجهد (كما سبق الإشارة إليه) . وهي أساسا طريقة لمقارنة الفروق في الجهد ، وذلك بطريقة إبطال (أو إيقاف) الهبوط في الجهد خلال سلك

منتظم (xY) ، بحيث لا يمكن الاستدلال على أى تيار بواسطة جلفانومتر فى الدائرة .
ونسبة طولى xY / xB تمثل النسبة بين emf لبطارية (2V) مشحونة تماما ، إلى emf
للخلية التى يجرى دراستها .

$$xY / xB = 2/E \quad ; \quad \text{or} \quad E = 2xB / xY$$

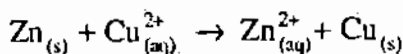
وتسمح ظروف دائرة القنطرة المترية للخلية ، بأن تؤدى عملا انعكاسيا ، وذلك لأن تغيرا فى
طول (xB) ، إلى (xA) يسمح بسحب تيار من الخلية ، بينما يسمح التغير من (xB) إلى
(xC) بانعكاس التفاعل فى الخلية . وأى تغيير متناهى فى الصفر فى نقطة الاتزان ، يمكن
أن يغير اتجاه التفاعل . وحينئذ من الممكن الإبقاء على النظام فى حالة اتزان متواصل مع
الوسط المحيط ، وعند هذه الظروف ، تقاس النهاية العظمى للفرق فى الجهد بين قطبى
الخلية . وتلك هى emf للخلية (شكل ٧) .



شكل (٨) خلية دانيال .

والاصطلاحات المستعملة بغرض إعطاء

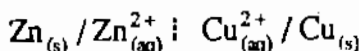
رموز للخلايا ، وتحديد اشارة لقيمة emf لخلية
هى تلك الموصى بها من قبل الاتحاد العالمى
للكيمياء البحتة ، والتطبيقية (IUPAC) . ولكى
تتضح كيفية تطبيق تلك الاصطلاحات عمليا ،
سوف ندرس التفاعل الكيميائى التالى فى خلية
دانيال :



حيث تهيأ الخلية كما هو موضح بالشكل

(٨) ، وتمثل الأقطاب بخط متصل ويمثل الكوبرى

المحلى بخط منقطع . وإذا استعمل قطب خامل فى الخلية يوضع كما يلى (بالنسبة لقطب
من البلاتين مغموس فى محلول لأيونات حديد (II) ، وحديد (III) $(\text{Pt} / \text{Fe}_{(aq)}^{2+} , \text{Fe}_{(aq)}^{3+})$)
ويعبر عن التفاعل فى خلية دانيال ، كما يلى :



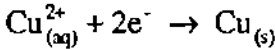
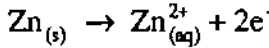
وسوف تعبر emf عن القيمة النهائية للتفاعل الذى يسرى تلقائيا من اليسار الى

اليمين .

ولأسباب ذكرت عند مناقشة الربط بين emf ، والطاقة الحرة ، تحدد إشارة موجبة لقيمة

emf . وبذلك فإنه بالنسبة لخلية دانيال ، تكون $E^\circ = + 1.10 \text{ V}$ ، إذا كانت جميع الظروف تترادف الحالات القياسية .

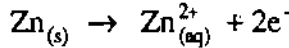
أما بالنسبة لقطب مفرد (أو نصف خلية) فإن قيمة جهد ذلك القطب هي عبارة عن emf لخلية يكون فيها نصف الخلية الآخر ، قطبا هيدروجينها قياسيا . وعند تحديد اشارة موجبة لقيمة emf لخلية دانيال مثلا ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار أن التفاعلات التالية :



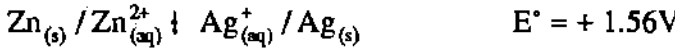
تحدث تلقائيا . وبذلك ، فإن التمثيل التقليدي (أو الاصطلاحي) للخلية ، يدل على أنه أثناء حدوث التفاعل في الخلية ، فإن الالكترونات تسرى من القطب الأيسر إلى القطب اليمين عبر الدائرة الخارجية .

مثال (٧) إذا كانت emf لخلية silver - zinc المرصحة بالشكل (١ - أ) . وضع التمثيل التقليدي لهذه الخلية .

الحل : سوف يتفاعل الخارصين ، وهو الاكثر كهربية موجبة كما يلي



وبذلك ، سوف تسرى الالكترونات عبر الدائرة الخارجية من قطب الخارصين الى قطب الفضة ، وبالتالي يوضع نصف خلية الخارصين على اليسار

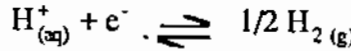


ومالم ينص على غير ذلك ، تعتبر الخلية أنها تعمل عند ظروف قياسية (standard) ، حيث تكون العناصر في حالتها القياسية ، ويكون للمحاليل وحدة التركيز الفعالة ، ودرجة الحرارة 298 K ، وتكون الغازات عند ضغط واحد جو .

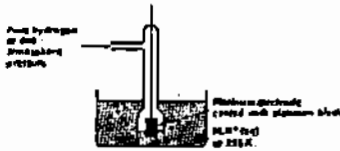
أما بالنسبة لنصف خلية يتضمن نوعين مختلفين من أيونات منسوبة إلى نفس الفلز (مثل Fe^{3+} ، Fe^{2+}) ، فإنه يجب أن يكون تركيز المحلول هو وحدة التركيز الفعالة ، بالنسبة لكل نوع من الأيونات . وللبعد عن أي غموض ، يجب أن ينص على الحالة الفيزيائية لكل نوع من الأنواع المشاركة في التفاعل .

The standard hydrogen electrode قطب الهيدروجين القياسي

عمليا ، لا يعتبر نصف الخلية $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ ، مرجعا ، يسند اليه قيم باقى أنصاف الخلايا (كما ذكر ذلك اعتبارا في المناقشة الخاصة بجهد الريدوكس القياسية (الشكل ٩)) ولكن نصف الخلية المختار كمرجع هو $H^+_{(aq)} / 1/2 H_2_{(g)}$ ويوضح الشكل (٩) ، نصف خلية الهيدروجين ، أو قطب الهيدروجين القياسي ، الذى ينشأ فيه الاتزان التالى :



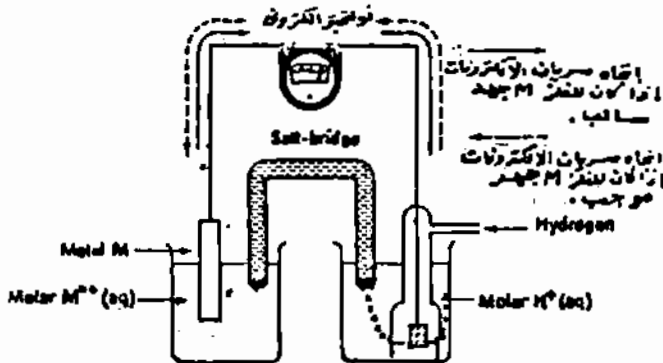
وذلك عند قطب بلاتينى (أو قطب مطلى حديثا بالبلاتين الاسود) . ويتصل نصف الخلية تلك ، بأى نصف خلية أخرى ، عن طريق كوبرى مدخى بالطريقة المعتادة .



شكل (٩) قطب الهيدروجين القياسي

وتنسب قيم جميع جهود أنصاف الخلايا ، (أو جهود ريدوكس) القياسية ، للأقطاب ، الى قطب الهيدروجين القياسي ، الذى طبقا للاصطلاح ، يكون له قيمة جهد قياسي قدرها (zero Volts) ، وذلك عند تركيز فعال قدره الوحدة ، ودرجة حراره 298 K ، وضغط هيدروجين قدره واحد جو .

ويقاس الجهد القياسي للنظام $M^{n+}/M_{(s)}$ ، بتوصيل نصف الخلية تلك ، بقطب هيدروجينى قياس عبر كوبرى ملحق (محلول مائى لنترات الامونيوم ، أو كلوريد الكالسيوم) ، وقراءة فرق الجهد الناتج ، إما بواسطة مقياس جهد سبق معايرته ، أو باستخدام فولتمتر مالى المقاومة . (وهو فولتمتر عالى الكترونى يسرى فيه تيار بسيط جدا لدرجة يمكن اهماله) الشكل (١٠) . ويخصص للقطب السالب فى الخلية قيمة سالبة لجهد القطب .

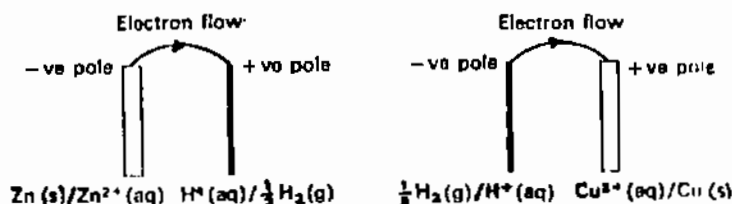


شكل (١٠) جهاز لقياس الجهد القياسي لقطب

فبالنسبة لنصف الخلية $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$ تكون $E^{\circ} = -0.76V$

وبالنسبة لنصف الخلية $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ تكون $E^{\circ} = +0.34V$

وبذلك ، يكون قطب الخارصين هو السالب ، وقطب النحاس هو الموجب ، عندما يتصل كل منهما بمفرده بقطب هيدروجيني قياسي (شكل ١١) .



شكل (١١) يكون الخارصين القطب السالب ، ويكون النحاس القطب

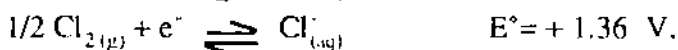
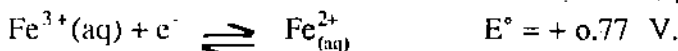
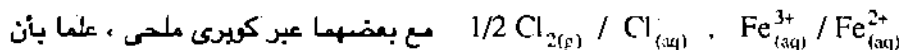
الموجب عندما يتصل كل منهما بمفرده بقطب هيدروجيني قياسي .

كما هو يوضح الجدول التالي قيم جهود رينوكس القياسية لبعض الأقطاب .

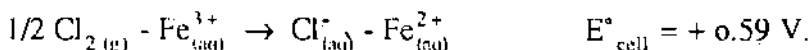
التفاعل		E° / V
اتجاه زيادة القدرة النفاثة كماس مؤكسد	$Li^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Li(s)$	-3.04
	$K^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons K(s)$	-2.92
	$Ca^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.87
	$Na^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71
	$Mg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.38
	$Al^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightleftharpoons Al(s)$	-1.66
	$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.76
	$Pb^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb(s)$	-0.13
	$H^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)$	0.00
	$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
	$\frac{1}{2}I_2(s) + e^{-} \rightleftharpoons I^{-}(aq)$	+0.54
	$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
	$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
	$\frac{1}{2}Br_2(l) + e^{-} \rightleftharpoons Br^{-}(aq)$	+1.07
	$\frac{1}{2}Cl_2(g) + e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-}(aq)$	+1.36
	$\frac{1}{2}F_2(g) + e^{-} \rightleftharpoons F^{-}(aq)$	+2.87

ومن الجدير بالذكر أن تفاعلات أنصاف الخلايا ، المعطاه بالجدول ، موضحة على أنها عمليات اختزال . ومن المهم تذكر ذلك جيدا . ويوضح المثال التالي كيفية التعامل مع جهود الأقطاب تلك .

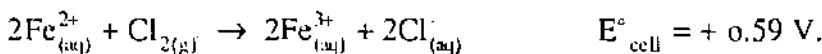
مثال (٨) وضع التفاعل التلقائي الذي يحدث عند توصيل نصفى الخلية



ويطرح المعادلة الأولى من الثانية ، نجد أن



وبإعادة ترتيب هذه المعادلة ، والتخلص من الكسور ، فإن

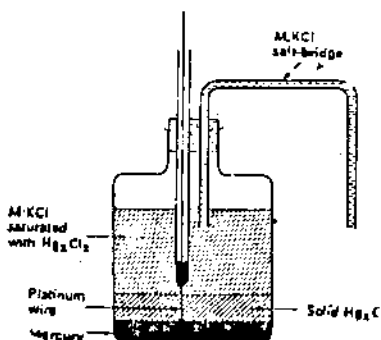


وتعنى قيمة emf الموجبة أن التفاعل يسرى من اليسار إلى اليمين ، أى أن الكلور سوف يؤكسد أيونات $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$. كما يلاحظ أن ضرب المعادلة 2×3 ، ليس له تأثير على قيمة emf للخلية . ومع الأخذ فى الاعتبار أن الإشارة للملحقة بتلك القيم ذات أهمية ، فإن قيمة emf لاى تجمع من نصفى خليتين ، يمكن حسابها ببساطة بأخذ الفرق الجبرى لجهدى أقطابها على الترتيب .

قطب الكالوميل The calomel electrode

فى القياسات الفعلية ، يمكن الحصول على نتائج غير دقيقة ، نتيجة لاستعمال قطب

غازى . ويعتبر قطب الهيدروجين مرهقا ، وبطيئا فى تهيئة للاستعمال العملى . وقد أدى



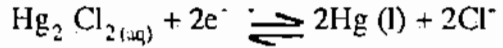
شكل (١٢) قطب الكالوميل

إلى ضرورة استعمال قطب مرجع آخر ، جرت معايرته ، كنصف خلية تنسب الى جهده ، جهود الأقطاب الأخرى ، ثم تصحح النتائج على أساس جهد هيدروجينى قياسى (SHE) . وأكثر هذه الأقطاب شيوعا هو قطب الكالوميل .

ويتكون قطب الكالوميل من سلك بلاتينى

مغموس فى زئبق ، موجود أسفل ، محلول مشبع

من كلوريد الزئبقوز (I) وهو شحيح النوبان ، وذلك فى محلول كلوريد البوتاسيوم معلوم المولارية (شكل 12) . ونصف تفاعل قطب الكالوميل هو



وبالنسبة لمحلول 1.0MKCl تكون قيمة جهد قطب الكالوميل ، منسوبة إلى قطب الهيدروجين القياسى هى $E_{289}^{\circ} = +0.280 \text{ V}$. ويعنى ذلك أنه يجب إضافة المقدار 0.280 V إلى قيمة جهد أى الكترود ، يتم قياسه مقابل جهد الكالوميل ، وذلك حتى يمكن الحصول على قيمة جهد منسوبة الى (SHE) .

فمثلا ، عند توصيل نصف خلية قياسية بقطب كالوميل ، وجد أن قيمة $E_{\text{cell}} = 1.040\text{V}$ و حيث أن الخارصين يشكل القطب السالب فى الخلية . فإن قيمة جهد قطب الخارصين فى هذا النظام ، بالنسبة لجهد الكالوميل هى 1.04V وينتج عن إضافة المقدار 0.280 ، الحصول على القيمة $(-1.040 + 0.280 = -0.76 \text{ V})$ والتي هى عباره عن $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ منسوبا إلى SHE

نظرة أعمق إلى جهود الأقطاب

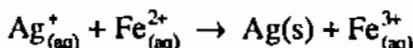
تعتبر الجهود القياسية للأقطاب ، ذات أهمية فى توضيح تفاعلات الريدوكس ، فى المحاليل المائية . وسوف نتعامل باختصار مع توضيح تلك التفاعلات عن طريق التغيرات فى الطاقة الحرة ، وثابت الاتزان لتفاعل معين .

ولكن يجب فى بادئ الأمر ، الأخذ بعين الاعتبار ، بالنسبة لتفاعل نصف خلية ، أن اشارة E° الموجبة تعنى نظاما مؤكسدا بالنسبة لنظام الهيدروجين ، فى حين تعنى القيمة السالبة ، نظاما مختزلا له .

فبالنسبة لنصف الخلية $1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ، تشير القيمة $E^{\circ} = +1.36 \text{ V}$ إلى أنه عند الظروف القياسية ، يكون الكلور قادرا بفعاليه على أكسدة جميع التفاعلات الأخرى التى تقع فوقه فى الجدول السابق . ولكن ، كما ذكر من قبل ، فإن التفاعل الذى يكون متاحا بفعالية ، قد يحدث بمعدل بطيء جدا ، بحيث لا يمكن ملاحظة عمليا ،

ويمكن مثلا فيما يلى توضيح التفاعل الذى يحدث بدقة بين نصفى الخليتين $(\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})} ; E^{\circ} = +0.80\text{V} , \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} ; E^{\circ} = 0.77\text{V})$ فحيث أن نظام الفضة يكون مؤكسدا على نحو أقوى ، فإنه يجب أن نتوقع حدوث التفاعل التالى ،

تلقائياً .



ولكن الفرق بين قيمتي E° لنصفي التفاعلين ، صغير ، وكما سوف نرى فيما بعد ، فإن قيمة ثابت الاتزان ، أكبر قليلاً من الوحدة . ولا بد لأي نظام له قيمة $E^\circ < 0.0$ ، مثل فلزات المجموعتين (IA) ، (2A) والخارصين أن يكون قادراً على اختزال أيونات H^+ إلى غاز الهيدروجين . ومع ذلك ، فإن هناك فلزين جديرين بالاهتمام الخاص ، وهما الألومنيوم ($E^\circ_{298} = -1.66 \text{ V}$) ، والرصاص ($E^\circ_{298} = -0.13 \text{ V}$) ، حيث لا يقوم أى منهما باختزال أيونات $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ إلى غاز الهيدروجين بسهولة اطلاقاً عند الظروف العادية (الفلز فى حمض مخفف) ، إذا أن طبقة الأكسيد شديدة الالتصاق على الألومنيوم سوف تمتع الاتزان التالى :



من أن يتهدأ اطلاقاً ، بالرغم من أنه إذا أزيلت طبقة الأكسيد هذه ، فإن الألومنيوم سوف يبدي الفعالية المتوقعة نظراً للسالبية الكبيرة لجهد قطبه . وتمثل حالة الرصاص مثلاً آخر للتفاعل الذى بالرغم من أنه متاح بفعالية ، إلا أنه بطيء جداً من الناحية الكيناتيكية لدرجة يصعب معها ملاحظته .

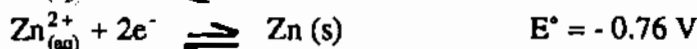
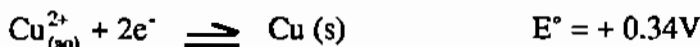
ولقد نظرنا حتى الآن قيم (E°) التى تنطبق فقط على تفاعلات فى محاليل مائية عند ظروف قياسية ، وفيما بعد ، سوف ندرس ما يحدث عندما تتغير هذه الظروف .

جهود الاقطاب القياسية ، ونوابت الاتزان

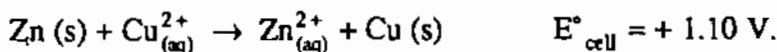
Standard Electrode Potentials , and Equilibrium constants

إذا عرفت قيمتا جهدين قياسيين لقطبين فى نصفي خليتين ، فإن قيمة e.m.f للخلية

الناتجة عن ازواجهما ، يمكن حسابها بسهولة ، فمثلاً :



ويطرح المعادلة الثانية من الأولى ، وإعادة الترتيب ، نجد أن



وقيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° (عند 298 K) بالنسبة لهذا التفاعل هي $212.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

وإذا تذكرنا ، أنه يجب كتابة المعادلة لكي توضح حالة اتزان ، فإنه يمكن حساب ثابت الاتزان، باستخدام العلاقة التالية :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c$$

وبالتعويض بالقيم في هذه العلاقة ، نجد أن

$$- 212,300 = - 8.314 \times 298 \times \ln K_c$$

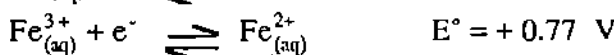
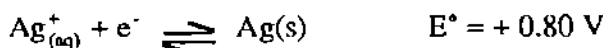
$$\ln K_c = \frac{212300}{8.314 \times 298}$$

وبالتالي ، فإن

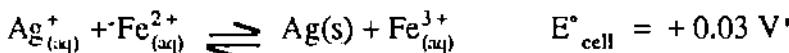
$$K_c = 1.6 \times 10^{37} \quad (\text{at } 298 \text{ K})$$

وتعنى هذه القيمة الكبيرة للغاية للمقدار K_c أن التفاعل يكون تاما بفعالية عند الظروف القياسية .

وكما أصبحت قيم E° لأنصاف أقطاب مفردة أكثر قربا من بعضها ، كلما صغرت قيمة e.m.f للخليه الناتجة منهما ، وكلما كان النقص في الطاقة الحرة أقل ، وبالتالي تكون قيمة ثابت الاتزان أقل ، فمثلا بالنسبة لنصفي الخليتين التاليتين :



يكون تفاعل الخلية هو



ويتحدد قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية من العلاقة $\Delta G^\circ = - nFE^\circ$ (وسوف يتم توضيح هذه العلاقة فيما بعد) (n - التغير في التكافؤ ، F - الفاراداي)

$$\therefore \Delta G^\circ = - 1 \times 96500 \times 0.03$$

$$= - 2895 \text{ J} = 2.895 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln K_c = \frac{2895}{8.314 \times 298}$$

وبالتالي فإن

$$K_c = 3.2 \text{ mol}^{-1} \text{ l (at 298 K)}$$

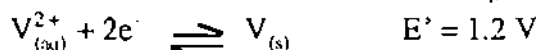
وفى هذا المثال يكون الاتزان متوازنا بصورة متساوية بين النواتج ، والمتفاعلات .

مخططات حالة التأكسد Oxidation State Diagrams

يمكن لكثير من العناصر أن توجد فى حالات تأكسد متعددة ، وتعطى الفلزات الانتقالية أفضل الامثلة لذلك ، ولكن هذه الظاهرة ليست بأى حال مقصوره على تلك الفلزات . فيمكن للكور مثلا ، أن يوجد فى حالات التأكسد التالية : -1, +3, +5, +7 ، وذلك فى الايونات التالية على الترتيب : الكلوريد Cl^- ، والكلورات (I) (ClO^-) ، والكلورات (III) (ClO_2^-) ، والكلورات (v) (ClO_3^-) ، والكلورات (vii) (ClO_4^-) .

ويمكننا استخدام قيم جهود القطب لتحديد حالات الثبات النسبية ، بالنسبة لحالات التأكسد العديدة ، بالنسبة لعنصر معين ، وسوف نرى فيما بعد كيف تؤثر التغيرات فى التركيز ودرجة الحرارة على تلك الحالات من الثبات .

فيمكن للفاناديوم أن يوجد فى حالات التأكسد 2, +3, +4, +5 بالإضافة الى حالة التأكسد zero (0.0) ، الخاصه بالفلز غير المتحد . فجهود القطب القياسى بالنسبة للنظام $V_{(s)}^{2+} / V_{(aq)}^{2+}$ فى -1.2V ، وبذلك يمكننا كتابة معادلة التفاعل كما يلي



ويمكن أن ترتبط E° ، بالتغير فى الطاقة الحرة القياسية للعملية بالعلاقة التالية :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$= -2(-1.2)F = +2.4F .$$

وحيث أن (F) (الفاراداي) مقدار ثابت ، فإنه من الملائم إدماجه فى الجانب الأيسر من المعادلة ، واستخدام الكمية $\Delta G^\circ / F$ (والتي لها وحدات الفولت) كمقياس للثبات الفعال فى سياق الدراسة الحالية . وتعنى القيمة +2.4 أعلاه أن $V_{(s)}$ تكون أقل ثباتا من $V_{(aq)}^{2+}$ بمقدار 2.4 من الوحدات .

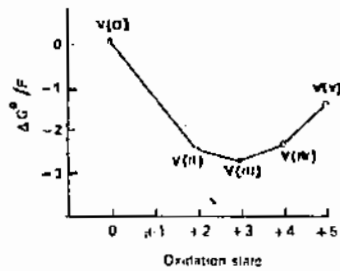
وبالنسبة لنصف الخلية $V_{(aq)}^{3+} / V_{(aq)}^{2+}$ ، تكون قيمة الجهد القياسى للقطب $E^\circ = -0.26 \text{ V}$ ، وبالتالى تكون :

$$\Delta G^\circ / F = -nE^\circ$$

$$= -1(-0.26) = +0.26V$$

ويكون $V_{(aq)}^{2+}$ أقل ثباتا من V^{3+} ، بمقدار 0.26 من الوحدات " units " .

ويمكننا بهذه الطريقة أن نبني صورة لحالات الثبات النسبية الخاصة بحالات تأكسد الفاناديوم في محلول مائي . ويظهر ذلك بوضوح إلى أبعد حد ، عند رسم العلاقة بين



$\Delta G^\circ/F$ مقابل حالة التأكسد (شكل ١٣) ، حيث تم اعتبارا اختيار حالة التأكسد المساوية للصفر (V) بأنها نقطة الصفر . وتعرف هذه الطريقة للتوضيح بمخطط حالة التأكسد . ويجب أن نتذكر بأننا لا نخطط العلاقة ببساطة مع E° ، ولكننا نخططها مع nE° ، وأن حالات الثبات الموضحة هي عبارة عن حالات ثبات نسبية .

ويمكن استنباط القواعد التالية من مخططات حالات

الثبات :

شكل (١٣) مخطط حالات التأكسد للفاناديوم .

أ - كلما كانت الحالة على المنحنى هي الأدنى في موقعها ، كلما كانت تلك الحالة أكثر

ثباتا . فمثلا يكون الفاناديوم (iv) ، أكثر ثباتا من الفاناديوم (v) ولكن يكون الفاناديوم

(iii) هو أعظم الكل ثباتا ، نظرا لأنه يمثل أدنى نقطة على المنحنى .

ب - النقطة الموجودة عند النهاية العظمى من

المنحنى ، أو الموجودة على الجزء المحدب منه ، تمثل

عدم ثبات بالنسبة للحالات المجاورة ، وسوف يحدث

تفاعل لا تناسبى (disproportionation) (أى

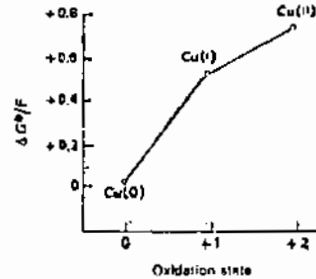
حدوث أكسدة - اختزال ذاتية) . فمثلا نرى من

الشكل (١٤) أنه سوف يحدث تفاعل لا تناسبى

للنحاس (i) ، يعطى النحاس على هيئة $Cu(II)$ ،

وإذا طبقنا هذه القواعد على مخطط حالات

تأكسد المنجنيز في محلول حمضى (الشكل ١٥) ،



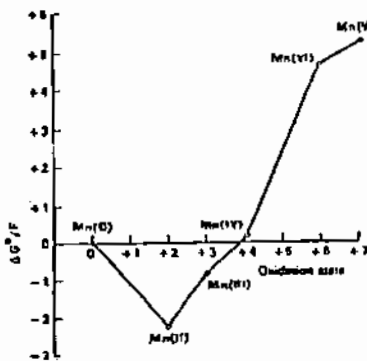
شكل (١٤) مخطط حالات التأكسد

للنحاس

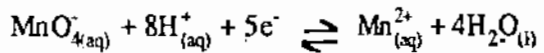
يمكننا أن نستنتج ما يلي :

- أ - يكون المنجنيز (II) ثابتا بالنسبة لجميع حالات التأكسد الاخرى للفلز .
 ب - يكون المنجنيز (VII) هو أقل حالات تأكسد المنجنيز من حيث الثبات .
 ج - يجب أن يحدث المنجنيز (VI) تفاعلا لا تناسبيا (تأكسد - اختزال ذاتي)
 متحولا الى منجنيز (VII) ، ومنجنيز (IV) - وهي حقيقة تستخدم في
 التحضير المعلى ليرمنجنات البوتاسيوم .
 د - يجب أن يحدث المنجنيز (III) تفاعلا لا تناسبيا إلى منجنيز (IV) ، ومنجنيز (II) .
 وعند استخدام مخططات حالات التأكسد ، يجب أن نتذكر أنها تطبق فقط على
 حالات ترتبط بقيم E° محددة ، ولكن ليس هناك علاقة بمعدل سريان ذلك
 التفاعل .

ومن الجدير بالذكر أن كثيرا من تفاعلات ريدوكس ، لا تحدث عند الظروف القياسية



(أى فى محاليل ذات تركيزات تساوى وحدة الفعالية،
 ودرجة حرارة 298K) . وعلاوة على ذلك فإن جهود
 بعض الأقطاب تعتمد على قيمة pH . فمثلا بالنسبة
 للتفاعل التالي ، يعبر فيه عن قيمة E° لمحلول يحتوى
 على $H^+_{(aq)}$ ، $Mn^{2+}_{(aq)}$ ، $MnO^{2-}_{4(aq)}$ ، وجميعها عند
 وحدة التركيزات الفعالة



ولمعرفة كيفية تغير جهود الأقطاب بتغير الظروف

أهمية كبيرة ، نظرا لأنه من الممكن بالنسبة لكثير من أشكال حالات تأكسد المنجنيز
 الحالات ، التأثير على المنتج من تفاعل ، وذلك بالاختيار المناسب للظروف .

تأثير التركيز على قيمة القوة الدافعة الكهربائية .

Effect of concentration on emf .

مثلا تعتمد ΔG على التركيز ، فإن emf تعتمد أيضا على الكميات النسبية من

المواد المتفاعلة ، والنتيجة من التفاعل ، والموجودة .

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln M$$

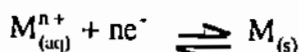
$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln M$$

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln M$$

حيث E° هي emf المقيسة عندما تكون المواد المتفاعلة ، والنواتج جميعا فى حالاتها القياسية . وعندما نتعامل مع أيونات ، وجزيئات فى محلول ، فإن الحالة القياسية هى وحدة لولالية ، أو وحدة الفعالية (unit activity) . وتعرف هذه المعادلة بمعادلة ترنست . وعند 298 K يكون :

$$E = E^{\circ} - (0.05915 / n) \log M$$

فإذا أخذنا فى الاعتبار تفاعل نصف الخلية التالى



فإننا يجب أن نتوقع أن الزيادة فى تركيز $M_{(aq)}^{n+}$ سوف تؤدي إلى إزاحة موضع الاتزان نحو اليمين ، ونتيجة ذلك هى جعل الالكترود موجبا أكثر بالنسبة للمحلول . وعن المتوقع بالنسبة للنقص فى تركيز $M_{(aq)}^{n+}$ أن يكون له التأثير المضاد . وبعبارة أخرى ، تؤدي الزيادة فى تركيز المحلول ، الى أن يصبح جهد القطب موجبا أكثر ، وبالتالي يصبح نصف الخلية عاملا مؤكسدا على نحو أفضل .

ويمكن استبيان العلاقة الصحيحة بين جهد القطب ، والتركيز ، فيما يعرف بخلية التركيز (concentration cell) التى تتكون من نصفى خليتين لنظامين متشابهين مثل $Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$. ولكن بتركيزين مختلفين .

وإذا كان تركيزا أيونات النحاس فى نصفى الخليتين $(Cu_{(aq)}^{2+})$ متساويين ، فى بادئ الأمر ، فإن emf للخلية المكونة منهما تساوى zero .

أما إذا تناقص التركيز فى أحد نصفى الخليتين ، بالتتابع الى 0.1M ، 0.01M ، 0.001M ، فإنه سوف يلاحظ تأثيران :

أ - أن نصف الخلية الذى حدث به تخفيف ، سوف يصبح سالبا ، بالنسبة لنصف الخلية الذى لم يحدث به تخفيف . وهذا يؤيد التفسير الوصفى الذى ذكر من قبل .

ب - ينتج عن كل تخفيف قدره (10) مرات ، زيادة فى قيمة emf قدرها (30mv) تقريبا .

وبذلك ، فإن العلاقة بين E ، والتركيز هى علاقة لوغاريتمية .

وإذا استبدل نصفًا خليتي النحاس ، بالنظام التالي :

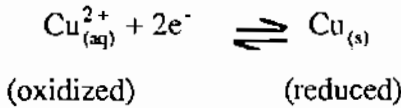


سوف نجد علاقة مشابهة ، ماعدا أن ، كل تخفيف (فى نصف خليه واحد) قدره عشرة مرات ، سوف ينتج عنه زيادة فى قيمة emf قدرها 60 mv تقريبا . ويؤدى ذلك إلى الاستنتاج بأن عدد الالكترونات المنتقلة فى كل خلية ، تعتبر ذات أهمية . وهذه النتائج تفسرها معادلة نرنست (Nernst equation)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidized}]}{[\text{reduced}]}$$

حيث يشير التعبيران "oxidized" ، "reduced" إلى النوعين الكيميائيين فى

تفاعل نصف الخلية موضع الدراسة .



وبالنسبة لنظام $Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$ ، الموضع أعلاه ، تختزل المعادلة السابقة إلى

الصورة التالية :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [Cu_{(aq)}^{2+}]$$

وذلك لأن التركيز الفعال للفلز يساوى الوحدة .

وعند 298 K ، تصبح معادلة نرنست لهذا النظام هى :

$$E = +0.34 + \frac{0.059}{2} \log [Cu_{(aq)}^{2+}]$$

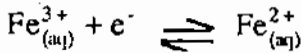
ويلاحظ فى هذا التعبير ، أننا تحولنا من استعمال اللوغاريتم الطبيعى ، إلى

اللوغاريتم العادى ، وأن المعامل 0.059 هو $\frac{2.303 RT}{F}$.

وأصبح الآن من الواضح امكانية تفسير لماذا تحدث زيادات قدرها 30 mv تقريبا

لكل تغير قدره عشره مرات فى تركيز أيونات $\left(\frac{0.059}{2} \text{ V} \right)$ ، أو 0.0295 V

النحاس $[Cu_{(aq)}^{2+}]$ ، حيث $n = 2$ ، وكذلك بالنسبة لزيادة قدرها 60mv تقريبا ، عندما يحدث تغير قدره عشره مرات في تركيز $[Ag_{(aq)}^+]$ ، حيث $n=1$.
 وإذا كانت الحالة المتأكسدة (oxidized) ، والحالة المختزلة (reduced) في نصف الخلية عبارة عن أيونات في الماء ، فإن كلا منهما سوف يظهر في معادلة نرنست .
 فبالنسبة للنظام التالي

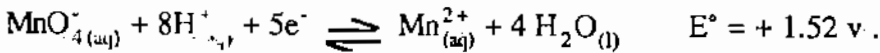


تكون معادلة نرنست هي

$$E = 0.77 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe_{(aq)}^{3+}]}{[Fe_{(aq)}^{2+}]}$$

تأثير الـ pH الهيدروجيني The effect of pH

إذا اشتملت نصف معادلة الريدوكس إما على أيونات $H_{(aq)}^+$ ، أو $OH_{(aq)}^-$ فإن جهد قطبها سوف يعتمد على قيمة pH للمحلول ، ولنتظر نصف المعادلة التالية :



ومعادلة نرنست لهذا النظام هي

$$E = + 1.52 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_{4(aq)}^{-}][H_{(aq)}^{+}]^8}{[Mn_{(aq)}^{2+}]}$$

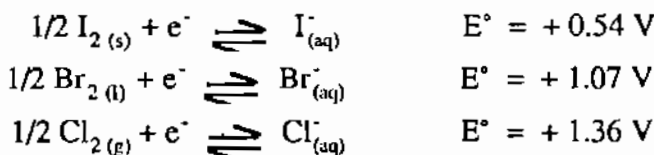
وعند الظروف القياسية تكون تركيزات $Mn_{(aq)}^{2+}$ ، $MnO_{4(aq)}^{-}$ ، هي الوحدة .
 وإذا تصورنا أن تركيز $H_{(aq)}^{+}$ سوف يقل من 1M إلى $10^{-3}M$ ، فإن قيمة pH سوف تزداد من 0.0 إلى 3.0 ، نون تغير تركيز أى من $Mn_{(aq)}^{2+}$ ، أو $MnO_{4(aq)}^{-}$. وأن جهد القطب لهذا النظام الجديد تحدده المعادلة التالية

$$E = + 1.52 + \frac{0.059}{5} \log (10^{-3})^8$$

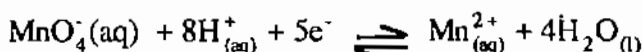
$$= + 1.24 \text{ V}$$

وأن قيمة جهد القطب سوف تقل من 1.52V إلى 1.24 V ، وبعبارة أخرى سوف يصبح النظام أقل قوة كعامل مؤكسد . وإذا زادت pH إلى 6 ، فإن جهد القطب ينخفض إلى 0.96 V + .

وعند دراسة الأنظمة الثلاث التالية :



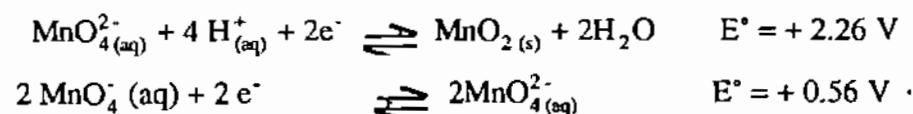
نجد أن النظام التالي



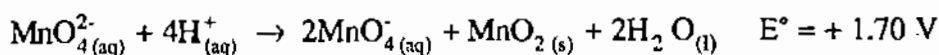
سوف يؤكسد جميع الأنظمة الثلاث السابقة عند قيمة pH = 0.0 ، أى عند الظروف القياسية ، ولكن إذا ازدادت قيمة pH إلى 3.0 ، فإنه يؤكسد فقط $I^-_{(aq)}$ ، $Br^-_{(aq)}$. وعند قيمة pH = 6.0 ، فإنه سوف يؤكسد $I^-_{(aq)}$ فقط .

ويمكن بالاختيار المناسب لقيمة pH ، أن يكون من الممكن غالباً تثبيت حالة تأكسد معينة ، والتي قد تكون غير ثابتة عند الظروف القياسية ، بحيث لا تسمح بإمكانية تحضيرها .

فمثلاً فى محلول حمضى للمنجنيز (VI) نجد أنه يتحول تحولاً لا تناسبياً (disproportionate) إلى منجنيز (VII) ومنجنيز (IV) .



ويطرح المعادلة الثانية من المعادلة الأولى ، وإعادة الترتيب نجد أن

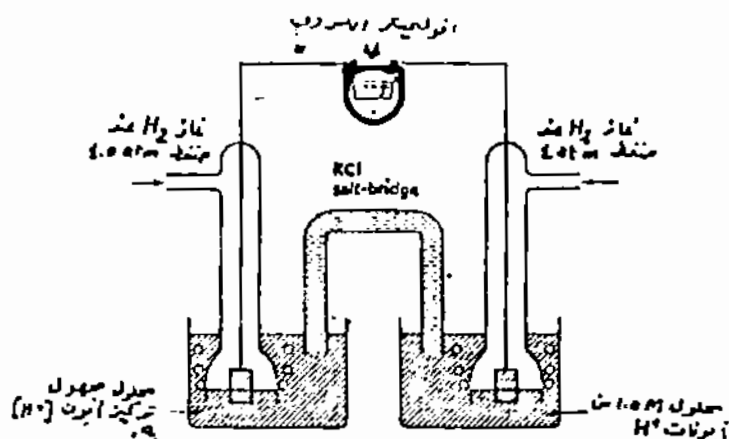


وتعنى قيمة emf الموجبة ، أن المنجنيز (VI) غير ثابت بالنسبة لتحوله اللاتناسبى إلى منجنيز (VIII) ، ومنجنيز (IV) فى محلول حمضى .

وفى محلول قلوئى لدرجة كافية ، فإن جهد القطب بالنسبة للنظام $MnO_4^{2-} / MnO_2 (s)$ ، $H^+_{(aq)}$ يمكن أن يقل الى قيمة أقل من 0.56 V (وهو جهد القطب فى نصف الخلية الثانى) ، وبالتالي سوف يكون المنجنيز (VI) ثابتاً عند هذه الظروف

قياس الأس الهيدروجيني The Measurement of pH

يعتبر جهاز قياسى الأس الهيدروجيني (pH meter) ببساطة خلية كهروكيميائية ترتبط قيمة e.m.f لها بتركيز أيون الهيدروجين ، أو pH لاحدى نصفى الخليتين . و الجهاز نفسه عبارته عن فولتميتر الكهرونى ، يسحب تيارا بسيطا جدا ، وهو معاير الى وحدات pH .



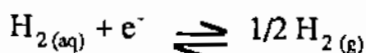
شكل (١٦) جهاز لقياس قيمة pH مجهولة لمحلول .

ولندرس النظام الموضح بالشكل (١٦) الذى يشتمل على قطب هيدروجينى قياسى ، متصل عن طريق كوبرى ملهى من كلوريد البوتاسيوم ، بقطب هيدروجينى آخر يحتوى محلولاً مجهوله قيمة pH له . وفى كل من نصفى الخليتين ، يستخدم غاز الهيدروجين عند ضغط قدره واحد جو ، ودرجة حرارة 298K ، ويمن جهد القطب لنصف الخلية الثانى بواسطة معادلة نرنست

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+_{(aq)}]}{P_{H_2}^{1/2}}$$

حيث $P_{H_2}^{1/2} = 1$ نظرا لأن ضغط غاز الهيدروجين يساوى واحد جو .

وتظهر قيمة $\frac{1}{2}$ للاس ، حيث أن معادلة نصف الخلية المرادفة هى :



وعند التحويل الى اللوغاريتم العادى ، مع ملاحظة أن $E^{\circ} = 0.0$ ، ينتج أن

$$E = + 0.059 \log [H^+_{(aq)}]$$

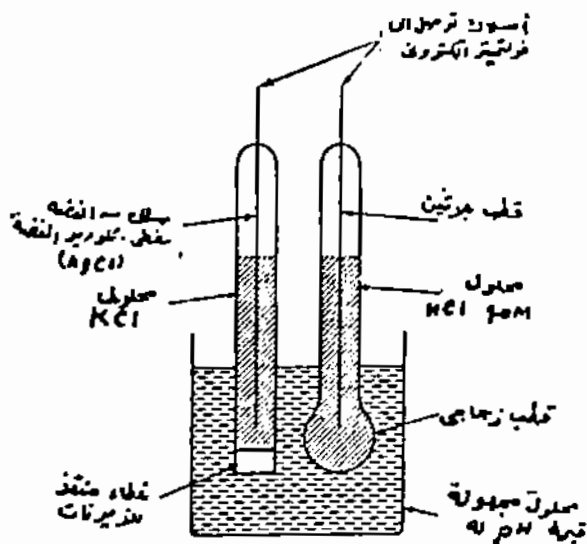
ولكن حيث أن $pH = - \log [H^+_{(aq)}]$ ، فإن المعادلة تصبح

$$E = - 0.059 pH$$

أى أن قيمة emf للخلية تساوى الجهد القياسى للالكترود مطروحا منه جهد الالكترود ،
فى نصف الخلية الثانى .

$$emf = 0.059 pH$$

وعمليا ، لا يكون قطب الهيدروجين ملائما للاستخدام ، و يستعمل بدلا منه أجهزة حديثة
لقياس الأس الهيدروجيني (pH meters) تهيبء تركيبات أخرى لأقطاب . ويشتمل احدى
هذه الانظمة على قطب كمرجع (reference electrode) يتكون من سلك من الفضة ، مغطى
بكلوريد الفضة . بحيث يكون فى تلامس مع محلول كلوريد البوتاسيوم . اما بالقطب
الآخر فيكون ما يعرف القطب الزجاجى (glass electrode) ، وهو يتكون من انتفاخ
زجاجى يحتوى على محلول M . HCl مغموس فيه سلك بلاتينى .



شكل (١٧) جهاز لقياس قيمة pH مجهولة لمحلول .

ويغمس القطب الزجاجى فى المحلول المجهولة قيمة pH له ، وسوف ينشأ فرق فى
الجهد عبر الغشاء الزجاجى والذى تعتمد قيمته على الفرق فى قيمة pH بين المحلول
المجهول، وبين محلول M . HCl الموجود داخل القطب (شكل ١٧) . وتحدد قيمة emf

لمثل هذا النظام من الاقطاب بواسطة معادلة من النوع التالي :

$$emf = \text{const} + 0.059 \text{ pH}$$

(وحيث أن المعامل 0.059 فى المعادلة السابقة ، يتغير بتغير درجة الحرارة

(وهو يساوى $\frac{2.303RT}{F}$) فإنه يمكن ضبط التحكم فى الجهاز لتعويض درجات الحرارة

التي تختلف اختلافاً بينا عن 298 K) .

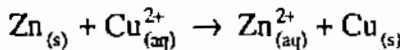
وقبل استخدام جهاز قياس الأس الهيدروجيني لتحديد قيمة pH مجهولة ، فإنه يلزم معايرة الجهاز أولاً : ويتأتى ذلك بغمس التركيبة القطبية (شكل ١٧) فى محلول منظم ذى قيمة pH معلومة ، وضبط إبرة الفولتميتر الالكترونى حتى يسجل هذه القيمة الخاصة بالمحلول المنظم ، ثم بعد ذلك تستعمل فى قياس pH المجهولة .

العوامل التى تعدد قيم الجهود القياسية للاقطاب .

Factors which determine the values of standard electrode Potentials .

بالرغم من أن الجهدين القياسيين للقطبين التاليين فى نظامى نصفى خليتين $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu (s)}$ ، $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn (s)}$ ، يختلفان اختلافاً كبيراً (+ 0.34 V ، - 0.76V - على الترتيب) ، إلا أن هذين الفلزين يجاوران بعضهما البعض فى الجدول الدورى . وعلاوة على ذلك ، فإن مجموع طاقتى التأيّن الأوليين لهما متماثلتان ، أى $+ 2705 \text{ kJ mol}^{-1}$ بالنسبة للنحاس ، $+ 2638 \text{ kJ mol}^{-1}$ بالنسبة للخارصين . ويجب لفت الانتباه إلى حدود أخرى للطاقة (energy terms) ، مادمننا نرغب فى تفسير هذا الاختلاف العريض فى قابلية هذين الفلزين للتفاعل (reactivity) .

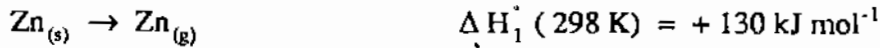
فقد تبين أن التغير فى الطاقة الحرة القياسية $\Delta G^\circ (298 \text{ K})$ بالنسبة للتفاعل :



تساوى $- 212.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. ويمكن تجزئ التفاعل إلى عدد من الخطوات

الافتراضية ، بحيث ندون لكل منها التغير فى الطاقة الحرة القياسية الخاص بها . وعلاوة على ذلك فإنه يمكن إجراء تبسيط آخر باعتبار أن التغيرات فى الانتروبى غير ذات أهمية فى هذا السياق . وأنه يمكننا نون خطأ كبير أن نستخدم التغيرات فى الانثالبي القياسى .

ويمكن اعتبار عملية تحول الخارصين الى حالة ذائبة في محلول . تصيح فيه على هيئة أيونات مماء ، أنها تشتمل على الخطوات الافتراضية الثلاث التالية :

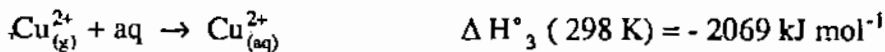


وبذلك تعتبر العملية ككل ماصة للحرارة (endothermic) الى مدى 755 kJ mol^{-1} ،

أى أن



أما بالنسبة للنحاس فإن التغيرات المرادفة هي



وبذلك تعتبر العملية ككل أيضا ماصة للحرارة إلى مدى 975 kJ mol^{-1} .



أى أن عملية تحول الخارصين الى حالة ذائبة في محلول على صورة أيونات مماء ، تكون اقل امتصاصا للحرارة الى المدى 220 kJ mol^{-1} ، وذلك بالمقارنة بعملية مماثلة للنحاس . ومن الطبيعي أن تنطلق هذه الكمية من الحرارة ، عندما يحل واحد مول من الخارصين محل واحد مول من النحاس ، وذلك في محلول كبريتات النحاس عند ظروف قياسية طبقا للمعادلة التالية :



ويمكننا أن نستنبط أن طاقة التأيّن ذات القيمة الأكبر لذرة النحاس (ΔH_2°) ، قد توازنت تقريبا بواسطة طاقة الاماهة ذات القيمة الأكبر لأيون النحاس (II) (ΔH_3°) . أى أن مجموع قيمتى ($\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$) لكل من النحاس ، والخارصين متماثلتان تقريبا مع اختلاف الإشارة . وحيث أن الفرق بين طاقتى التسامى ($\Delta H_1^\circ (298 \text{ K})$ للفلزّين هو

209 kJ mol^{-1} ، فإن السبب الاساسى للقيمة السالبة لجهد قطب الخارصين القياسى بالمقارنه بتلك الخاصة بقطب النحاس ، انما هو لأن طاقة التسامى للخارصين أقل ، أى أن قيمتى نقطتى الانصهار ، والغليان للخارصين ، أقل منهما بالنسبة للنحاس .

ويوضح هذا التحليل أن قيمة الجهد القياسى للقطب انما تتحدد بواسطة موازنة دقيقة الى حد ما بين ثلاث عمليات للطاقة . ومن الواضح أنه سوف يكون لفلز قيمة كبيرة السالبة لجهد قطبه ، إذا كان له الخواص التالية :

أ - درجة انصهار ، وغليان منخفضتان .

ب - طاقة تأين منخفضة .

ج - طاقة هيدرة عالية .

وتعزى الحقيقة بأن الليثيوم له قيمة جهد أكثر سالبية من البوتاسيوم ، الى القيمة العالية لطاقة هيدرة الليثيوم .

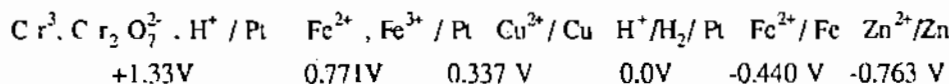
أسئلة وتمارين

١ - (أ) اشرح باختصار كيف تطور مفهوم اكسدة - اختزال ، الى ذلك الذى ينص على أنه عبارة عن تفاعلات انتقال - الكرونى . واذكر أسباب اعتبار هذه التفاعلات ذات اهمية فى دراسة الكيمياء .

(ب) فيما يلى قيم جهود أقطاب قياسية معينة ، عند 25°C . لبعض أنصاف الخلايا .

علق على هذا الاختيار للأمثلة ، والقيم المعطاه . ثم اشرح باختصار ، كيف ينشأ جهد القطب ، مع الاستعانة بمثال واحد للتوضيح . اشرح كيف يمكن قياس emf

لنصف خلية



استخدم تلك القيم لتقرير ما يحدث فى الأمثلة التالية :

(i) وضعت برادة حديد فى محلول يحتوى على الأيونات التالية ، فى حالتها القياسية :

$\text{Cu}^{2+} , \text{Fe}^{2+} , \text{Fe}^{3+} , \text{H}^+ , \text{Zn}^{2+}$. استنبط ما يحدث ، واكتب معادلات

التفاعلات التي تحدث .

(ii) احسب emf القياسية للخلية $Zn/Zn^{2+} \parallel Cu^{+2}/Cu$ ، وقارنها

بالقيمة المرادفة للخلية $Cu/Cu^{2+} \parallel Zn^{2+}/Zn$.

اكتب معادلات العمليات الالكترونية ، وتفاعلاتها بالنسبة للخلية الاولى ، وعلق على ما يحدث فى الخلية ، واشرح أين تذهب الطاقة المتاحة ، عندما يحدث التفاعل فى كأس ، وليس فى خلية كهربية .

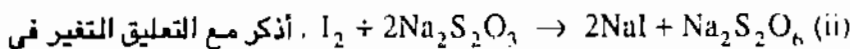
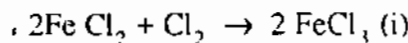
(iii) عندما أذيت الأيونات التالية (على هيئة املاح) فى حالتها القياسية ، فى

محلول يحتوى أيضا على زيادة من حمض H_2SO_4 المخفف ، استنبط ماذا يحدث : Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Cr^{3+} ، $Cr_2O_7^{2-}$.

اكتب معادلات أيون - الكرون منفصلة للتفاعلات ، واستنبط المعادلة النهائية لكل تفاعل .

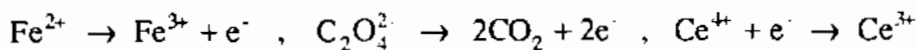
إذا أذيب 5.6g من سلك حديدي ، فى غياب الهواء ، فى زيادة من حمض H_2SO_4 مخفف ، مضاف إليه 5.6g من ثنائى كرومات البوتاسيوم ، اى نوع من المواد المتفاعلة الصلبة ، سوف يوجد بكمية زائدة ، وما هى تلك الكمية ($Fe = 56$ ، $K_2 Cr_2O_7 = 294$) .

٢ - (أ) تمثل المعادلات التالية تفاعلات اكسدة - اختزال ، تحدث فى محلول مائى . وتأخذ كل تفاعل فى الاعتبار ، عن طريق الانتقال الالكترونى اشرح أى الانواع الذى يتأكسد ، وأيها يختزل .



اللون الملاحظ فى كل حالة

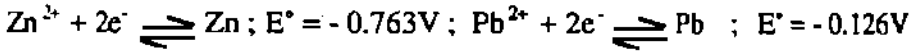
(ب) بالنسبة لأنصاف الخلايا الأيونية التالية :



احسب حجم محلول كبريتات السيريوم (iv) (تركيزها 0.2 mol / l) اللازمة

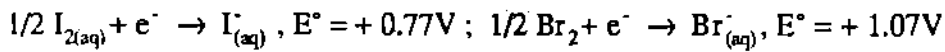
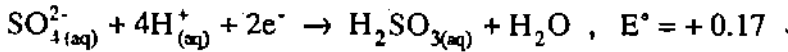
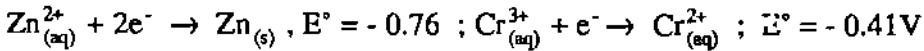
لاكسدة 25 cm³ من محلول اكسالات الحديد (II) (تركيزه 0.6 mol l⁻¹) .

(ج) إذا أعطيت قيم الجهود القياسية للاقطاب التالية عند 25°C



احسب emf للخلية : $\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+} (\text{aq}, 1\text{M}) \parallel \text{Pb}^{2+} (\text{aq}, 1\text{M}) / \text{pb}_{(s)}$

٢- فيما يلي قيم الجهود القياسية للاختزال (ريدوكس) E°, V فى محلول حمضى تركيز أيون $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ فيه 1mol l^{-1} ، عند 298K .



استخدم هذه المعطيات فى شرح ما يلى

(i) ثبات أيونات $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ ، فى محلول حمضى ، تجاه عوامل مختزلة ، بالمقارنة

بثبات أيونات مثل $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ ، وأيونات $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ فى محاليل حمضية .

(ii) السهولة التى يمكن بها أن يتأكسد أيون الحديد (11) إلى حديد (111) . فى

محلول مائى ، بالمقارنة بعملية معاملة بالنسبة للكروم .

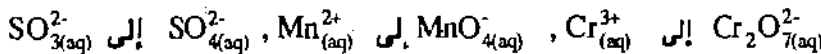
(iii) نتيجة معاملة محلول مائى يحتوى على الكروم (11) ، بمحلول مائى يحتوى على

الحديد (111) بالمقارنة بنتيجة معاملة محلول مائى للحديد (111) بمحلول مائى

للبروم .

(ب) قرر ما إذا كان أى من $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ، $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ ، $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ ، سوف يقوم بأى من

الاختزالات التالية ، فى محلول حمضى مع توضيح الأسباب



(ج) من معطيات قيم E° للاقطاب السابقة ، قرر ما يلى :

(i) ما هو الاتحاد بين الاقطاب الذى يمكن استخدامه لاعداد خلية كهروكيميائية

تعطى اعلى قيمة emf ممكنة .

- (ii) اتجاه حركة الالكترونات فى الدائرة الخارجية عندما تعمل الخلية فى (i).
 (iii) اكتب معادلة التفاعل الكيميائى الكلى الذى يحدث .
 (iv) قيمة emf للخلية ، عند الوصول إلى حالة الاتزان .

٤ - اشرح فوائد المعطيات الكهروكيميائية ، والقياسات الكهروكيميائية بالنسبة للكيمياء .

٥ - السؤال التالى خاص بالمعادل $E = E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log_{10} [X^{n+}]$ التى تربط بين قيمة جهد القطب E ، وجهد الالكترود القياسى E° ، والتركيز $[X^{n+}]$ ، بالنسبة لنظام metal / metal ion ، أو قطب مشابه ، حيث R - ثابت الغازات ، T - درجة الحرارة المطلقة ، F - ثابت فاراداي ، على الترتيب .

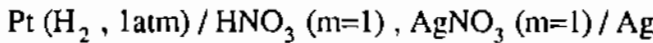
وإذا أعطيت المواد التالية ، والتجهيزات ، بجانب الأجهزة الضرورية : مصدر لغاز الهيدروجين ، أقطاب من النحاس ، والبلاتين المسود ، قطب كالوميل مشبع ، محاليل HCl ، NaOH ، $Cu(NO_3)_2$ معلومة التركيزات ، ومحاليل منظمة تغطى مدى pH = 2 - 11 صف كيف تستعمل تلك التجهيزات لاعداد ما يلى :

(أ) العلاقة بين E ، والتركيز X^{n+} ، حيث X هى الهيدروجين ، والقيمة الرقمية للمقدار

$$2.3 \frac{RT}{nF}$$

(ب) الطريقة التى بها تعتمد هذه العلاقة على n^+ (الشحنة على الأيون)

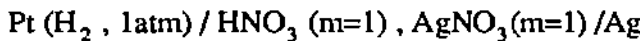
٦ - أعدت الخلية الكهروكيميائية التالية عند 298K



أوجد قيمة emf للخلية ، ووضح قطبيتها فى دائرة مفتوحة .

ما هى التغيرات الكيميائية التى تبدأ فى الحدوث إذا وصلت الخلية عبر مقاومة كبيرة .

أعدت الخلية التالية لملاحظة التحليل الكهربى عند 298 K



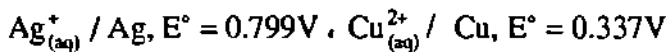
ما هي قيمة أقل فرق في الجهد يجب أن يؤثر ، وبأي قطبية ، لكي يتسبب في ترسيب النحاس ، على قطب النحاس ، كيف يختلف الوضع إذا كان :

(أ) القطب الأيسر ليس كما هو موضح ، ولكنه مصنوع من Pt بكون امداده بالهيدروجين.

(ب) القطب الأيسر مصنوعا من الفضة ، بكون امداده بالهيدروجين .

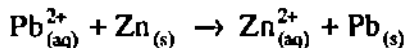
(ج) الأقطاب كما هي موضحة ، ولكن الالكترونات مخففة بمعامل قدره (10) .

اشرح باختصار ، مع ذكر الاسباب ، ما إذا كنت تتوقع أن قيم جهود الاقطاب القياسية بالنسبة للانظمة metal / metal ion سوف تتغير كثيرا بتغير درجة الحرارة



٧ - ماذا تعنى في الكيمياء بعبارة « طاقة حرة » ، أذكر تطبيقين لمعطيات الطاقة الحرة .

صف كيف يمكنك عمليا تحديد قيمة الطاقة الحرة بالنسبة للتفاعل التالي :



علما بأن $\Delta H^\circ, 298 = -154 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $\Delta G^\circ, 298 = -123 \text{ kJ mol}^{-1}$. لماذا

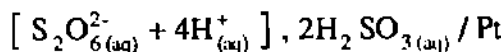
تكون هاتان القيمتان مختلفتين . احسب قيمة E° ، وقيمة ثابت الاتزان عند 298K بالنسبة

$$\text{للتفاعل } (R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

٨ - كيف يمكن إعداد قطب هيدروجيني ، وتهيئته لقياس emf لخلية ؟ وعند أي ظروف يمكن

اعتبار emf المقيسه ، جهد ريدوكس قياسي . اذا كان جهد ريدوكس لنصف الخلية التالي

$$\text{هو } +0.57\text{V}.$$



كيف تتأثر هذه القيمة ، عندما يتغير تركيز أيون الهيدروجين ؟

هيئة الخلية التالية $\text{Cu}_{(\text{s})} / \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} \setminus \text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$ ، وتم قياس قيم emf التالية

(عند درجة حرارة ثابتة) بالنسبة لتركيزات متغيرة لأيون الفضة .

0.0002	0.007	0.05	0.20	Ag^+/M
+ 0.287	+ 0.375	-0.425	+0.460	E/v

وأبقى على تركيز أيونات النحاس ثابتا ، عند 1 mol l^{-1} . احسب ثابت الاتزان بالنسبة لتفاعل الخلية .

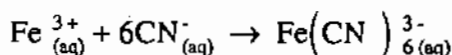
الباب التاسع

الاتزان في أنظمة أيونية مترابطة

Equilibria in complex ion systems

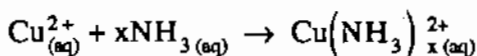
ليس من السهل إعطاء تعريف شامل للمترابك. ولكن بالنسبة لما نرمى إليه في هذا الجزء، فإنه يكفي القول بأن المترابك، أو المركب التناسقي (coordination compound) يتكون عندما يكون نوع، أو أكثر له زوج وحيد من الكثرونات (إما أيون سالب، أو جزيء متعادل)، رابطة تناسقية مع أيون فلزي موجب الشحنة (عادة أيون فلز إنتقالي).

فمثلاً، تتفاعل أيونات السانيد CN^- مع أيونات $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ لتكون أيونا مترابكاً.



وإن الأيون السالب، أو الجزيء المتعادل، الذي يكون رابطة تناسقية (coordinate bond) مع أيون الفلز يعرف بالليجند (أو المتصله ligand) وعدد الأزواج الوحيدة (lone-pairs) من الليجنندات، التي تصبح مرتبطه بأيون الفلز، يعرف بعدد التناسق (coordination number) للمترابك. والمجموعة المشكلة من أيون الفلز، والليجنندات تعرف بمجال التناسق (أو محيط التناسق coordination sphere).

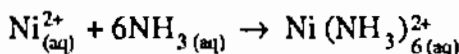
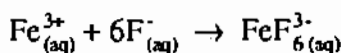
فيتفاعل محلول مائي للأمونيا، مع محاليل مائية للنحاس (II) لتكون محلولاً أزرقاً قاتماً:



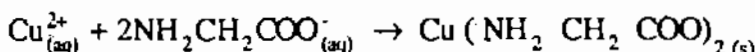
وفي هذا المثال يعمل جزيء الأمونيا المتعادل كليجند، وتتكون أيونات مترابطة ذات الصيغة العامة $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_{x(aq)}$ تتراوح قيم (x) بها من (1) إلى (4). وإذا استعمل كبريتات النحاس (11) في وجود زيادة من محلول مائي للأمونيا، فإنه قد يمكن فصل ملح المترابك $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_4 \text{SO}_4^{2-}$ ، وتحليله. ويكون عدد التناسق لهذا الملح المترابك مساوياً

(4) ، نظراً لأن أيون الكبريتات يقع خارج محيط المتراكب.

وقد تكون المتراكبات ، عبارة عن أيونات لها أى من الشحنتين ، مثل :

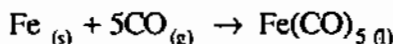


أو قد تكون جزيئات متعادلة، والتي نظراً لأنها مركبات تساهمية، فإنها تكون عادة عديمة النويان فى محلول مائى.



ويمكن أيضاً أن تتكون متراكبات من ليجندات، وذرات فلزية غير مشحونة. فيمكن مثلاً

لأول أكسيد الكربون، أن يكون متوالية من الكربونيلات مع ذرات فلزات إنتقالية متعادلة :

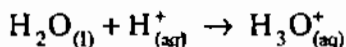
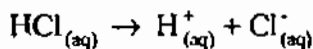


ولكن لا يكون الترابط فى هذه المتراكبات من النوع التناسقى البسيط.

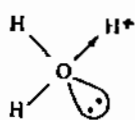
تكوين المتراكبات ،

يمكن معاملة تكوين المتراكبات على أنه إمتداد لتفاعلات حمض - قاعدة . ففى

تفاعل حمض - قاعدة، يصبح البروتون منزوعاً من الحمض، وينتقل إلى القاعدة الذى يكون معها رابطة تناسقية. فمثلاً فى محلول مائى، ينتقل بروتون من كلوريد الهيدروجين إلى جزيء الماء .

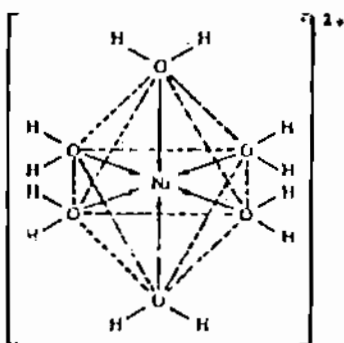


ويوضح الشكل (1) تركيب أيون الهيدروكسونيوم

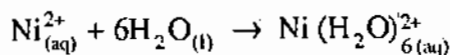


شكل (1)

الناجى، حيث يتم قبول الزوج الوحيد (lone-pair) من ذرة الأكسجين ، فى الأوربيتال (1s) الفارغ للبروتون . وبطريقة مماثلة، فإن أيونات أخرى موجبه، بالإضافة الى البروتونات، يمكنها أن ترتبط مع زوج وحيد، من أيون سالب، أو جزيء متعادل لتكوين متراكب . ويتراكب أيون النيكل فى محلول مائى، بسهولة، مع جزيئات الماء التى تكون ليجندات فعالة .



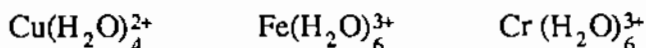
شكل (٢)



ويوضح الشكل (٢) تركيب أيون النيكل الماه (hydrated). وإن الأزواج الوحيدة الموجودة على ذرات أكسجين ليجندات الماء، قد تم استقبالها في أوربيتالات 4p, 4s, 3d الفارغة لأيون النيكل. وإن وجود مثل هذه الأوربيتالات المتنوعة، الخالية، في أيونات الفلزات الإنتقالية، هو الذي يجعلها ملائمة لتكوين مترابطات.

وإذا كان الزوج الإلكتروني المعطى من الليجند مقتسماً بالتساوى بين أيون الفلز والليجند، فإنه سوف تنتج رابطة تساهمية حقيقية. وعملياً، تكون الرابطة مستقطبة (polarized). وقد يصبح لها خاصية أيونية يمكن إدراكها (appreciable)، نظراً لوجود سالبيتين كهربيتين (electronegativities) مختلفتين، على الفلز، وعلى الذرة المعطية. وحيث أن كل ليغند يرتبط بالأيون الفلزي المركزي، فإن هذا الأخير سوف يكتسب كسراً (أو جزءاً) من شحنة سالبة، والتي سوف تقلل بفعالية من شحنته الموجبة الخاصة به. ويمكن أن تعامل الليجندات كقواعد، حيث أنها تمتلك أزواجا وحيدة من الكثرونات، ولكن ينحصر الفرق الهام في حقيقة أنه بينما يرتبط جزئياً واحد من قاعدة مباشرة مع بروتون (والذي يمكن لأوربيتاله الخالي أن يحتوي مجرد الكثرنين)، إلا أن ليجندات عديدة (بأقصى عدد قدره (6) عادة، كما في أيون النيكل الماه الموضح أعلاه) يمكنها أن تكون روابط مع أيون فلز. ويعزى ذلك، إلى أن أيون الفلز الإنتقالي، النموذجي، يكون أكبر بكثير، بتعبيرات نسبية، من البروتون، وأيضاً نظراً لأنه يمتلك أوربيتالات فارغة أكثر، تجعله أكثر ملائمة لإستقبال الكثرونات معطاه من الليجندات.

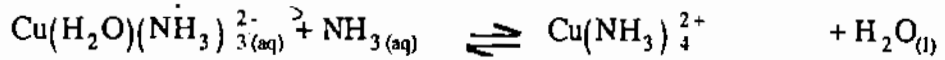
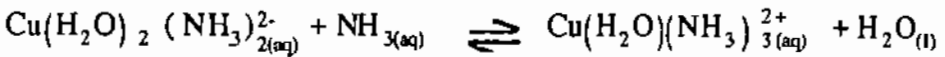
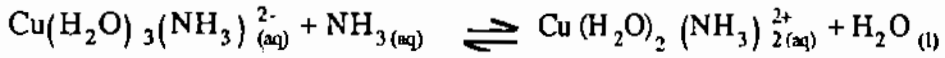
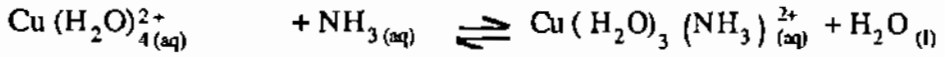
وفي محلول مائي، تتراكب عادة أيونات الفلزات الإنتقالية مع ست جزيئات ماء في المجال (أو المحيط) التناسقي. وغالباً ما نرى أن أيون النحاس (II) يكون مترابطاً تناسقياً مع (4) جزيئات ماء، ولكن من المعتقد أنه يوجد إثنان أخريتان عند مسافة بين نووية أكبر، معطية ترتيباً ثمانية مشوهاً حول النواة المركزية.



وإذا أضيف محلول يحتوي على ليغند آخر، إلى محلول مائي لأيون فلز إنتقالي، فإن

الليجنادات الجديدة قد تخل محل ليجنادات الماء في محيط التناسق . وبذلك ، فإن تنافساً ينشأ بين ليجندين مختلفين تجاه نفس أيون الفلز ، مثل نفس نوع الطريقة التي بها تتنافس قاعدتان مختلفتان تجاه البروتونات (أنظر الباب السابع).

وتحدث عملية إستبدال ليجنند بأخر بطريقة تدرجية :



ويعتمد مدى إستبدال إحدى الليجنادات بأخرى على الثبات النسبي للمترابك المتكون،

ولكن هناك أيضاً عوامل أخرى متضمنة. ففي المثال السابق تعتبر الأمونيا ليجنندا أقوى من

الماء، وبإضافة محلول الأمونيا، فإن اللون الأزرق الفاتح للمترابك الأيوني

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ ، سوف يعطى الطريق الى لون أزرق أغمق بكثير، خاص بالمترابك

الأيوني $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. وتعطى مترابكات الفلزات الإنتقالية، ألوانا متعددة، وعادة مايؤخذ

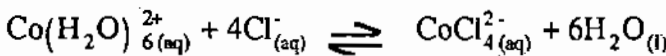
التغير في اللون في الإعتبار كإشارة أولى بأنه قد حدث إحلال ليجنند محل آخر.

وإذا أضيف محلول HCl مركز الى محلول مائي للملح الكوبلت (II) ، فإن المحلول

القرنفلى يغمق في اللون ويصبح في النهاية أزرق قاتم. وهناك أربع مراحل متضمنة في

إستبدال جزيئات الماء. وبناء على ذلك ، يوجد أربع قيم لثوابت اتزان تلك التفاعلات، يمكن

التعبير عنها. ويمكن كتابة التفاعل الكلى كما يلى :



pink

blue

وعند تخفيف المحلول الأزرق، الذى يحتوى المترابك الأيوني $\text{CoCl}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ، ينتج عنه

إستعادة اللون القرنفلى الإبتدائى ، نظراً لأن موضع الاتزان سوف يزاح نحو اليسار.

الليجندات Ligands

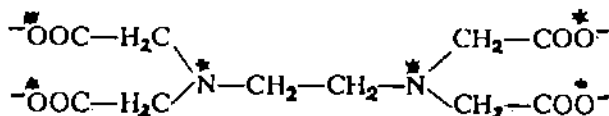
الليجندات أحادية الدينينات Monodentate ligands

يجب أن تشمل الليجندات على ذرة لها زوج وحيد من الكترولونات، والتي يمكنها أن تكون رابطة تناسقية مع أيون فلز، وهي قد تكون أيونات موجبة الشحنة، أو جزيئات متعادلة. والليجند الذي يمكنه أن يكون رابطة تناسقيه واحدة فقط، يعرف بالليجند أحادي الدينينات. وفيما يلي جدول بأكثر هذه الأنواع أهمية.

Ligand	Formula	Name
Water	H ₂ O	Aqua
Ammonia	NH ₃	Ammine
Aliphatic amines	CH ₃ NH ₂ , (CH ₃) ₂ NH etc.	Methylamine etc.
Hydroxide ion	OH ⁻	Hydroxo
Oxide ion	O ²⁻	Oxo
Ethanoate ion	CH ₃ COO ⁻	Ethanoato
Halide ion	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Fluoro, Chloro etc.
Cyanide ion	CN ⁻	Cyano

الليجندات متعددة الدينينات Polydentate ligands

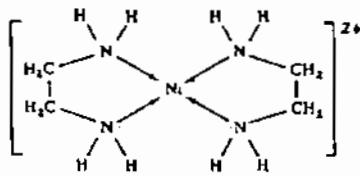
الليجند الذي يمكنه أن يكون في وقت متزامن أكثر من رابطة تناسقية واحدة، يعرف بمتعدد الدينينات. فالليجند ثنائي الدينينات (bidentate ligand) يمكنه أن يكون رابطتين تناسقيتين، والليجند ثلاثي الدينينات (tridentate) يكون ثلاثة روابط تساهمية وهكذا .



وسداسي الدينينات (hexadentate) المستخدم على نطاق واسع هو أيون إيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتات (ethylenediamine tetracetate EDTA). ومواقع الربط موضحة بنجوم.

الليجندات الكلابية (أو الخلبية) Chelating ligands

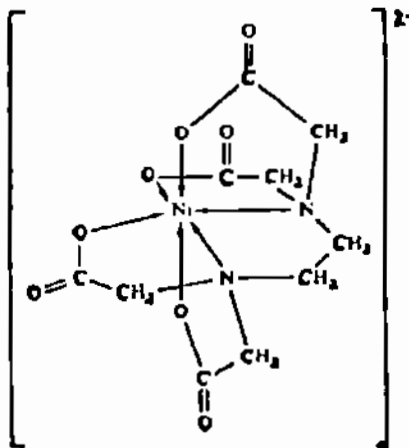
عندما يكون الليجند متعدد الدينينات في وقت متزامن، أكثر من رابطة واحدة، مع نفس أيون الفلز، سوف تتكون حلقة كلابية (chelate ring).



شكل (٣)

فايونات النيكل (II) مثلاً، تتفاعل مع ١ و ٢ -
ثنائي أمينو إيثان $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$ الذي يختصر الى الرمز " en " ليكون الأيون المتراكم $Ni(en)_2^{2+}$ ، ذا الشكل الحلقى الموضح بالشكل (٣).

والليجند متعدد البينتات، نونقاط الربط الكثيرة، يمكنه أن يكون حلقات كلاية مدمجة (fused) . فالمتراكم الأيوني $Ni(EDTA)^{2-}$ على عدد من الحلقات الكلاية المدمجة ، لاتقل عن خمس (شكل ٤).



شكل (٤)

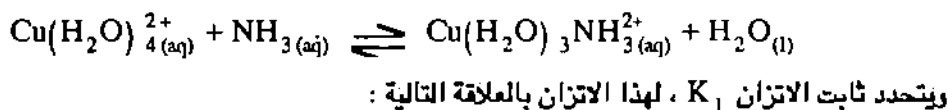
و دائماً ما يؤدي تكوين الحلقة الكلاية، الى تشويه زاوية الرابطة (bond angle) . وأكثر الحلقات ثباتا هي خماسية الأضلاع (five membered) (بما فيها أيون الفلز)، نظراً لأن ذلك يتضمن أدنى مقدار من التشويه. وإن متراكبات EDTA - فلز، تحتوي على حلقات خماسية الأضلاع. ولذلك فهي ثابتة بصفة خاصة.

وان دراسة ثبات المتراكبات من حيث الطاقة، هي دراسة لاتزان ديناميكي.

ثبات المتراكبات Stability of complexes

أ - ثابت الاستقرار (أو الثبات) Stability constant :

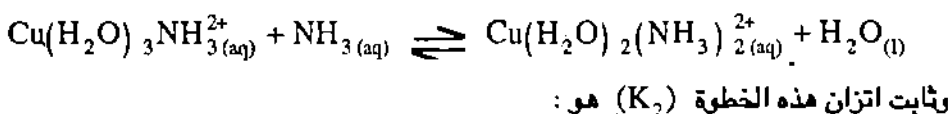
كما سبق أن أشرنا، لا يحدث تكوين متراكب في محلول مائي في خطوة واحدة، ولكن مفضلاً عن ذلك ، فإنه يحدث في متوالية من عمليات الاستبدال بصفة تدرجية . فيمكن تمثيل الخطوة الابتدائية بالنسبة لتكوين متراكب تترامين (رباعي أمين) النحاس (II) بالمعادلة التالية :



$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{eq}}}$$

وحيث أن تركيز الماء كبير لدرجة لا يحدث معه تغير ملحوظ في تركيزها أثناء تهيئة الاتزان، فإنه متضمن في الثابت K_1 .

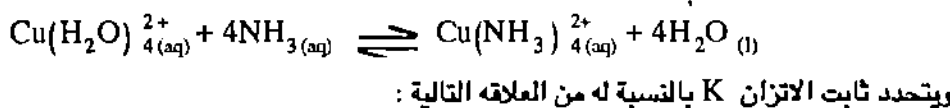
والخطوة الثانية بالنسبة لاستبدال ليجندات الماء بواسطة الامونيا، يمكن توضيحها كما يلي :



$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3^{2+}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{eq}}}$$

ويليها الخطوتان الثالثة، والنهائية بطريقة معاكسة، وثوابت اتزانها : K_3 ، K_4 على الترتيب.

ويمكن التعبير عن العملية الكلية كما يلي :



$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{eq}}^4}$$

يعرف K_1 ، K_2 ، ... الخ بثوابت الاستقرار المتدرجة (stepwise stability constants) ويعرف K ، بثابت الاستقرار الكلي (overall stability constant) للمترابك الجديد. ومن الواضح، أنه كلما كانت قيمة K كبيرة، كلما كان استقرار المترابك كبيراً. كما يتضح من هذا المثال أن $K = K_1 K_2 K_3 K_4$. وبصفه عامة فإن

$$K = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

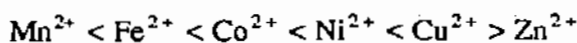
، وقيم ثوابت الاستقرار المتدرجة لتكوين مترابك رباعي أمين النحاس (ii) عند 298 K ،
هي على الترتيب :

$$K_1 = 2.0 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l} ; K_2 = 4.2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l}$$

$$K_3 = 1.0 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l} ; \text{ and } K_4 = 1.7 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l}$$

وإن هذا النقص الذي يلاحظ عادة ، يعزى جزئياً ، إلى عامل إحصائي (statistical factor) وبذلك فإن فرص إستبدال ليجند الماء بواسطة ليجندات أخرى تحل محلها ، عندما تكون أربع ليجندات من الماء ، مرتبطة بأيون نحاس ، تكون أكبر منها ، عندما يوجد أقل من أربع . وأن قيمة ثابت الاستقرار الكلى K التى تساوى $1.4 \times 10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ ، تعنى أن مترابك الأمين ، مركب ثابت جداً ، بمقارنته بمترابك المائى (aqua complex) . ويعبر عادة عن قيم ثابت الاستقرار ، بصيغة لوغاريتمية (logK) . وفى هذا المثال $\log K = 13.1$.

وبالنسبة لبعض المترابكات ثمانية الأوجه (octahedral) التى تحتوى على الليجند او ٢- ثنائى أمينو إيثنان (en) ، فإن قيم ثابت الاستقرار المتدرجة ، وثابت الاستقرار الكلى ، توضح أن استقرار المترابكات يتغير بالطريقة التالية :



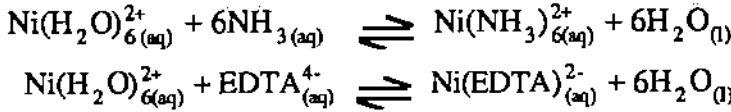
ويلاحظ مثل هذا الترتيب أيضاً ، بالنسبة لمترابكات مع مدى واسع من ليجندات . ولكن هناك بعض الاستثناءات . وفيما يلى قيم ثوابت الاستقرار (فى الصيغة اللوغاريتمية) لبعض مترابكات $\text{M}(\text{en})_3^{2+}$ فى محلول مائى عند 298 K

Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	الليجند :
5.7	10.6	7.5	5.8	4.3	2.7	log K ₁ en
4.7	9.1	6.3	4.8	3.3	2.1	log K ₂
1.7	-1.0	4.3	3.1	2.0	0.9	log K ₃
12.1	18.7	18.1	13.8	9.6	5.7	log K

وتوضح قيمة $\log K_3$ بالنسبة للنحاس ، والملفتة للنظر إلى حد ما ، أنه يوجد بعض الممانعة بالنسبة لهذه الخطوة من تكوين الأيون عندما يتحول من $\text{Cu}(\text{en})_{2(\text{aq})}^{2+}$ ، إلى $\text{Cu}(\text{en})_{3(\text{aq})}^{2+}$. وعادة مايكون أيون Cu^{2+} أربع روابط فى مستوى مربع (square planar) . وإثنتين أضعف . وقد سبق مناقشة ذلك بالنسبة لمترابك الماء .

بعض الإختبارات بالنسبة لثوابت الاستقرار.

بالنسبة للإتزانين التاليين



وجد أن قيمتي log ثابت الاستقرار الكلية (عند 298 K) بالنسبة لهذين التفاعلين هما $K' = 8.9$ و $K'' = 18.6$ على الترتيب. ومن الواضح أن متراكب EDTA أكثر ثباتاً الى حد بعيد في محلول مائي، بالمقارنة بمتراكب الهكسامين (والذي هو نفسه ثابت جداً). ومع ذلك، فإننا يجب أن نكون حريصين بالنسبة للمقارنة بين ثوابت الاتزان، حينما تكون المعاملات الاستيكيومترية، بالنسبة لليجندات القائمة بالاستبدال، مختلفه، كما هو الحال في هذين المثالين، وحيث يوجد ست معاملات في المثال الأول، ومعامل واحد في المثال الثاني.

ونفترض لغرض المناقشة، أننا إعتبرنا أن تركيزات $\text{NH}_3(\text{aq})$ ، $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ، $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ هي على الترتيب x ، y ، z . ولنعتبر أيضاً أن تركيزات $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}$ ، EDTA^{4-} ، $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ هي أيضاً على الترتيب x ، y ، z . مول لتر⁻¹. فإذا كانت K' ، K'' تمثلان قيمتي ثابت الاستقرار، بالنسبة لتكوين $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}$ ، $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ على الترتيب، فإن

$$K' = \frac{z}{xy^6} \quad , \quad K'' = \frac{z}{xy}$$

وينتج عن ذلك أن

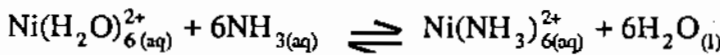
$$K'' = K'y^5; \text{ or } \log K'' = \log K' + 5 \log y$$

والآن، إذا إعتبرنا أن y هي تركيز كل من $\text{NH}_3(\text{aq})$ ، EDTA^{4-} ، تقع في المدى 0.1 M عند الاتزان (وتلك هي قيمة معقولة)، فإننا سوف نحتاج بذلك إلى أن يكون فقط $\log K'' = 3.9$ ، بالمقارنة بالقيمة 8.9 بالنسبة للمقدار $\log K'$ لكي تعطى متراكباً مساوياً في الاستقرار. وإن الحقيقة بأن $\log K''$ تكون في الواقع 18.6، تعنى أن متراكب EDTA، يكون حقيقة ثابتاً جداً.

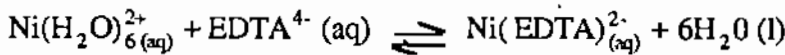
وإذا كانت قيمة y ، أكبر من 1M ، فإن التأثير، سوف يعمل في الاتجاه المضاد، ولكن سوف تكون هناك ضرورة إلى أن تصبح $y = 10 M$ لكي تدير هذا التأثير بمقدار (5) وحدات في الاتجاه المضاد. ونظرا لأنه نادرا ما تستخدم محاليل بتركيزات أكثر من 1M ، فإنه يمكن استبعاد هذا التأثير.

تأثير التغيير في الإنتروبي على استقرار المتراكب

مرة ثانية سوف نستخدم اتراني المتراكبين الموضحين في الجزء السابق وهما :



and



وفيما يلي القيم الديناميكية الحرارية عند 298K، المرتبطة بهذين التفاعلين .

ΔG°	$T\Delta S^\circ$	ΔS°	ΔH°	تكوين :
kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	kJ mol^{-1}	
-51	-28	-0.094	-79	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{aq})$
-105	+70	+0.235	-35	$\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}(\text{aq})$

ويكون التغيير في الإنتالبي القياسي، أكثر ملاءمة بالنسبة لتكوين $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{aq})$ بالمقارنة بتكوين $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}(\text{aq})$ ، وأنه هو العامل $T\Delta S^\circ$ المسئول عن ان المتراكب الأخير يكون أكثر الأثنتين ثباتاً في محلول مائي . وان تكوين متراكب $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{aq})$ لا يتضمن إختلافا في عدد الجسيمات، أي أن ست جزيئات أمونيا، تحل محل ست جزيئات ماء في متراكب الماء . وبالتالي، يكون التغيير في الانتروبي صغيرا، وسالبا، ولكن يتضمن تكوين المتراكب $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}(\text{aq})$ ، إستبدال ست جزيئات ماء، بواسطة ليجند EDTA واحد سداسي الديناتات. وبذلك فإنه توجد محصلة زيادة في عدد الجسيمات عند تكوين المتراكب الثاني ، ومن المتوقع أن يكون التغيير في الانتروبي موجبا، وكبيرا لدرجة معقوله، وذلك هو ما يحدث.

وفي الحقيقة فإنه عادة، ما يكون الليجند متعدد الديناتات متراكبات أكثر ثباتا مع

أيون الفلز المعطى، وذلك بالمقارنة بالليجنات أحادية الدينتات. وغالباً ما يستشهد بتأثير الانتروبي هذا كتفسير. وإن بعض متراكبات EDTA تكون ثابتة لدرجة أن تفاعلاتها يكون مستحيلاً عملياً. ولهذا السبب يقال إن EDTA عبارة عن عامل عازل، بمعنى أنه يزيل أيون الفلز بفعالية من المحلول. وقد استخدمت بنجاح في معاملة سمية الفلزات الثقيلة، وبصفة خاصة التسمم بواسطة الرصاص، $(\log K_{Pb(EDTA)}^{2-} = 18.0)$ عند 298 K .
ويؤدى ثبات المتراكبات الكلابية دوراً هاماً في كثير من العمليات البيولوجية. فمثلاً في كل من جزيئى الهيموجلوبين، والكلوروفيل، تكون الأجزاء الفعالة على أيونى الحديد (II)، والمغنيسيوم على الترتيب، مرتبطين كلابياً مع ليجنيد بورفيرين. ويمكن لجزئى أكسجين أن يصبح مرتبطاً بموضع شاغر على أيون الحديد (II)، في جزئى الهيموجلوبين. وبذلك يمكن نقله الى كل جزء من الجسم. ولكن الليجنات قوية الارتباط مثل CN^- ، CO ، سوف تحل محل جزئى الأكسجين، وحينئذ تعمل كمادة سامة قوية التأثير.

معايرة المتراكبات Complexometric titrations :

يمكن معايرة محلول لأيونات فلز مقابل ليجنيد قوى الارتباط، مثل EDTA، بشرط إيجاد الدليل الذى يستبين نقطة التكافؤ ويجب أن يكون الدليل متراكباً مع أيونات الفلز. أى أنه يجب أن يعطى لوناً قوياً، وأن يكون ثابتاً لدرجة تكفى لاحداث بقاءه حتى ولو بقى فى المحلول تركيز صغير جداً من أيونات الفلز الحرة. ويجب أن يكون المتراكب دليل - فلز، أقل ثباتاً من متراكب فلز - EDTA، وذلك لأنه عندما توجد زيادة من EDTA، فإنها سوف تحل محل ليجنات الدليل، ويتغير اللون من ذلك الخالص بالمتراكب - دليل إلى ذلك الخاص بالدليل فى الحالة الحرة .

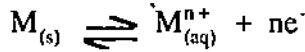
والأدلة الشائعة فى معايرات المتراكبات هى :

إريوكروم أسود Eriochrome Black ، بالنسبة لأيونات Mn^{2+} ، Ca^{2+} ، Mg^{2+}
والبيروكاتيكول بنفسجى Pyrocatechol violet بالنسبة لأيونات Th^{4+} ، Bi^{3+}
والمبور ياكسيد Murexide بالنسبة لأيونات Cu^{2+} ، Ni^{2+} ، Ca^{2+}
وعادة ماتستعمل معايرات المتراكبات فى الصناعة ، كوسيلة لتقدير تركيزات الأيونات، مثلاً فى تقدير عسر عينات من الماء.

تأثير التراكب على الجهود القياسية للأقطاب

Effect of complexing on standard electrode potentials

يمكن تمثيل الاتزان التى تهبأ بين فلز، ومحلول أيوناته فى الماء



وإن تأثير إضافة ليجند إلى محلول أيون فلز، هو إزاحة الأيونات المعاهة M^{n+} (aq) من المحلول . ويتغير موضع الاتزان ، لكى ينتج زيادة من أيونات الفلز المعاهة، وكذلك الكترولونات أكثر فى نفس الوقت. وبذلك، سوف يصبح قطب الفلز أكثر سالبية. ويتضح تأثير التراكب على قيم الجهود القياسية لبعض الأقطاب فيما يلى :

تفاعل القطب	E°/V
$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0.34
$Cu(NH_3)_4^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s) + 4NH_3(aq)$	- 0.05
$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn(s)$	- 0.76
$Zn(NH_3)_4^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn(s) + 4NH_3(aq)$	-1.03

ويمكن توضيح هذا التأثير عمليا . وبذلك ، فإنه إذا سحب الهواء خلال خليط من خراطة النحاس، ومحلول مائى مشبع من الأمونيا ، فإن النحاس ينوب فى المحلول على هيئة أيون متراكب : $Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$ ، ويظهر لون أزرق قاتم. ويحدث هذا التفاعل. نظرا لأن جهد القطب فى نظام المتراكب سوف ينخفض لدرجة تكفى لكى يؤثر الأكسجين فى الهواء على عملية التاكسد .

وإن المدى الذى عنده يزاح أيون معاه معين من محلول مائى بواسطة عوامل تراكب مختلفة، يعتمد على قيم ثابت الاستقرار للمتراكبات المتكونة. وبناء على ذلك، فإنه، كلما كان ثابت استقرار المتراكب أكبر، كلما كان النقص أكبر فى قيمة الجهد القياسى للقطب بالنسبة للنظام (يلزم الإشارة هنا الى ماسبق ذكره، بالنسبة لمقارنة قيم ثوابت الاستقرار).

ويتضح فيما يلي تأثير التراكب على الجهد القياسي لقطب الفضة عند 298 K .

تفاعل القطب	$\log K$ (للمتراكب)	E°/v
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	-	+0.30
$Ag(NH_3)_2^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2NH_3(aq)$	7.2	+ 0.37
$Ag(CN)_2^-(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-(aq)$	21.0	- 0.38

وفي حالة محلول مائي يحتوى على أيونات لنفس الفلز، في حالتى تأكسد مختلفتين، يعتمد تأثير التراكب على ثبات المتراكبين، بالنسبة لمتراكباتهما مع الماء (aquo complexes) . وعادة مايكون المتراكب الذى يشتمل على فلز في حالة تأكسده الأعلى، هو الاكثر ثباتاً، وإذا كان الحال كذلك، فإن المتراكب (علاوة على ذلك) يجعل جهد القطب أكثر سالبية . وتوضح المعطيات التالية؛ تأثير عوامل تراكب مختلفة، على قيم جهد القطب القياسى للنظام Co^{3+} / Co^{2+} :

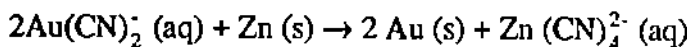
ليجد التراكب	$\log K, Co^{3+}$	$\log K, Co^{2+}$	E°/V
H_2O	-	-	+ 1.84
$EDTA^{4-}$	36	16.3	+ 0.64
NH_3	33.7	4.4	- 0.10
CN^-	-	-	- 0.83

ويعتبر أيون $Co^{3+}(aq)$ عاملاً مؤكسداً قوياً لدرجة تكفى لاكسدة الماء الى أوكسجين، ومن ناحية أخرى، فإن متراكب cyanide - Co^{2+} (والذى هو فى الواقع $(Co(CN)_3)^{3-}$) يختزل الماء الى هيدروجين.

وللمتراكبات الثابته جدا، والتي تتكون من أيون السيانيد، وأيونات فلزات كثيرة، تطبيقات صناعية هامة، فيمكن مثلاً أن يتأكسد الذهب بواسطة الهواء، فى وجود أيونات السيانيد، وبذلك يمكن إزاحته من الكوارتز الحامل للذهب، حيث ينوب فى المحلول على هيئة ذهب (I) .

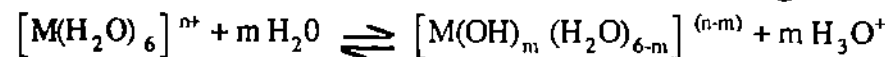
$4 Au(s) + 8 CN^-(aq) + O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 4 Au(CN)_2^-(aq) + 4OH^-(aq)$
 وفى حين يكون جهد القطب القياسى بالنسبة للنظام $Au^+(aq)/Au(s)$ هو +1.70V ، فإن تأثير التراكب مع أيونات السيانيد ، يقلل جهد القطب الى +0.60 V . وينتج عن إضافة خارصين الى محلول يحتوى متراكب للذهب، ترسيب الذهب، نظراً لأن الخارصين يكون

متراكباً أكثر ثباتاً مع أيونات السيانيد.



أسئلة وتمارين :

١- (i) ماهو نوع التفاعل الذى يمثله الاتزان التالى :



ناقش مع ذكر أمثلة، كيف يتأثر موضع الاتزان. بواسطة الشحنة، وحجم الأيون

M^{n+} ، ووضح كيف يمكن تعزيز التفاعل الطردى .

(ب) ناقش تفاعلات استبدال الليجند، بالنسبة للأيونات المماهة للفلزات الإنتقالية، موضحاً

بمثال واحد فى كل حالة، كيف يمكن إتمام مايلى :

(i) إستبدال ليغند بون حدوث تغير فى عدد التناسق.

(ii) استبدال ليغند مع تغير فى عدد التناسق.

(iii) استبدال ليغند الذى يدعم تغيراً فى حالة التاكسد لفلز إنتقالى.

٢- أكتب نبذة عن تكوين متراكب أيونى ، مشيراً إلى معنى التعبيرات التالية (أ) عدد

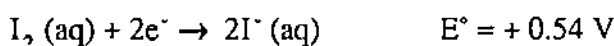
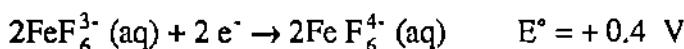
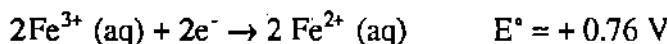
التناسق (ب) ليغند أحادى الديننتات . (ج) المجموعة القائمة بالعملية الكلابية

(chelating group) (د) ثابت الاستقرار.

٣- محلول مائى يحتوى أيونات $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$ ، يؤكسد محلولاً من اليوديد الى يود . ومع ذلك،

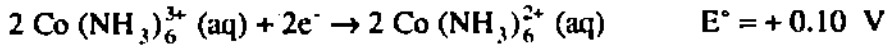
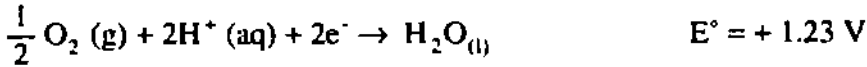
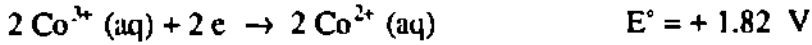
فإنه فى وجود أيونات فلوريد، فإن أيونات Fe^{2+} سوف تختزل محلولاً من اليود إلى أيونات

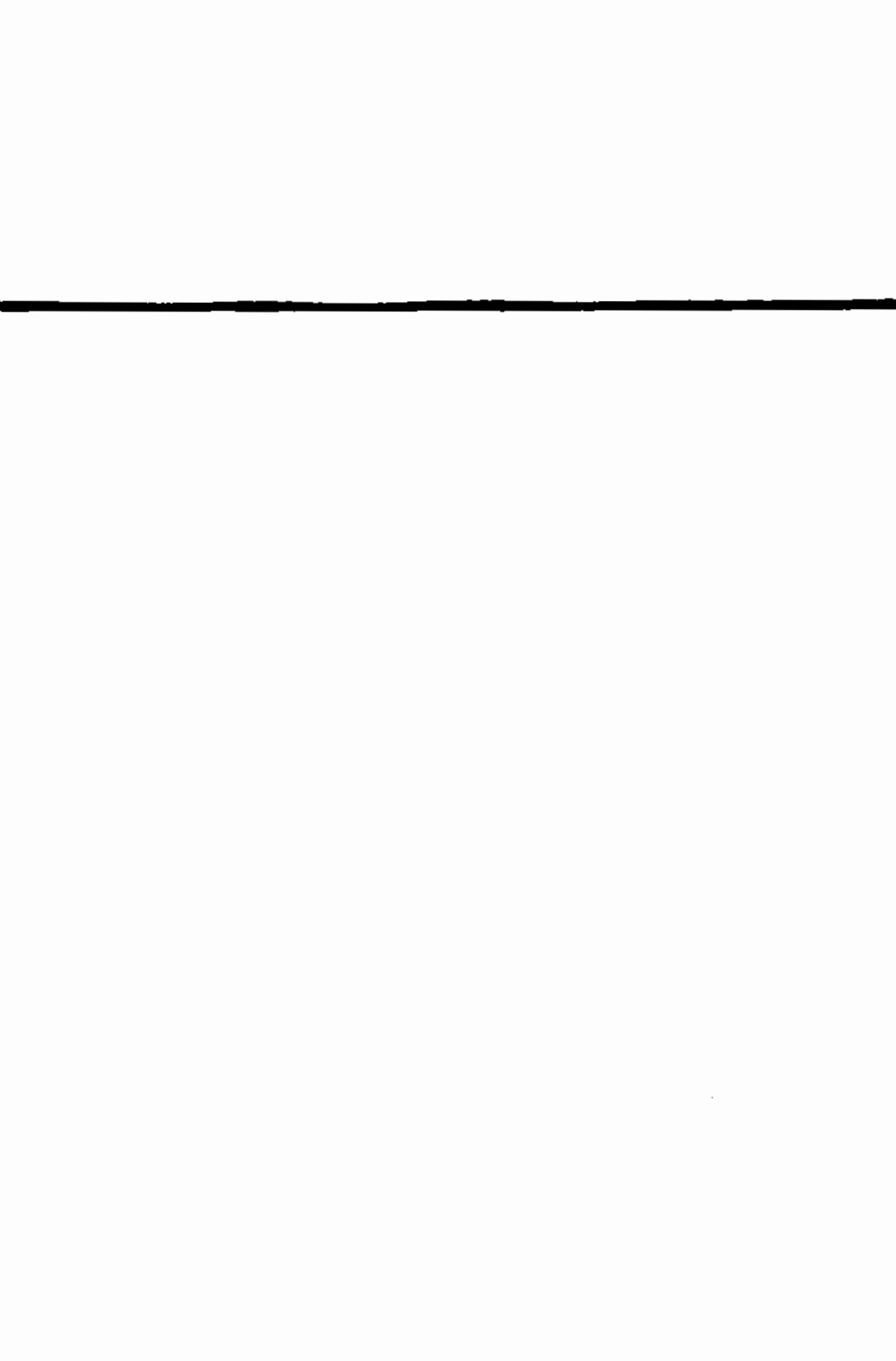
يوديد ، إشرح تلك الملاحظات مستخدماً معطيات رينوكس التالية :



٤- محلول يحتوى أيونات $\text{Co}^{3+} (\text{aq})$ ، تحول الى محلول يحتوى أيونات $\text{Co}^{2+} (\text{aq})$ ،

وتحرر الأوكسجين من الماء في نفس الوقت. ومع ذلك، فإن محلولاً يحتوي أيونات $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ تاكسد بسهولة إلى $\text{Co}(\text{III})$ ، إذا أمرت فقائيع الأوكسجين خلال المحلول في وجود الأمونيا. فسر تلك الملاحظات مستعيناً بالمعطيات التالية :





الباب العاشر

اتزانات الأطوار (الأصناف) التي تتضمن مادة واحدة

Phase equilibria involving a single substance.

مقدمة : مهما كانت قوة الترابط التي تربط الجسيمات المفردة ببعضها في صلب، أو سائل، فإنه يوجد دائماً بعض الجسيمات التي تمتلك طاقة حركية تكفي لكي تتغلب على قوى تجاذبها مع الجزيئات المحيطة، بحيث يمكنها أن تهرب (إذا كانت ملاصقة للسطح الفاصل، وتحركه في الاتجاه الصحيح). فإذا وضعت كمية من الماء في وعاء مفتوح، فإنها سوف تتبخر. وينتج عن فقد الجزيئات عالية الطاقة، نقص في درجة الحرارة. ولكن إذا أبقى على درجة الحرارة ثابتة، وحيث أن السائل يمتص حرارة من الوسط المحيط، فإن متوسط الطاقة الحركية لكل مول سوف تصل إلى حالة، تبقى عندها دون تغيير.

وإذا لم يسمح لبخار الماء بالهروب، بالنسبة لماء موضوع في إناء مغلق، مفرغ من قبل، ومتصل بما نومتر زئبقي، فإن الضغط سوف يزداد. وإذا كانت كمية الماء الموضوعه في بادئ الأمر صغيرة جداً، فإنها قد تتحول تماماً إلى بخار ماء. ولكن إذا وضعت زيادة من الماء بحيث يمكن أن يبقى بعض منها في الحالة السائلة، فإن الضغط في هذه الحالة، سوف يصل إلى نهاية عظمى، وينشأ حينئذ اتزان ديناميكي. وعند هذه النقطة يكون معدل هروب جزيئات الماء إلى الطور الغازي، مساوياً لمعدل تكتنفها، حيث تعود لتكون ماء سائلاً. والنهية العظمى للضغط الناتج عن بخار الماء، عند درجة حرارة ثابتة، يعرف بضغط البخار المشبع.

وجميع الأجسام الصلبة، والسائلة، لها ضغط بخاري مشبع، يميز كل مادة، ويزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة. وعند درجة حرارة الغرفة، قد يكون الضغط البخاري المشبع ضئيلاً جداً، لدرجة يصعب معها تقديره. وهذا صحيح بالنسبة للفلزات. وقد يكون الضغط البخاري ملموساً لدرجة تكفي لتقديره - وهذا هو الحان بالنسبة لثنائي ميثيل الإثير، والذي يعرف بأنه سائل طيار.

١- الاتزان بين الأطوار المتعددة لنفس المادة

أ- الاتزان بين سائل وبخاره

Equilibrium between liquid and its vapour

يمكن التعبير عن الاتزان الذى ينشأ بين سائل، وبخاره المشبع بالمعادلة العامة

التالية:



ويعتبر ذلك مثلاً لاتزان غير متجانس - وإن ثابت الاتزان K_p هو ببساطة ضغط البخار المشبع لسائل ($K_p = P_{\text{liquid}}$). وهذا التفاعل من اليسار الى اليمين ماص للحرارة ، إذا أن عملية تحويل سائل الى بخار تتطلب إمداده بحرارة. وبذلك، سوف يزداد ضغط البخار المشبع لسائل، بإرتفاع درجة الحرارة . ويفلى السائل عندما يصل ضغط بخاره المشبع الى قيمة تساوى بالضبط، الضغط الخارجى. وعند ضغط خارجى قدره 1 atm غلى الماء عند 100°C (درجة الغليان العادية). وعند ضغط خارجى قدره 1.05 atm يغلى عند 101.4°C . وعند ارتفاع قدره (1000) قدم عن سطح البحر ، يغلى عند 90.1°C . كما يغلى عند 10°C ، عند ضغط خارجى قدره 0.0121 atm . وإذا كان لسائل درجة غليان عالية، أو كان يتحلل بالتسخين، فإنه من الممكن جعله يغلى عند ضغط مخلخل. ويستفاد من تلك الظاهرة فى تركيز الأطعمة بإزاحة الماء الغير مطلوب منها ، دون أن يتعرض المنتج لدرجات حرارة عالية .

وبالنسبة للمحتوى الحرارى (enthalpy H) لكل من البخار، والسائل ، فإن درجة حرارة البخار تكون هى نفسها مثل درجة حرارة السائل المتزن معه. وبذلك تكون جزيئات كل طور لها نفس متوسط الطاقة الحركية . إلا أن هذين الطورين (أو الصنفين) يختلفان من حيث الطاقة الداخلية الكلية ، والتي تتضمن طاقة وضع ، وكذلك طاقة حركية. فالجزيئات فى طور الماء تكون ممسوكة معا بواسطة قوى التماسك، فى حين تكون جزيئات البخار أساسياً حرة. وعندما يتحول سائل الى بخار، فإنه يجب إمداده بطاقة ، لفصل الجزيئات عن بعضها وبذلك ، فإن طاقة الجور الغازى، تكون أكبر منها بالنسبة لطور السائل ، بهذا القدر من الفرق فى الطاقة بينهما.

وإن الفرق فى المحتوى الحرارى للطورين (ΔH) يأخذ فى إعتباره عاملاً آخر، إذ أن حجم البخار أكبر بكثير جداً من حجم السائل الذى تكون

منه البخار (1 ml water → 1700 ml steam) . وبذلك ، يجب إمداد السائل بطاقة ، لكي يعمل الشغل اللازم لدفع الهواء الجوى للخلف لكي تترك مكاناً للبخار. وبذلك فإن حرارة التبخير تشتمل على كل من الطاقة اللازمة للتغلب على قوى التماسك المتبادلة ، والطاقة اللازمة لتمدد البخار.

وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتبخير أى كمية من سائل بالحرارة الكامنة (latent heat) لتبخير السائل. وإذا كانت كمية السائل هي واحد مول ، فإنها تعرف بالحرارة المولارية للتبخير (molar heat of vaporization) عند ضغط 1 atm .
وعندما يتكثف واحد مول من بخار الى سائل ، فإن الفرق في المحتوى الحرارى بين الطورين سوف يتحرر بدلا من أن يمتص. ويعرف التأثير الحرارى حينئذ بالحرارة المولارية للتكثيف ، وإشارته بالسالب، ولكنه يساوى عديا الحرارة المولارية للتبخير، عند نفس درجة الحرارة.

وحرارة تبخير سائل معين، تقل كلما ارتفعت درجة حرارته، وتساوى الصفر عند درجة الحرارة الحرجة للمادة. ويتوازي ذلك مع الزيادة في الكسر (أو الجزء) من الجزيئات عالية الطاقة . فعند درجة الحرارة الحرجة، يكون لجميع الجزيئات الطاقة الكافية لكي تجعلها في الحالة البخارية .

وفي مدى ضيق من درجات الحرارة، يمكن اعتبار حرارة التبخير ثابتة، وعند هذه الظروف ، يرتبط الضغط البخارى لسائل (P, atm) بدرجة الحرارة (T °K) التي يقاس عندها الضغط البخارى، بالعلاقة :

$$\log P = \frac{\Delta H_v}{2.303 RT} + C$$

حيث H_v الحرارة المولارية للتبخير،

R – الثابت العام للغازات ($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ أو $1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ،

C – مقدار ثابت يميز السائل الذى تجرى دراسته.

وإذا أردنا أن نقارن الضغط البخارى P_1 ، لسائل معين، عند درجة حرارة معينة T_1 ، بالضغط البخارى P_2 ، لنفس السائل، عند درجة حرارة أخرى T_2 ، تستخدم معادلة كلاوزيوس – كلايبيرون التى سبق الإشارة إليها فى باب الديناميكا الحرارية.
ويصفه عامة تزداد حرارة تبخير المادة ، كلما كانت قوى التجاذب المتبادلة بين الجزيئات

أكبر. وقد أكتشف فريدريك تروتون (١٨٤٨) أن حرارة التبخير المولارية لكثير من السوائل (عند درجة الغليان العادية) مقسومة على نقطة الغليان العاديه (على تدريج كلفن) تساوى مقداراً ثابتاً قدره $21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\left(\frac{\Delta H_v}{T_b} = 21 \text{ cal. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, 88.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \right)$$

وهذه القاعدة تقريبية. وتعرف القيمة $\Delta H_v / T_b$ في قاعده تروتون ، بالإنتروبى المولارى للتبخير ، ورمزها ΔS_v ، وهى تنص على أن مدى الزيادة فى عدم الإنتظام ، يكون هو نفسه بالنسبة لجميع السوائل غير القطبية . أما بالنسبة لبعض المواد القطبية السائله ذات قوى التجاذب بين الجزيئية القوية عادة مثل الماء والكحول الإيثيلى ، فإن قيمة ΔS_v تكون كبيرة نسبياً ، نظراً لأنها تمثل تغيراً ، بالنسبة لسوائل أكثر إنتظاماً من العادية . ومثل حرارة التبخير ، فإن إنتروبى تبخير سائل ، يقل كلما ارتفعت درجة الحرارة ، حيث يزداد عدم الإنتظام الجزيئى للسائل مقترباً من عدم إنتظام الغاز. وعند درجة الحرارة الحرجة تكون $\Delta S_v = 0.0, \Delta H_v = 0.0$

ب - الاتزان بين طورى صلب وسائل لنفسى المادة.

Equilibrium between solid and its liquid .

كلما برد السائل ، سوف تقل حركة جزيئاته ، وتصل فى النهاية الى درجة حرارة ، تكون للجزيئات عندها طاقة حركية منخفضة ، تكفى لكى تسمح لقوى التجاذب بين الجزيئية ، أن تمسكها فى شبكة بلورية . ويقال إن المادة قد تجمدت . وتدرجياً سوف تكتسب الجزيئات منخفضة الطاقة ، مواقع فى الشبكة البلورية. ونتيجة لإزاحة تلك الجزيئات منخفضة الطاقة الحركيه من السائل ، سوف تكون درجة حرارته أعلى ، ولذلك فإنه يجب أن تزداد حرارة من السائل المتبقى حتى يحتفظ بدرجة حرارة منخفضة. وعند نقطة التجمد سوف تنشأ حالة إتزان وتبقى درجة حرارة نظام صلب - سائل ثابتة ، حتى يتجمد السائل جميعه . وتعرف كمية الحرارة التى يجب إزاحتها لكى يتجمد واحد مول من مادة عند نقطة تجمده بالحرارة المولارية للتبلر ، عند ضغط واحد جو. وتمثل هذه الكمية من الحرارة ، الفرق فى المحتوى الحرارى (ΔH) بين السائل ، والصلب.

وقد يحدث عند تبريد سائل أن تستمر جزيئاته فى حركة عشوائية مميزة للحالة السائلة.

عند درجات حرارة أدنى من نقطة التجمد. وتعرف مثل هذه السوائل بأنها تحت مبردة (under cooled) ، أو فوق مبردة (super cooled) ، وعند نفس درجة الحرارة ، يكون ضغطها البخارى، أعلى من الضغط البخارى للحالة الصلبة المتبلرة الى تتحول اليها. ويمكن عادة إجراء ما يؤدي إلى أن تترد هذه الأنظمة الى نقطة التجمد، وحالة الإتزان الثابتة : صلب - سائل ، وذلك بخدش الجدران الداخلية للوعاء الحاوى أو بالرج ، أو بإضافة بلورات صغيرة جداً يحدث التبلر حولها. وحيث أن عملية التبلر تعطى حرارة، فإن درجة الحرارة سوف تعود الى نقطة التجمد، وحينئذ يصبح التبلر العادى تاماً.

ويمكن لبعض السوائل فوق المبردة، أن توجد لفترات طويلة، أو حتى بصفة مستمرة فى تلك الحالة. فعندما تبرد تلك السوائل، سوف تتجمد جزيئاتها فى ترتيب عشوائى، نموذجى للحالة السائلة، بدلا من الترتيب الهندسى الشبكى الخاص بالبلورة. ومثل هذه المواد تكون عالية اللزوجة، وعادة ماتكون جزيئاتها ذات تركيب معقد الشكل، بحيث تصبح عملية التبلر، صعبة بالنسبة لها. وهى تعرف غالباً بالأجسام الصلبة الأمورفية، مثل الزجاج، وبعض المواد البوليميرية ، والقار ، والتبريد الحريص ، فإنه يمكن لبعضها أن يتبلر، حيث تتحول ببطء جداً، الى الشكل البلورى . وإن الأجسام الصلبة الأمورفيه، تتجمد أو تنصهر فى مدى من درجات الحرارة، وليس عند درجة حرارة محددة كما هو الحال بالنسبة للبلورات.

والحرارة المولارية للإنصهار تساوى عدديا الحرارة المولارية للتجمد (وعند نقطة الإنصهار العادية، أو التجمد العادية، أى عند ضغط 1 atm يحدث إتزان صلب \rightleftharpoons سائل) .

وغالبا ما يكون إنتروپى الإنصهار $\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$ أقل من إنتروپى التبخير. وإن الفرق فى

قيم التغير فى إنتروپى الإنصهار (ΔH_f) للمواد المختلفة، تعطى دلالة على الفرق فى طاقات الشبكات البلورية للمواد الصلبة المتبلرة. ومع ذلك ، فإن قيم ΔS_f ، ليست ثابتة مثل قيم ΔS_v .

ويؤدى تطبيق ضغوط أكبر من ضغط التشبع لبخار سائل، الى منع الجزيئات من أن تترك السائل، أى أنه سوف لا يوجد طور بخارى . وإذا خفضت درجة الحرارة بمقدار مناسب، فإنه من الممكن الحصول على الاتزان التالى : Solid \rightleftharpoons liquid . وحيث أن الحالة الصلبة لمادة تكون أكثر كثافة منها بالنسبة لطور السائل (والإستثناء الجدير بالإهتمام هو

فى حالة نظام ماء / ثلج) ، فإن زيادة فى الضغط سوف تحرك هذا الإتزان ناحية اليسار .
 وحيث أن ذلك هو الإتجاه الذى فيه تنطلق حرارة ، فإن تأثير الزيادة فى الضغط حينئذ سوف
 يكون مورفع درجة إنصهار الصلب . (ويكون العكس صحيحاً بالنسبة لنظام ثلج/ماء).
 وحيث أن السوائل تنضغط بمقدار بسيط جداً فإنه سوف يكون هناك حاجة الى ضغوط
 كبيرة جداً .

ويمكن أن يوجد مثل هذا النوع الأساسى من الإتزان بين الأشكال الالوتروبية
 (allotropic forms) لعنصر ، مثل الكبريت المعينى (rhombic) والمنشورى
 (monoclinic) .

ج - الإتزان بين صلب - وبخار : Equilibrium between a solid and its vapour

تتذبذب الجزيئات فى بلورة، بالنسبة لمواقعها فى الشبكة البلورية . وبالرغم من أنه
 يوجد توزيع للطاقة الكيناتيكية (أو الحركية) بين الجزيئات ، مشابه لذلك الموجود فى
 السوائل، والغازات، إلا أنه يكون على مستوى أدنى بكثير ، وتنتقل طاقة من جزيء إلى
 جزيء داخل البلورة . وبذلك، فإن طاقة أى جزيء واحد ، لاتكون ثابتة. فالجزيئات عالية
 الطاقة على سطح البلورة ، يمكنها أن تتغلب على قوى التجاذب فى البلورة، وتهرب إلى
 الصنف البخارى. وإذا وضعت البلورة فى وعاء مغلق ، فإنه فى آخر الأمر، سوف يصل
 الوضع الى حالة إتزان ، يكون فيه معدل ترك الجزيئات للصلب، مساوياً لمعدل عودة جزيئات
 البخار الى البلورة. ويعتبر الضغط البخارى لصلب، عند درجة حرارة معينة مقياساً لعدد
 جزيئاته الموجودة فى الطور البخارى.

وإن ماسبق أن ذكرناه، بالنسبة لإتزان سائل - بخار ، ينطبق على إتزان صلب - بخار. ولكل
 صلب ضغطه البخارى الخاص به، بالرغم من أن بعض الضغوط البخارية تكون منخفضة
 جداً. ويتناسب مقدار الضغط البخارى لصلب، عكسياً مع قوى التجاذب، وبذلك تتميز
 البلورات الأيونية بضغط بخارية منخفضة جداً.

وتعتمد قدرة الجزيئات على الهرب، على قوى التجاذب بين الجزيئية، والتي بالتالى تحدد
 الطاقة الحركية للجزيئات . كما أن ضغط التشبع (saturation pressure) لبخار صلب،
 يزداد بزيادة درجة الحرارة. وعندما يصبح مساوياً لضغط التشبع لبخار الحالة السائلة
 للمادة، فإن الأطوار : صلب - سائل - بخار مشبع، سوف توجد معاً فى حالة إتزان.

وعادة يعرف الضغط المشبع لبخار مادة صلبة بضغط التسامي (sublimation pressure). ويوضح الشكل (٢) منحنى العلاقة بين درجة الحرارة، والضغط البخارى للثلج، والذي يتقاطع مع منحنى الضغط البخارى للماء، عند نقطة تجمد الماء، وفى عدم وجود هواء، فإن نقطة التجمد العادية للماء (عند ضغط قدره 1 atm) تساوى 0.0025°C . أما فى وجود هواء مذاب فى الماء، وضغط كلى قدره 1 atm، فإن نقطة التجمد تساوى 0.0000°C وهى القيمة شائعة الإستعمال. ويعزى الفرق فى نقطة التجمد الى وجود هواء مذاب فى الماء. وعادة ما تقاس نقاط التجمد فى وجود هواء.

وعند نقطة تجمد صلب \rightleftharpoons سائل، يكون الضغطان البخاريان للصلب والسائل متساويين. وإذا لم يكن ذلك صحيحاً، فإن أحد الأطوار يتحول تدريجياً الى الآخر. فمثلاً، إذا كان الضغط البخارى لسائل أعلى منه بالنسبة للصلب، فإن تركيز البخار سوف يكون أعلى من القيمة التى يتطلبها الإتزان: صلب \rightleftharpoons بخار. وعند هذه الظروف، سوف يزداد معدل التبخر، وتزداد كمية الصلب، ويقل تركيز البخار. وسوف يتسبب النقص فى تركيز البخار، إلى حدوث تبخر للسائل، حتى يستعيد اتزان الضغط البخارى للسائل (liquid \rightleftharpoons vapor). وتستمر العملية، حتى يتحول السائل الى صلب. وعند درجة حرارة معينة، سوف يكون الطور الثابت، هو ذلك الذى يكون ضغطه البخارى أقل.

وبالنسبة لعدد قليل من الأجسام الصلبة، وبصفة خاصة ثانى أكسيد الكربون الصلب، يصل ضغط التسامي الى قيمة الضغط الجوى، عند رفع درجة الحرارة، دون أن يظهر دور السائل. ولا يمكن صهر مثل هذه الأجسام الصلبة، إلا إذا كان الضغط أعلى من الضغط الجوى.

د - الاتزان بين حالات صلب - سائل - بخار لنفس المادة :

يتضح مما سبق أن الأطوار الثلاث : صلب - سائل - بخار لمادة، يمكنها أن توجد معاً فى حالة إتزان، عند درجة حرارة، وضغط محددتين (الثوابت المميزه لنظام ماء - ثلج - بخار ماء هما 273.16°K ، وضغط 0.00603 atm). وإن أى تغير فى درجة الحرارة، أو الضغط مهما كان بسيطاً، سوف ينتج عنه إختفاء أحد هذه الأطوار.

٢- مخطط الأطوار لثانى أكسيد الكربون :

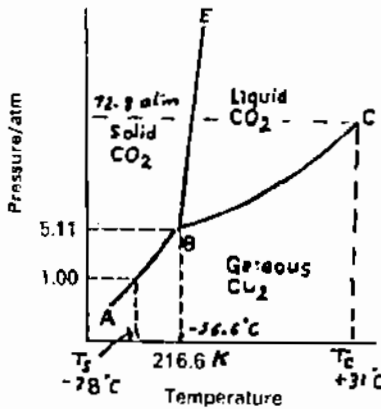
من المناقشات السابقة، يمكن توضيح جميع أنواع السلوك بالنسبة لمادة معينة بواسطة مخطط لأطوارها، أى مخطط العلاقة بين الضغط مقابل درجة الحرارة، والذي يوضح

الظروف التي تكون عندها الأطوار الصلب، والسائلة، والغازية في حالتها الثابتة ثيرموديناميكيا، وكذلك التي يكون عندها طوران، أو حتى ثلاث لتلك المادة عندما تكون في حالة إتزان مع بعضها.

ويعتبر مخطط الأطوار لثاني أكسيد الكربون، نموذجاً للمواد التي تتمدد عند الإنصهار، وتتكمد عند التجمد، وهو السلوك الشائع إلى حد كبير بالنسبة لمعظم المواد. ونرى من الشكل (١) أنه بدءاً من النقطة الثلاثية B (triple point) التي يكون عندها الأطوار الصلبة، والسائلة، والغازية في حالة إتزان، يمتد منحنى التغير في الضغط البخارى BC ، للطور السائل حتى النقطة الحرجة. وعلى طول هذا المنحنى يكون طوراً السائل، والبخار (أو الغاز) في حالات اتزان. وفوق هذا المنحنى، يكون السائل هو الطور الثابت، في حين يكون الغاز هو الطور الثابت أسفله.

وعلى طول المنحنى AB الذي يبدأ من نقطة الأصل، حتى النقطة الثلاثية B ، يكون الصلب، والبخار في حالات اتزان. ويمكن إعتبار هذا المنحنى أنه يدل على قيم الضغوط البخارية للغاز الموجود فوق CO_2 الصلب كدالة لدرجة الحرارة، أو يدل على التغير في درجة حرارة التسامي بتغير الضغط. أما الخط المستقيم BE ، الذي يبدأ من النقطة الثلاثية B ، فإنه يمثل ظروف الاتزان بين الصلب، والسائل، وأن نقطة الإنصهار تتغير بتغير الضغط كما نرى من المخطط المنكور، أن المساحات تمثل كل منها طوراً واحداً، وأنه لا بد من ذكر إحدائين معاً (الضغط ودرجة الحرارة) لتحديد هوية أي نقطة في أي مساحة. (ثنائية المتغير) وأن خطوط الحدود الفاصلة AB, BC, BE ، تمثل الظروف أي يكون عندها طوران في حالة اتزان مع بعضهما. ولتحديد هوية أي حالة عليها يكفي ذكر إحدائى واحد فقط (أحادية المتغير) أي الضغط أو درجة الحرارة ، لكي يتحدد المتغير الآخر تلقائياً. وبعبارة أخرى، فإنه يلزم متغير واحد لتحديد هوية أي حالة اتزان على تلك المنحنيات . فمثلاً، إذا حددت درجة حرارة اتزان سائل - غاز ، فإنه من المنحنى يمكن تحديد ضغط الغاز المتزن مع السائل تلقائياً. وبطريقة تبادلية ، فإنه سوف تحدد درجة غليان سائل ، إذا اكتفينا بتحديد الضغط الجوى فقط ، كما أنه إذا تغيرت قيمة أحدهما، سوف يمكن من المنحنى تحديد قيمة المتغير الآخر .

وعند النقطة الثلاثية B ، توجد ثلاث أطوار معاً في حالة اتزان (عند ضغط 5.11 atm، ودرجة حرارة 216.6 K). وعندما لا يصلح تغيير أى من P ، أو T (أو حتى الاثنين



معاً) نون أن ينسبب ذلك فى إختفاء أحد الأطوار الثلاث. أى أن النقطة الثلاثية عديمة المتغير. وحادثاها النقطة الحرجة هما $P_c = 72.8 \text{ atm}$ ، $T_c = +31^\circ \text{C}$ (critical temperature) وتمثل النقطة $T_s = -78^\circ \text{C}$ درجة حرارة التسامى عند ضغط واحد جو.

وهناك نقطتان هامتان فى مخطط الأطوار لثنائى أكسيد الكربون : الأولى فى أن النقطة الثلاثية B

موجودة أعلى الضغط الجوى. فإذا أديء CO_2 شكل (١) مخطط أطوار ثنائى أكسيد الكربون. الصلب عند ضغوط أدنى من 1 atm ، فإن الصلب سوف يمر مباشرة الى طور CO_2 الغازى ويتصاعد بخاره (يتسامى) (نون أن يصبح سائلاً) ، ويزداد ضغطه على طول الخط AB ، حتى يصل ضغط بخاره الى 1 atm عند -78°C . وعند درجات حرارة أعلى من درجة حرارة التسامى ، لا يكون الصلب ثابتاً عند ضغط قدره 1 atm .

وعند ضغوط أعلى من 5.11 atm فقط ، فإنه من الممكن أن يوجد CO_2 فى الطور السائل. ويعتبر هذا المخطط نموذجاً للمواد التى تتسامى عن ضغوط عادية ، بدلاً من أن تنصهر ، ثم تغلى . والنقطة الثانية هى أن الميل الموجب للمنحنيات الثلاث متوقع من مبدأ لوشاتيليه. إذ أن زيادة الضغط سوف تكون فى صالح تكوين الطور الأعلى كثافة ، وهذا هو سلوك معظم المواد . فالحجم المولارى للطور الغازى أكبر منه للطور السائل ، والذى بدوره أكبر منه للطور الصلب. وبذلك فإنه بزيادة الضغط ، سوف تزداد درجة حرارة التسامى ، وكذلك درجة حرارة الإنصهار ، وأيضاً درجة الغليان. كما أنه يلزم طاقة أكبر لتحويل الجزيئات الى الطور الأمل كثافة. ويعنى ميل الخط الرأسى BE مثلاً من اليسار نحو اليمين أن الزيادة فى الضغط سوف تؤدي إلى رفع درجة حرارة نقطة انصهار CO_2 الصلب. وإذا أمد خط أفقى عند ضغط 6 atm مثلاً ، فإن نقطة تقاطعه مع المنحنى BE ، سوف تعطى نقطة إنصهار الصلب ، ونقطة تقاطعه مع المنحنى BC سوف تعطى نقطة غليان السائل. وعند ضغط أعلى من 72.8 atm ، تختفى إمكانية التمييز بين سائل ، وغاز. ويظهر تحول واحد فقط من صلب إلى مائع.

مخطط إيزان الأطوار للماء ، Phase Diagram of water

يوضح مخطط اتزان الأطوار للماء (الشكل ٢) الظروف التي يوجد عندها الماء على هيئة صلب، أو سائل، أو بخار، وكذلك الظروف التي تؤدي إلى تغيرات في تلك الحالات. ولكل مادة مخطط قريد الأطوار، خاص بها، ويتعلق مثل هذا المخطط بسلوك نظام أحادي المكونة في عدم وجود أى مادة أخرى. ويجب إستنباط مثل هذه المخططات تجريبياً. وإن الضغط البخارى الكلى لى نظام يجرى وضعه بواسطة مخطط، لايمكن أن يعزى إلى ضغط غاز آخر خلاف ضغط بخار الماء. ويمكن فى مخطط أطوار الماء، تصور الضغط الكلى المؤثر على النظام، بتعبيرات ميكانيكية مثل إستعمال مكبس يؤثر على المادة التي يجرى دراستها وموضوعة تحت المكبس فى اسطوانته.

والخط AB - منحنى تغير الضغط

البخارى الثلج بتغير درجة الحرارة - يمثل مجموعة

من النقاط التي تصف ظروف درجات الحرارة

والضغط بالنسبة لإتزان صلب - بخار (وغالبا ما

يعرف بمنحنى التسامي). والخط BC - منحنى

الضغط البخارى لسائل الماء، ينتهى عند النقطة

الدرجة C. وأى نقطة على هذا المنحنى تصف

مجموعة من ظروف درجات حرارة، وضغط، يوجد

عندها السائل والبخار فى حالات إيزان. وعند

النقطة B يكون الضغط البخارى للماء، والثلج

متساويين. والإمتداد BD - منحنى سائل فوق مبرد لأنظمة على إمتداد خط الاتزان بين

سائل، وبخار، تعرف بالأنظمة بعد الثابتة (metastable)، أى أنظمة ليست فى أقصى

حالات الثبات الممكنة عند درجات الحرارة المعينة.

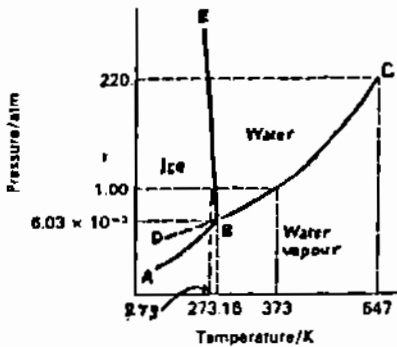
وتمثل النقطة C - النقطة الحرجة (critical point). ودرجة الحرارة الحرجة

$T_c = 647\text{K}$ ، والضغط الحرج $P_c = 220\text{ atm}$ ، وفوق درجة الحرارة الحرجة 647 K ،

لايمكن تحويل بخار الماء الى سائل مهما كان الضغط المؤثر.

والخط BE - منحنى نقاط الانصهار، يمثل ظروف حالات الاتزان بين صلب، وسائل

وتأثير الضغط على نقطة انصهار الثلج - وهو يميل ميلاً بسيطاً من اليمين نحو اليسار أثناء



شكل (٢) مخطط الأطوار للماء .

إتجاهه الى أعلى ، موضحاً لأن نقطة إنصهار الثلج تقل بزيادة الضغط الواقع على النظام . ويعتبر الماء حادة غير عادية نظراً أن كثافة طور الصلب فيها أقل من كثافة الماء السائل (يطفوا الثلج فوق الماء) . ويلاحظ مثل هذا التغير فقط بالنسبة لعدد قليل من المواد مثل الأنتيمون، والبزموت ، والماء ، حيث يتعدد السائل عندما يتجمد، ويعنى ذلك أنه سوف يكون من الأسهل الحصول على الحالة السائلة عند ضغوط عالية.

ويتقابل الخطوط الثلاث عند النقطة B وهي النقطة الثلاثية (triple point) ، التي يتواجد عندها الصلب، والسائل والبخار معا فى حالة إتزان، عند ظروف الضغط ودرجة الحرارة الموضحة على المخطط والمذكورة أعلاه.

ويمكن من مخطط الأطوار معرفة التغيرات فى الطور، عند حدوث تغير فى درجة الحرارة، عند ضغط ثابت ، وذلك عند رسم خط أفقى، عند ضغط معين، وليكن عند 1 atm . ونقطة تقاطع هذا الخط مع المنحنى BE سوف تدلنا على نقطة الانصهار العادية (أو نقطة التجمد 0.0°C). والنقطة التي يقطع فيها خط 1 atm الأفقى، المنحنى BC. تمثل نقطة الغليان العادية (100°C) . وعلى إمتداد الخط الأفقى نحو اليمين بعد هذه النقطة ، يوجد بخار فقط.

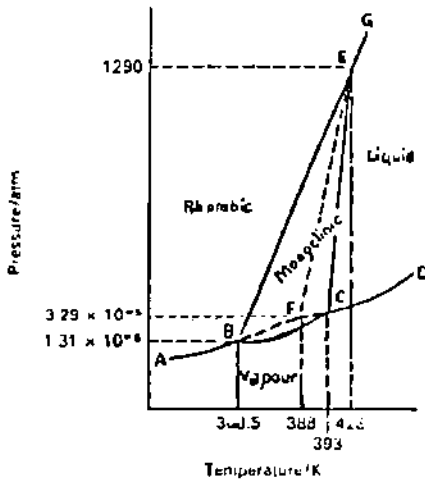
وكما سبق أن ذكرنا، فإن مخطط الأطوار يفيد فى تحديد الظروف التي توجد عندها الأطوار المختلفة فى حالة إتزان . ففي أى مساحة ، يوجد طور واحد فقط فبخار الماء يكون هو الطور الوحيد الثابت أسفل ABC . وفى هذه المنطقة يمكن تغيير الضغط، ودرجة الحرارة كل على حدة ، على مدى كامل دون تغيير الظروف الخاصة بطور واحد. وعلى طول أى خط يوجد طوران معاً فى حالة إتزان ، مثل إتزان ثلج بخار ماء على طول الخط AB . فإذا تغيرت درجة الحرارة ، فإن الضغط سوف يكيف نفسه تبعاً لذلك ، والعكس بالعكس. وبعبارة أخرى فإنه يوجد لهذا الإتزان متغير واحد مستقل (independent variable) وعند النقطة B يوجد ثلاثة أطوار مترزنة. وإذا تغير أى من درجة الحرارة ، أو الضغط ، سوف يختفى أحد الأطوار وبذلك لا يوجد لها أى متغير مستقل. ويقال حينئذ أن النظام له :

أ - درجتا طلاقة بالنسبة لمساحة . ب - درجة طلاقة واحدة بالنسبة لخط أو منحنى .

ج - عدد درجات الطلاقة بالنسبة لنقطة يتزن عندها ثلاثة أطوار، يساوى صفر.

مخطط الأطوار للكبريت : The Phase diagram for sulphur

يبدى كل من الكبريت الصلب ، والسائل حالة تعرف بالتأصل (allotropy) ، أى أن العنصر يمكنه أن يوجد فى أكثر من شكل واحد فى نفس الحالة الفيزيائية. وسوف ندرس فيما يلى التأصل بالنسبة للكبريت الصلب ، وإن ندرسه بالنسبة لسائل الكبريت .
ويوجد شكلان بلوريان للكبريت يعرفان بالكبريت المعينى (rhombic, or α -) ، والكبريت المنشورى (- monoclinic or β -) . ولكل شكل تأصلى (allotrope) مدى درجة الحرارة الذى يكون خلاله أكثر الشكلين ثباتاً . كما توجد درجة حرارة التحول (transition temperature) 368.5K حيث يكون الشكلان التأصليان متساويى الثبات .



شكل (٢) مخطط الأطوار للكبريت

كبريت منشورى $\xrightarrow{368.5\text{ K}}$ كبريت معينى
ثابت $> 368.5\text{ K}$ ، ثابت $< 368.5\text{ K}$

ويوضح الشكل (٢) مخطط الأطوار للكبريت ويمكن تفسيره على أساس مناقشاتنا السابقة. فالخطوط AB ، BC ، CD - تمثل على الترتيب منحنيات الضغط البخارى للكبريت المعينى، والمنشورى، وسائل الكبريت.

وبالمثل ، فإن الخطين CE ، BE - يمثلان تأثير الحرارة على درجة حرارة التحول بالنسبة لإتزان الشكلين التأصليين الصلبين، ونقطة انصهار الكبريت المنشورى ، على الترتيب. ويعنى اتجاه ميل هذين المنحنيين أن كثافة الكبريت المعينى أكبر منها

بالنسبة للمنشورى ، وأن كثافة الكبريت المنشورى أعلى منها بالنسبة لسائل الكبريت والنقطة B . هى النقطة الثلاثية للأطوار الثلاث معينى / منشورى / بخار.

وتمثل الخطوط المتقطعة اتزان بعد ثابتة (metastable equilibria) . فمثلا يمثل الخط BF الضغط البخارى للكبريت المعينى ، فوق درجة حرارة تحوله. وحيث أن معدل تحول أحد الأشكال التأصلية إلى آخر، عند نقطة تحوله، يكون بطيئاً جداً (إذ أن الحاجز العالى لطاقة التنشيط يقاوم تحولات الصلب) ، فإن تسخيننا سريعا الى حد ما للكبريت المعينى، سوف

يساعد على زيادة الضغط البخارى كما هو موضح بالخط BF ، حيث يسيل، وحينئذ يتبع الضغط البخارى المنحنى FCD . ويوضح الخط المتقطع EF تأثير الضغط على نقطة انصهار الكبريت المعينى بعد الثابت.

وكما يتضح من الشكل (٢) ، فإن الكبريت المنشورى ، محصور تماماً داخل المساحة BCE ، ويعنى ذلك أنه عند ضغوط أعلى من 1290 atm ، سوف يقدى تبريد الكبريت السائل عادة إلى تكوين كبريت معينى . ومن الجدير بالذكر أن عدد المكونات يساوى ١ بالرغم من وجود أربعة أطوار هى الكبريت المعينى ، والكبريت المنشورى ، والسائل ، وبخار الكبريت . ويمكن تلخيص مخطط اتزان الكبريت فيما يلى :

١ - أربعة مساحات ، كل منها يمثل طوراً واحداً - الكبريت المعينى، والمنشورى ، والسائل، وبخار الكبريت. وعند أى نقطة داخل المساحة يكون النظام ثنائى المتغير.

٢ - خمسة منحنيات : كل منها يمثل حالة إتزان بين طورين، وهى كالتالى :

أ - الخط AB - منحنى الضغط البخارى للكبريت المعينى، وينتهى عند النقطة B ،

التي تقابل درجة حرارة تحول الكبريت المعينى الى الكبريت المنشورى (96°C) .

ب - الخط BC - منحنى الضغط البخارى للكبريت المنشورى ، وينتهى عند النقطة C ،

التي تقابل نقطة انصهار الكبريت المنشورى (120°C) .

ج - الخط CD - منحنى الضغط البخارى للكبريت السائل ، ومن المفروض أن ينتهى عند النقطة الحرجة .

د - الخط BE - ويمثل تأثير الضغط الواقع على النظام، على درجة حرارة تحول

الكبريت المعينى الى منشورى .

هـ - الخط CE - ويمثل تأثير الضغط الواقع على النظام ، على درجة انصهار الكبريت المنشورى .

وأى نقطة على أى منحنى، تمثل نظاماً متزاناً من صنفين يفصلهما المنحنى، وبذلك فإن النظام يكون أحادى المتغير.

٣ - ثلاث نقاط B, C, E ، يتلاقى عند كل منها ثلاث منحنيات. وتمثل كل نقطة اتزاناً بين ثلاثة أطوار، وتعرف كل منها بالنقطة الثلاثية، ويكون النظام عند أى من هذه النقاط ، عديم المتغير.

أ - النقطة B - عندها يتساوى الضغط البخارى للكبريت المعينى، والمنشورى، ولذلك فإنها تمثل حالة اتزان بين الكبريت المعينى، والمنشورى، والبخارى .

ب - النقطة C - عندها يتساوى الضغط البخارى للكبريت المنشورى، والسائل، وبذلك، فإنها تمثل حالة اتزان بين الكبريت المنشورى، والسائل، والبخارى .

ج - النقطة E - وهى تمثل حالة اتزان بين الكبريت المعينى، والمنشورى، والسائل.

وهناك أيضا اتزان غير مستقر يوضحه المخطط بالشكل (٢) . فإذا سخن الكبريت المعينى بسرعة، فإن ضغطه البخارى سوف يزداد فجأة على طول الخط BF . وعند النقطة F ، يتساوى الضغط البخارى للكبريت المعينى، مع ضغط بخار السائل، فينصهر بون أن يتحول الى كبريت منشورى، وتعتبر النقطة F - ثلاثية بالنسبة للكبريت المعينى، والسائل، والبخارى.

ويمثل الخط EF تأثير الضغط على درجة انصهار الكبريت المعينى . إلا أنه عند أى نقطة على المنحنيات FC, BF, FE ، لا يكون النظام فى حالة اتزان مستقر. فإذا ثبتنا درجة الحرارة عند أى قيمة على الخط FC ، سوف يحدث اتزان مؤقت بين السائل، والبخار، وذلك لأنه بعد فترة وجيزة، سرف يغير النظام نفسه، متحولاً إلى طورين هما الكبريت المنشورى، والبخار، ويصبح النظام ممثلاً بالمنحنى BC .

ومن الجدير بالذكر أن قاعدة الأطوار لا تنطبق إلا على حالة اتزان مستقر.

قاعدة الأطوار Phase rule

لخص ويلارد جيبس (1876) Willard Gibbs سلوك الأطوار فى قاعدة تعرف بقاعدة الأطوار :

فإذا كانت F تمثل عدد درجات الطلاقة (degrees of freedom) ، أى عدد العوامل القابلة للتغير بصفة مستقلة مثل الضغط، ودرجة الحرارة ، وإذا كانت P تمثل عدد الأطوار الموجودة (Phases) ، فإن

$$F = 3 - P \quad (1)$$

وتنطبق هذه العلاقة بالنسبة لقاعدة الصنف على نظام أحادى المكونة (one-component system) أو مادة نقية.

تصبح القاعدة أكثر فائدة ، عندما توجد مواد عديدة مثل المحاليل عديدة المكونات

وبالنسبة لهذه الحالات فإن قاعدة الأطوار في صورتها العامة هي

$$F = 2 + C - P \quad (2)$$

حيث C - تمثل العدد الكلي للمواد المكونة (components) في النظام.

وإن أمثلتنا الخاصه بالماء النقي ، وثانى أكسيد الكربون ، والكبريت تتعلق بأنظمة أحادية المكونة ، حيث $C_i = 1$ وتنطبق عليها المعادلة (١).

وهناك علاقة أخرى بالنسبة للأجسام الصلبة عديدة الأوجه مثل المكعبات ، ثمانية الأوجه ، رباعية الأوجه وحتى تلك التي لها أكثر من نوع من الأوجه. فإذا كانت $F -$ هي العدد الكلي للأوجه على الجسم الصلب ، $V -$ هو عدد الرؤوس (vertices) ، $E -$ عدد الحروف (edges)، فإن

$$F = 2 + E + V \quad (3)$$

كما أوضح جيبس أن قاعدته تنطبق أيضا على محاليل فى حالة إتزان.

القابلية للهروب ، والفعالية Fugacity and activity

وجد عند تطبيق العلاقة ($\Delta G = nRT \ln p_2 / p_1$) على الغازات الحقيقية ، خصوصاً عند ضغوط عالية ، أن القيم الناتجة للتغير فى الطاقة الحرة لاتكون دقيقة . وتتخلص الصعوبة الناشئة فى أنه بالنسبة للسلوك غير المثالى للغازات ، لايمكن أن نحصل على قيمة دقيقة للمقدار V ، من العلاقة nRT / P . ولكن من الضرورى إستخدام دالة للضغط أكثر تعقيداً ، والحصول على قيم ΔG ، بتغير الضغط ، بالنسبة لمادة غير مثالية فإنه لا بد أن يكون الإعتماد الصحيح للحجم على الضغط معلوما لكل حالة قبل تكامل العلاقة

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dp$$

وحيث أن قيم الحجم قد تتغير من غاز لآخر، فإنه يجب حساب قيم

ΔG بإستخدام علاقة، تختلف فى شكلها وتعميمها عن الصورة $\Delta G = nRT \ln P_2/P_1$. وقد كان لويس هو أول من أوضح، كيف يمكن التعامل مع أنظمة غير مثالية، دون إستبعاد المعادلات البسيطة للطاقة الحرة، والمقترحة للغازات المثالية. وإجراء ذلك، فقد أدخل كمييتين ثيرموديناميكيتين جديدتين هما : القابلية للهروب (fugacity) والفعالية (activity) . ولتفهم هاتين الكمييتين نفترض لدينا نظام مكون من ماء سائل، وبخاره. وعند درجة حرارة

ثابتة سوف يوجد ضغط محدد من بخار الماء، فوق سطح السائل. وهذا البخار الذى أتى من طور السائل، يمثل قابلية تحول السائل الى طور البخار. وفى المقابل، فإن البخار يعيل إلى أن يهرب من الطور الغازى، عن طريق التكثف الى سائل. وعند تساوى هاتين القابليتين للهروب، فإن النظام سوف يصل الى حالة اتزان، أو بعبارة أخرى، يصبح الضغط البخارى ثابتاً، عند درجة حرارة ثابتة. وبناء على ذلك، يمكننا القول بأن حالة الاتزان هى تلك النقطة التى عندها تتساوى قابلية هروب مكونة فى جميع أجزاء النظام (فى هذا المثال من طور السائل، واليه).

وإن الفكرة، بأن كل مادة، فى حالة معينة، يكون لها قابلية للهروب من تلك الحالة، تعتبر عامة تماماً. وقد أوضح لويس أنه يمكن قياس تلك القابلية للهروب باستخدام كمية "f" تعرف بالقابلية للهروب (fugacity)، وأنها تنتمى إلى محتوى الطاقة الحرة للمادة، G لكل مول بالعلاقة:

$$G = RT \ln f + B \quad (4)$$

وطبيعة المادة.

وحيث أن القيم المطلقة للطاقة الحرة غير معلومة، فإنه لا يمكن حساب قيمة B. ومع ذلك، فإنه يمكننا أن نتفادى تلك الصعوبة، بأن ننسب جميع قياسات الطاقة الحرة لأى مادة، إلى حالة قياسية كمرجع، فإذا كانت G° - الطاقة الحرة، f° - القابلية للهروب عند تلك الحالة

$$G^\circ = RT \ln f^\circ + B \quad (5)$$

ويتحدد الفرق فى الطاقة الحرة (ΔG) لمادة بين أى حالتين تكون فيهما طاقتها الحرة هى G، وحالتها القياسية G، من العلاقة التالية

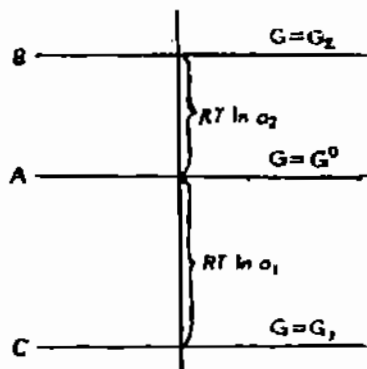
$$G - G^\circ = RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad (6)$$

وبناء على ذلك، فإن محتوى الطاقة الحرة لمادة فى أى حالة، بمعرفة الطاقة الحرة القياسية، يتحدد من العلاقة التالية:

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad (7)$$

وإذا عبرنا بالعلاقة $\frac{f}{f^\circ} = a$ ، فإن العلاقة (7) تصبح:

$$G = G^\circ + RT \ln a \quad (8)$$



شكل (٤)

وتعرف الكمية a بالفعالية .
ويمكن تفهم العلاقة بين الطاقة الحرة في أي حالة (G) ، والطاقة الحرة القياسية (G°) لها من الشكل (٤) . فإذا كان الخط الرأسى يمثل محور الطاقة الحرة ، وأن الخط الأفقى A يمثل الطاقة الحرة القياسية G° ، بينما يمثل الخط B الطاقة الحرة G_2 لها ، فإن العلاقة (8) تنص على أن الفرق بين الطاقتين الحررتين هو : $G_2 - G = RT \ln a_2$.

وبالمثل ، يكون الفرق بين الطاقة الحرة عند الوضع C (G_1) ، والطاقة الحرة القياسية عند A (G°) هو :

$$G_1 - G^\circ = RT \ln a_1$$

وإن الفرق في الطاقة الحرة عند الإنتقال من G_1 ذات الفعالية للمادة a_1 ، إلى الوضع G_2 ذات الفعالية للمادة a_2 هو

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad , \text{ or}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{for } n - \text{moles}) \quad (9)$$

وبذلك ، فإن العلاقة (9) تقترح أن الفعالية عبارة عن جزء متمم لضغط الغاز . وكما سوف نرى فيما بعد ، فإنها أيضا جزء متمم لتركيزات مكونات المحلول . وعند التعويض بفعاليات الغازات ، أو مكونات المحاليل عند الضغوط أو التراكيزات على الترتيب . سوف يمكن الحصول على حسابات دقيقة للطاقة الحرة . ويعزى السبب في الحصول على قيم دقيقة حينئذ ، إلى أن الفعاليات ، بخلاف التركيزات أو الضغوط ، تأخذ في حسابها ليس فقط العلاقات الاستيكمترية (التناسب الجزيئى) ، ولكن أيضا التجاذبات المتبادلة بين الجزيئات ، والتعاملات المتبادلة بين المذاب ، والمذيب في المحلول ، وكذلك عند التأين . وهذه التأثيرات التى تعقد السلوك المثالى تعتبر مسئوله عن الخلل الذى يحدث عند تطبيق المعادلات

الديناميكية الحرارية (والتي استنبطت بالنسبة للحالات المثالية) على أنظمة حقيقية .
 وحيث أن الحالة القياسية لغاز، قد أعتبرت بأنها تلك الحالة عند درجة الحرارة المعطاه، التي
 تصبح عندها قابلية الغاز للهروب مساوية للوحدة ، أى أن فعالية أى غاز سوف تصبح حينئذ

$$a = \frac{f}{f^\circ} = \frac{f}{1} = f \quad . \text{ أى أن } .$$

فإن العلاقة (8) سوف تصبح كما يلي :

وبالنسبة لأى غاز مثالى، تكون قابليته للهروب مساوية للوحدة، وحيث أنه من الممكن أن نجعل
 أى غاز حقيقى مشابها للمثالى ، وذلك بتخفيف ضغطه الى الصفر، فإنه من الممكن أن
 نكمل تعريف القابلية للهروب بصفه عامة كما يلي

$$f = P \quad \text{as} \quad P \rightarrow 0$$

$$\text{أو أن} \quad \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

ومادام الغاز مثاليا (أو كان المحلول مخففا تخفيفا لانهاثيا) $(c \rightarrow 0)$. فإن النسبة $f/P = 1$ ،
 ولكن مجرد أن يحيد الغاز عن المثالية (أو يزداد تركيز المحلول) ، فإن $f \neq P$ ، وتصبح
 النسبة f/P مقداراً آخر غير الوحدة. وتعرف تلك النسبة حينئذ بمعامل الفعاليه
 (activity coefficient) للغاز، ويمثلها الرمز γ ($a = P \gamma$) ، والتي تعطى مقياسا مباشرا
 لمدى حيود غاز حقيقى عن المثالية ، عند أى ضغط، ودرجة حراره معطيتين.
 وبالنسبة للمحاليل تكون $a = c \gamma$ ، حيث c - التركيز عند درجة الحرارة المعطاه . وأحيانا
 يرمز لمعامل الفعاليه " γ " بالرمز " f " .

أسئلة وتمارين

١- إرسم مخططا للعلاقة بين الضغط ، ودرجة الحرارة لاطوار النظام: ثلج - ماء - بخار
 ماء. وضح طبيعة كل طور الممثل فى الأجزاء المختلفه من المخطط ، واستخدم المخطط
 لتفسير مايلى :

(أ) معنى الحد الخاص بالنقطة الثلاثية ، والنقطة الحرجة.

(ب) عندما يضاف الثلج الى ماء فوق ميبرد ، فإن الماء يتجمد جزئيا ، ويقل الضغط

البخارى ، ودرجة حرارة النظام .

٢ - أ - أشرح ماذا تعنى بالتسامى - ماهى العوامل الضرورية لمادة لكي تتسامى عند الضغط الجوى .

ب - إشرح بالتفصيل الاتزانات التالية

(١) الاتزان بين سائل وبخاره . (٢) الاتزان بين طورى صلب وسائل لنفس المادة . (٣) الاتزان بين صلب وبخاره .

٣ - أ - أشرح مخطط الأطوار لثانى أكسيد الكربون.

ب - أشرح قاعدة الأطوار، وتطبيقاتها على الأنظمة المختلفة.

٤ - أ - وضح بالتفصيل، ماذا تعنى بقابلية الحزينات للهرب، والفعالية، ومعامل الفعالية.

ب - أبقى على حجم غرفة مقفله قدره 60 m^3 ، عند درجة حرارة ثابتة قدرها 20°C ، وإذا كان الضغط الجزئى لبخار الماء فى بادئ الأمر $= 2.33 \times 10^2 \text{ Nm}^{-2}$ ، وإذا أدخل وعاء به ماء الى الغرفة بعد ذلك - إحسب كتلة البخار الذى يتبخّر عند الوصول الى حالة الاتزان علماً بأن الضغط البخارى للماء عند $20^\circ\text{C} = 2.33 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-2}$ [930 g].

٥ - يمكن للكبريت أن يوجد على هيئة كبريت معينى، منشورى ، سائل، وبخار ، طبقاً لدرجة الحرارة، والضغط . إرسم مخطط العلاقة بين الضغط، ودرجة الحرارة ، لتوضيح ذلك، وأذكر أهمية المنحنيات فى المخطط.

الباب الحادى عشر

إتزانات الأطوار ، والدوبانية (الجزء - ١)

Phase equilibria and Soubility

المحلل عبارة عن خليط متجانس من مادتين، أو أكثر. وهو عبارة عن نظام ذى طور واحد. وإن مدى نوبانية مادة فى أخرى لتكوين محلول، يعتمد على طبيعة المواد المتضمنة فى عملية النوبان، وتتأثر النوبانية بالتغيرات فى درجة الحرارة، والضغط، بالرغم من أن المؤثر الأخير ذو أهمية بالنسبة لغازات فقط، وعند البحث عن النزعات نحو النوبان، فإننا سوف نعتمد بصفة أساسية على مناقشات ديناميكية حرارية، ولكن، قبل أن تياشر تلك التفسيرات، فإنه يجب أن نوضح بعض التعريفات الهامة.

وهناك عدد من أنواع المحاليل المختلفة، ولكننا سوف نحصر المناقشة فى أهم أربع

أنواع من المحاليل، وهى

١- غاز فى غاز ٢ - غاز فى سائل ٢ = سائل فى سائل ٤ - صلب فى سائل
والمكونه فى نوع معين لمحلول، والموجودة بكمية أكبر، تعرف بالمذيب (solvent) ، فى حين أن المكونه (أو المكونات) الأخرى الموجودة بكمية أقل، تعرف بالمذاب (solute). ومع ذلك، فإنه بالنسبة لمحلول صلب فى سائل يشار ، دائماً للسائل بأنه المذيب. وبالرغم من ذلك، هناك حالات أخرى شاذة عندما يكون الصلب موجوداً بكمية أعظم.

وهناك محاليل متجانسه حقيقيه من غازات أو سوائل فى أجسام صلبة مثل محلول الهيدروجين فى البالاديوم، والبنزين السائل فى اليود الصلب، وكلا المحلولين فى الحالة الصلبه. وكذلك محاليل صلب فى صلب، تامة الامتزاج ، أو محدودة الامتزاج، طبقاً لدرجة الحرارة، وطبيعة المواد المشتركة مثل نوبان كبريتات البوتاسيوم ، فى كبريتات الأمونيوم، وكبريتات النحاس، فى كبريتات الحديدوز، والشب البوتاسى فى الشب الأمونيومى. وهناك محاليل صلبة من أزواج من فلزات مثل الذهب، والبلاتين، والذهب ، والبالاديوم ؛ والفضة ، والبالاديوم ؛ والنحاس ، والنيكل ؛ وتنتج بلورات تلك المحاليل من محاليل أملاحها ، أو مصهور الفلزات .

وإذا كان المحلول لايزال يمكنه أن يذيب زيادة من مداب عند نفس درجة الحرارة،

فإنه يعرف بالمحلول غير المشبع (unsaturated). وعندما لا يمكنه أن يذيب زيادة من مذاب عند نفس درجة الحرارة، فإنه يعرف بالمحلول المشبع (saturated). ومن الممكن الحصول على محاليل فوق مشبعة أى محاليل تحتوى على زيادة من المذاب الذائب، أكثر مما يمكنه إذابته، عند درجة حرارة معينة. ويمكن أحيانا الحصول على مثل هذه المحاليل فوق المشبعة (supersaturated)، بتبريد محلول ساخن مركز لمادة صلبة ذائبة فى سائل، فى غياب آثار من مواد صلبة (أو حتى غبار)، حيث تصبح النويات التى تبدأ عليها حدوث عملية تبلر، غير موجودة. ولكن يمكن التأكد من أن محلولاً يكون مشبعاً، وليس فوق مشبع، يجب أن تكون هناك كمية فائضة من المذاب موجودة دون أن تنوب عند درجة حرارة معينة. وإن ظروفاً خطيرة، قد يتعرض لها الغواصون، ويعانون منها، وذلك عندما يخرجون بسرعة كبيرة من أعماق بعيدة إلى سطح الماء، مما يتسبب عنه وجود محلول فوق مشبع من النيتروجين فى تيار الدم.

ولكى يمكن إعطاء تعريف النويانية معنى دقيق، يجب أن نحدد كمية كل من المذاب، والمذيب، الموجودين فى محلول مشبع. وهناك طرق عديدة للتعبير عن تلك التركيزات. والتي قد تستعمل أيضاً فى تحديد تركيزات محاليل غير مشبعة، والتعريفات الثلاث الأعم أهمية هى:

أ- باستخدام تعبير مول . لتر^{-١} (c mol . l⁻¹ أى المولارية molarity). وهى

وحدة التركيز، الأكثر شيوعاً، وتستخدم فى التحليل الحجمى؛ وتشير الى عدد

مولات المذاب فى كمية من المذيب لتكون "لترأ" (أو ديسيمتر^٣) من "المحلول".

ب - باستخدام تعبير مول كجم^{-١} (mol kg⁻¹ أى للمولالية molality). وهى

تعبير عن عدد مولات المذاب فى ١ كجم^١ (1000 g) من "المذيب". ويلاحظ أن

هذا التعريف يشير الى 1 kg من المذيب، وليس ١ كجم من المحلول النهائى

(يذاب مثلاً 98.08 g، 1 mol من حمض H₂SO₄ فى 1000 g من الماء

للحصول على محلول مولالى. وليس لحجم المحلول النهائى أهمية. ولا تختلف

المولالية باختلاف درجة الحرارة.

ج - باستخدام تعبير الكسر المولى mole fraction. ويخلاف الوجدتين السابقتين،

فإن وحدة التركيز هذه ليس لها أبعاد.

وإذا فرضنا أن n_A مول من مذاب A، وأن n_B مول من مذاب B قد أذيب فى n_c

مول من مذيب، فإن الكسر المولى لكل من هذه المكونات الثلاث، يعبر عنه كما يلي :

$$\frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} = A \quad \text{الكسر المولى للمكونة}$$

$$\frac{n_B}{n_A + n_B + n_C} = B \quad \text{الكسر المولى للمكونة}$$

$$\frac{n_C}{n_A + n_B + n_C} = C \quad \text{الكسر المولى للمكونة}$$

ويلاحظ أن مجموع الكسور المولية للمكونات يساوى الوحدة . وأحياناً، يعبر عن التركيزات عن طريق الوزن وذلك من معرفة النسبة المئوية (أو الكسر) من المادة المذابة بالوزن، أو كتلة المادة المذابة لكل كتلة محددة من إحدى المكونات، أو كتلة المادة المذابة لكل كتلة كلية من المحلول، أو عن طريق الحجم، وذلك من معرفة النسبة المئوية (أو الكسر) من المادة المذابة بالحجم، أو كتلة المادة المذابة لكل حجم معطى من المحلول . ومع ذلك، فإنه لمعظم الأغراض، يفضل التعبير، بمعرفة أعداد الجزيئات (المولات)، بدلا من التعبير عن كتلة المذاب.

ومن الجدير بالذكر أن هناك نوعين من المحاليل الحقيقية :

i - محاليل غير الكتروليتية، يكون فيها المذاب، والمذيب، فى صورة جزيئية غير مشحونة، وليس لها قابلية للتفكك الى أيونات مشحونة، وسوف نناقش القواعد العامة لهذا النوع من المحاليل فى البابين ١١، ١٢.

ii - محاليل الكتروليتية، وفيها يتفكك المذاب بدرجات معينة، الى أيونات، مما يؤدي الى زيادة عدد الجسيمات المذابة . ويتغير سلوك المحلول عن القواعد الخاصة بالمحاليل غير الالكتروليتية، مما يتطلب تطوير تلك القواعد لكي تتفق مع سلوك هذا النوع من المحاليل.

١- محاليل غازات فى غازات Gases in gases :

يكون لى عدد من غازات نوبانية غير محدودة، لكل منها فى الآخر، بشرط الأتفاعل كيميائيا مع بعضها البعض، ويقال إنها تامة النويان بجميع النسب. والخواص الفيزيائية لمحاليلها، يمكن جمعها (additive) بشرط ألا يكون الضغط الكلي كبيرا جدا. وعند هذه الظروف، فإن الذى يحكم الضغوط الجزئية، والضغوط الكلية هو قانون دالتون.

وقد سبق أن رأينا أن المعيار الضروري لكي يحدث تحول، هو أنه لابد أن يكون هناك نقص في الطاقة الحرة. وأن التغير في الطاقة الحرة يرتبط بالتغيرات في الانتالبي، والإنتروبي بالعلاقة $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

(وقد حذفنا الملاحقة التي تميز الحالة القياسية ، نظرا لأننا لانرغب في أن نكون مقيدين بتلك الحالات حالياً).

ولنعتبر حدوث امتزاج بين غازات مثالية ، حيث أنه من التعريف، لاتوجد قوى تجاذب بين الجزيئات . فإن $\Delta H = 0$ وأن التغير في الإنتروبي ΔS ، يجب أن يكون موجياً ، لكي تصبح ΔG سالبة. ومن الواضح عند مزج تلك الغازات المثالية ، أنه سوف يكون مصحوباً بزيادة في الإنتروبي إذ أنه من الأمور البديهية أن تكون الحالة الممتزجة أكثر عدم إنتظام من الحالة غير الممتزجة . وبالنسبة للغازات الحقيقية تكون ΔH ، قريبة جداً من الصفر. وبذلك ، يمكننا القول بأنه سوف تحدث زيادة في الإنتروبي عندما تمتزج الغازات الحقيقية ، وتكون $\Delta G = - T\Delta S$ حيث تكون ΔG سالبة عندما تكون ΔS موجبة.

مثال (٩) ، وعاء مقسم إلى قسمين ، يحتوى الأول على 3 moles من H_2 ، والثانى على 1 mole من N_2 ، ودرجة الحرارة $25^\circ C$ ، وكان الضغط في كل قسم يساوى 1 atm . إحسب التغير في الطاقة الحرة عند ازالة الحاجز الفاصل ومزج الغازين.

(جـ) : التغير في الطاقة الحرة عند الخلط هو ΔG_{mix} ، وتعتبر أن معامل الفعالية

$$\gamma = 1 , \quad x = \text{الكسر المولى لكل غاز في الخليط}$$

$$\Delta G_{mix} = n_1 RT \ln x_1 \gamma_1 + n_2 RT \ln x_2 \gamma_2$$

$$\Delta G_{mix} = 3 \text{ moles} \times 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298^\circ \text{K} \times 2.303 \lg \frac{3}{4} +$$

$$1 \text{ mole} \times 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298^\circ \times 2.303 \lg \frac{1}{4}$$

$$= - 5.57 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{mix} = - R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

وحيث أن إشارة (Inx) سالبة ، فإن إنتروبي المزج سوف يكون كمية موجبة. ويتفق ذلك مع مفهوم عملية المزج، بأنها عملية ينتج عنها عشوائية الجزيئات، وعدم إنتظامها. أى أنها تؤدي الى زيادة في الإنتروبي، والتي تعتبر بالتالى دلالة على التغير التلقائى. ومن الواضح

أن قيمة إنتروبي المزج في هذا المثال تساوى $18.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

وبذلك تعتبر الزيادة في الانتروبي هي القوة الدافعة الكلية لإحداث عملية المزج. وبالرغم من حقيقة أن ΔG ، تقل عندما يسمح للغازات الحقيقيه بالإمتزاج، إلا أنه يجب أن يؤخذ بعين الإعتبار أن ΔG تعتمد إعتداداً أكثر تعقيداً، على الضغط ، ودرجة الحرارة، والتركيز. وسوف يوجد إنتالبي لعملية المزج.

٢ - محاليل غازات في سوائل Solutions of gases in liquids

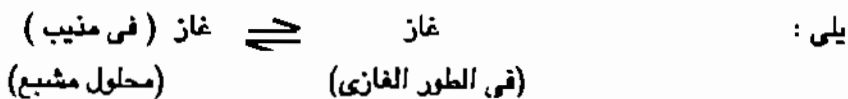
تتأثر نوبانية غاز في سائل بطبيعة كل من الغاز، والسائل، كما أنها تعتمد أيضاً على درجة الحرارة، والضغط، فمثلاً ينوب الميثان الى مدى طفيف في الماء، ولكنه ينوب بقدر ملموس في هيدروكربون سائل يتشابه معه كيميائياً إلى حد ما. كما أن الأمونيا، وكلوريد الهيدروجين شديدا النوبان في الماء، وذلك لأن الأول يمكنه أساساً أن يكون روابط هيدروجينية مع الماء، وأن الثاني يقوم بتفاعل كيميائي ليكون أيونات معاهة. وهناك تآرجح بالنسبة لغازات غير قطبية مثل الميثان، الأكسجين، والنيتروجين، من حيث تعاملها الى حد ملموس مع مذيبات عالية القطبية مثل الماء، وبذلك، فإن نوبانيتها منخفضة.

ولا يمكن إعتبار التشابه الكيميائي مبدأ مسلماً به للحكم على نوبانية الغازات في السوائل. فبالرغم من إختلاف الخواص الكيميائيةه للاسيتلين، إختلافاً تاماً عن خواص الماء، إلا أنه ينوب في الماء لدرجة كبيرة، عند درجة 273 K ، بالمقارنة بالاكسجين. وهناك طرق عديدة للتعبير عن نوبانية غاز في سائل. وتتعلق إحدى هذه الطرق بتعبير معامل الإمتصاص (absorption coefficient)، والذي يعرف بأنه حجم الغاز محولاً الى (273 K) s.t.p. وضغط (1 atm) الذي ينوب في وحدة الحجم من المذيب، عند درجة الحرارة، والضغط المعينين.

(i) تأثير درجة الحرارة على ذوبانية الغازات في السوائل ،

تبدي معظم الغازات تناقصاً في نوبانيتها في الماء ، كلما ازدادت درجة الحرارة. ويكون ذلك صحيحاً مهما كان نوع المذيب المستعمل.

وبالنسبة لغاز في تلامس مع محلوله المشبع عند درجة حرارة محددة، يعبر عن الاتزان كما

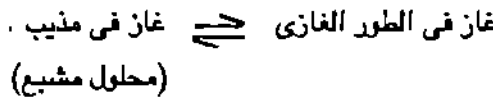


وسوف يزاح الاتزان نحو اليمين عند زيادة درجة الحرارة، أى يصبح الغاز أقل قابلية للذوبان، بشرط أن يكون التغير ماصا للحرارة فى ذلك الاتجاه. ويعتبر ذلك نتيجة مباشرة لمبدأ لوشاتلييه. وبذلك يكون التغير طاردا للحرارة فى الاتجاه المضاد. وتبعاً لذلك، فإن حرارة يجب أن تنبعث عندما يذوب غاز فى مذيب لكى ينتج محلولاً مشبعاً، أى أن جزيئات الغاز تكون مستنوية (solvated)، وتنطلق طاقة الاستنواب فى العملية.

وهناك أمثلة قليلة معروفة، حيث تزداد الذوبانية مع زيادة درجة الحرارة، مثل ذوبانية الغازات النبيلة فى المذيبات الهيدروكربونية، وبصفة خاصة فى مدى درجات الحرارة 288-303K. وفى مثل هذه الحالات، يجب أن تكون عملية تكوين محلول مشبع، ماصة للحرارة.

(ii) تأثير الضغط على ذوبانية غاز فى سائل،

عند درجة حرارة ثابتة، ينشأ الاتزان التالي بين محلول غاز مشبع، والغاز الموجود فوقه فى الطور الغازى :



وتفترض أن الضغط قد أزيد على هذا النظام. ومن البديهي أن زيادة الضغط سوف يكون لها تأثير بسيط على حجم المحلول المشبع، ولكن سوف يكون له تأثير يمكن إدراكه على الغاز الملامس لطور السائل.

وينص مبدأ لوشاتلييه على أن تأثير زيادة الضغط سوف يزيح الاتزان فى الاتجاه الذى يؤدي الى إنقاص ذلك الضغط. ويمكن أن ينقص الضغط بزيادة كمية الغاز الذائب. أى أن الغاز يصبح أكثر قابلية للذوبان فى مذيب معين إذا أزيد الضغط الواقع عليه.

ويمكن التعبير عن حالة الاتزان بين غاز، ومحلوله المشبع، عن طريق ثابت اتزان كما يلي

$$K = \frac{\left[\text{تركيز الغاز فى الطور الغازى} \right]_{\text{اتزان}}}{\left[\text{تركيز الغاز فى الطور المشبع} \right]_{\text{اتزان}}}$$

ويمكن التعبير عن تركيز الغاز فى الطور الغازى بمعرفة ضغطه، بينما يعبر عن تركيز الغاز فى المحلول عن طريق الكتلة فى وحدة الحجم، أو بالمول لكل وحدة حجم - الخ. وإذا كانت m هى كتلة الغاز المذاب فى وحدة الحجم من مذيب لمحلول مشبع، P - هو ضغط الغاز،

فإن

$$m = P \cdot K$$

ومن الواضح أن K تعتمد على نوع الغاز، والمذيب، والوحدات المختارة للتعبير عن التركيز. وتعرف هذه العلاقة بقانون هنرى (أول من أعلنها). كما تتغير قيمة K بتغير درجة الحرارة. وينص قانون هنرى على مايلي :

"كتلة الغاز الذائب في حجم معلوم من مذيب، عند درجة حرارة معينة تتناسب طردياً مع ضغط الغاز الموجود في حالة اتزان مع طور السائل".

وإن الغازات ضعيفة النوبانية، تطيع قانون هنرى إلى حد كبير، بشرط ألا يكون الضغط عالياً جداً، وألا تكون درجة الحرارة منخفضة جداً (أى تكون عند الظروف التي تدعم حيوداً بسيطاً فقط عن سلوك الغاز المثالي).

كما أن الغازات التي تحدث تعاملات متبادلاً بقوة مع المذيب أو التي تتأين لتنتج أنواعاً جديدة في المحلول، مثل الأمونيا، وكلوريد الهيدروجين في الماء، لا تطيع قانون هنرى. وليس ذلك مستغرباً، لأن التعاملات المتبادلة القوية، مع مذيب لتكوين أنواع جديدة، إنما يعنى ذلك أن للغاز نوبانية عالية في ذلك المذيب المعين. فعند ذوبان الأمونيا في الماء، فإن جزءاً من الغاز المذاب يتفاعل لتكوين هيدروكسيد الأمونيوم، والذي يتفكك بدوره جزئياً إلى $NH_4^+ + OH^-$.

والغازات التي تطيع قانون هنرى إلى حد كبير وهي في الحالة النقية، سوف تستمر في طاعته عندما تكون في خليط غازي. أى أن وجود غاز معين، لا يؤثر كثيراً على نوبانيات غازات أخرى. وتصلح معادلة قانون هنرى لكل غاز على حدة ($x = P/K$) حيث x - تركيز الغاز (بالكسر المولي)، P - الضغط الجزئي لذلك الغاز. ويمكن القول بأن نوبانية كل غاز من خليط لعدة غازات، تتناسب طردياً مع الضغط الجزئي للغاز في الخليط. ومن الطبيعي أن تختلف قيمة K من غاز لآخر.

كما أن قيمة K تقل لمعظم الغازات بارتفاع درجات الحرارة، ويستفاد من ذلك في التخلص من أنواع كثيرة من الغازات المذابة في سوائل بالغلجان.

أما الغازات التي تزداد نوبانيتها بارتفاع درجة الحرارة، فلإمكان إزالتها من المحلول بالتسخين. وفي الحقيقة يصبح محلول كلوريد الهيدروجين المخفف في الماء أكثر تركيزاً بالغلجان (حيث يصل إلى 20% HCl).

مثال (٢) . باستخدام قانون هنري ، إحسب ذوبانية الأكسجين في الماء عند

25°C ، وضغط جزئي 190 mmHg علماً بأن $K = 3.3 \times 10^7\text{ mmHg}$.

حـ - نحسب عدد مولات O_2 الذائبة في 1000 g من الماء، ونظراً لأن كمية الغاز

الذائبة قليلة جداً، فإنه يمكن تقريب الكسر المولي كما يلي :

$$X_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \text{تقريباً} \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{O}_2}$$

$$n_{\text{O}_2} = 190\text{ mmHg} \times \frac{1000\text{ g}}{18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 3.30 \times 10^7\text{ mmHg}}$$

$$= 3.2 \times 10^{-4}\text{ mol}$$

وحيث أن $3.2 \times 10^{-4}\text{ mol}$ من الأكسجين ، تنوب في 1.0 kg من الماء، فإن تركيز

الأكسجين هو $3.2 \times 10^{-4}\text{ mol kg}^{-1}$ ، أو تقريباً $3.2 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$.

وتعتبر معرفة ثوابت قانون هنري بالنسبة للدهون، والسوائل، ذات أهمية لمناقشة

عمليات التنفس، خصوصاً عندما تكون الضغوط الجزئية للأكسجين، ذات قيم شاذة في حالات الغطس، وتسلق الجبال.

مثال (٣) . خليط من O_2 ، N_2 يشكلان على الترتيب 80% ، 20% بالحجم

من كل غاز. رج الخليط مع الماء عند 273 K وضغط 1 atm . إحسب الحجم النسبي

لكل غاز ذائب ، علماً بأن معامل الإمتصاص للنتروجين ، والأكسجين هما على الترتيب .

0.024 ، 0.094

حـ - حيث أن ضغط النتروجين هو 0.8 atm ، وضغط O_2 هو 0.2 atm طبقاً

لقانون دالتون للضغوط الجزئية ، فإن النسبة بين حجمي الغازين هي :

$$\text{تقريباً} \frac{1}{2} = \frac{0.2 \times 0.049}{0.8 \times 0.024} = \frac{\text{حجم غاز الأكسجين}}{\text{حجم غاز النتروجين}}$$

أي أن الأكسجين يشكل 33.3% من الغاز المذاب، والباقي 66.7% هو النتروجين .

٢- مغاليط سوائل في سوائل Liquids in liquids .

مثل الغازات ، يوجد كثير من أزواج سوائل تامة الامتزاج بجميع النسب (وسوف نحصر مناقشتنا إلى الأزواج من السوائل منعا من التعقيد). ومع ذلك ، فإنه بالنسبة لخليط سائل/ سائل ، لايمكننا أن نهمل قوى التعامل المتبادل بين الجزيئات (وقد سبق إهمالها عند التعامل مع الغازات)، نظراً لأن وجود مثل هذه القوى، يعتبر مسئولاً عن وجود الحالة السائلة. وفي الحقيقة، فإنه هو الفرق في طبيعة القوى بين الجزيئية في حالة الماء (رابطة هيدروجينية) ، وفي حالة رابع كلوريد الكربون (ترابط فان درفال) - المسئول عن أن مثل هذا الزوج من السوائل عديم الإمتزاج.

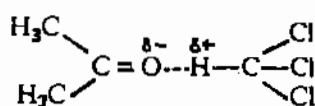
وسوف نتناقش بالتفصيل محاليل سوائل في سوائل عن طريق ضغوطها البخارية في الباب (١٢)، وبذلك نحدد نفسنا في هذا الباب إلى بعض الملاحظات العامة.

(i) أزواج السوائل تامة الامتزاج بجميع النسب

Completely miscible liquids in all proportions

هناك أزواج من سوائل مثل : بنزين/ طولوين، كلورفورم / حمض خليك، ثاني كبريتيد الكربون/ أسيتون - تكون تامة الامتزاج بجميع النسب. وقد تم إختيار هذه الأنظمة الثلاثة نظراً لأن قيم إنتالبي مزجها (ΔH_{mix}) على الترتيب هي الصفر أو (تقريباً كذلك)، وسالب، وموجب ، وعند مناقشة هذه الأنظمة الثلاثة ، سوف نشير بالرمزين A ، B إلى جزيئات كل مكونة في الخليط السائل.

في حالة خليط بنزين/ طولوين تكون التجاذبات المتبادلة بين الجزيئات A --- A ، A --- B ، B --- B متساوية في المقدار . ونتيجة لذلك، فإن الطاقة المتحررة في تكوين روابط بين جزيئيه، بين جزيئات A ، B تعادل بالكاد الطاقة اللازمة لكسر الروابط بين الجزيئيه بين جزيئات A ، A وكذلك بين جزيئات B ، B . وبذلك، فإن إنتالبي الخلط يكون قريباً جداً من الصفر. كما أن أزواج سوائل مثل البنزين.



شكل (١)

والطولوين تمتزج مع بعضها نظراً لحدوث زيادة في عدم الإنتظام (الانتروبي) عندما يقوم بتلك العملية.

وتنطلق حرارة عندما يمتزج الكلوروفورم مع الأسيتون ، أى أن ΔH_{mix} تكون سالبة الإشارة. وفى هذا المثال ، تتكون رابطة هيدروجينية بين المكونتين. وعادة ، يوجد الترابط الهيدروجينى ، عندما يرتبط الهيدروجين مع ذرات شديده السالبية الكهربية ، مثل O ، F ، أو N . ولكن ، تكون الرابطة C - H فى الكلوروفورم مستقطبة إستقطاباً شاملاً ، نتيجة لوجود ثلاث ذرات كلور ، التى تمارس تأثيراً حثياً " -1" (fractional +ve inductive effect) ، ويكون الكسر من الشحنة الموجبة (charge) الساكنة على ذرة الهيدروجين ، كبيراً لدرجة تكفى لحدوث الترابط الهيدروجينى مع ذرة أكسجين الأسيتون (شكل ١).

وهناك غالباً زيادة فى الإنتروپى ، عندما تمتزج السوائل ، وذلك فى النظام الكيمايى نفسه ، وليس من الضرورى فى الوسط المحيط ، وبذلك فإن ΔG ، التى تحسب من العلاقة $(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$ سوف تكون سالبة الإشارة (وتكون إشارتا ΔH ، ΔS ملائمتين) . وبالنسبة لأزواج السوائل التى تعطى قيم إنتالپى المزج ، سالبة الإشارة ، تكون تجاذبات A --- B ، أكبر من متوسط تجاذب A --- A ، B --- B .

وعندما يتكون محلول من خلط ثانى كبريتيد الكربون ، والاسيتون ، سوف تمتص حرارة من الوسط المحيط. ويعنى ذلك أن التجاذبات A --- B ، تكون أضعف من متوسط التجاذبات A --- A ، و B --- B .

وفى الحقيقة يعنى إنتالپى المزج غير الملائم ، أن مثل هذا الزوج من السوائل (وغيرها التى تسلك بطريقة مماثلة) تقاوم الى حد ما تكون محلول حقيقى . وتعنى الحقيقة بأنها تقوم بذلك الدور ، أن الحد غير الملائم من الإنتالپى يكون أكبر مما يمكن التغلب عليه بواسطة إنتروپى المزج.

(ii) أزواج سوائل لا تمتزج مع بعضها ولكنها محدودة الإمتزاج .

عندما تكون طبيعة الترابط بين الجزئى الموجود بين سائلين ، مختلفاً فى خاصيته لدرجة كافية ، يصبح السائلان عديمى الإمتزاج ، وكمثال لهذا الزوج من السوائل نذكر الماء ، ورابع كلوريد الكربون والماء عبارة عن مركب قطبى إلى حد كبير مترابط هيدروجينياً ، فى حين يكون رابع كلوريد الكربون سائلاً غير قطبى ، والترابط بين الجزئى فيه من نوع قوى فان درفال . وحيث أن السائلين مختلفان تماماً فى خاصيتهما ، فمن الواضح أنهما عديما الإمتزاج

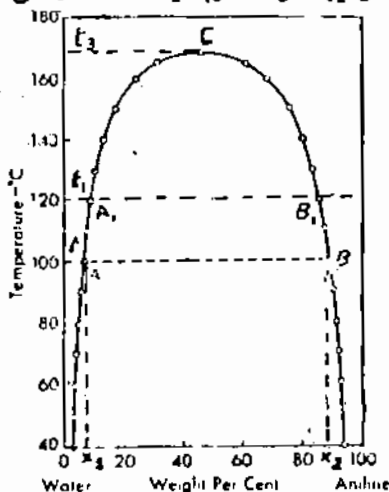
وتبدى بعض الأنواع المعينة من السوائل درجة محدودة من الذوبانية فى بعضها البعض .
والمثال النموذجى هو الاثير العادى، والماء. فإذا أضيف الإثير تدريجياً إلى الماء، فإنه ينوب
الى حد بسيط مكونا محلولاً مشبعاً من الإثير فى الماء (بنسبة %7 إثير). ومن ناحية أخرى،
إذا أضيف الماء الى الإثير، فإن حد الذوبانية يصل الى %3. وإذا تعدينا هذين الحدين،
بإضافة زيادة من الإثير الى الماء، أو زيادة من الماء الى الإثير، سوف نحصل على طبقتين،
العليا عبارة عن محلول مشبع من الماء فى الإثير، والسفلى عبارة عن محلول مشبع من الإثير
فى الماء . وتعتمد ذوبانية كل سائل فى الآخر على درجة الحرارة.

وهناك أزواج أخرى من سوائل تسلك بطريقة مماثلة لسلوك نظام إثير/ ماء، فى مدى
من درجات الحرارة، ولكنها تبدى إمتزاجاً تاماً أعلى من درجة حرارة معينة، أو أدنى منها.
فمثلاً، يصبح الهكسان، والماء تامى الإمتزاج بجميع النسب عند درجات حرارة أعلى من
333 K ، بينما يكون ثلاثى إيثيل أمين، والماء، تامى الإمتزاج فقط عند درجات حرارة أدنى
من 292K .

(ii - 1) أزواج سوائل محدودة الإمتزاج ذات درجة حرارة محلول
قصوى :

Partially miscible liquid pairs with maximum solution temperature

ومن أمثلتها النظام فينول / ماء، ونظام أنيلين/ ماء . وفيها تزداد ذوبانية كل سائل فى



شكل (٢) الذوبانية المتبادلة بين الماء ،

والانيلين عند درجات حرارة مختلفة

الآخر، بارتفاع درجة الحرارة، كما يوضحه الشكل (٢).
فإذا أضفنا كمية صغيرة من الأنيلين الى الماء عند
درجة حرارة معينة، ولتكن "١" مع رج الخليط، ثم
نتركه ليسكن، سوف نحصل على طبقة واحدة من
السائل، حيث تنوب كمية الأنيلين فى الماء بالكامل،
لتعطي محلولاً متجانساً . وإذا أستمرينا فى
إضافة كميات صغيرة من الأنيلين عند نفس درجة
الحرارة مع التقليب ، سوف نصل الى وضع (بعد
ترك المحلول ليسكن) تتكون فيه طبقتان سائلتان
الطبقة السفلى B ، عبارة عن محلول مشبع غنى
بالانيلين به كمية محدودة من الماء وتركيبه x_2 ،

والطبقة العليا، A عبارة عن محلول غنى بالماء، به كمية محدودة من الأنيلين، وتركيبه x_1 عند $t^\circ C$ ثابتة.

وتنشأ حالة اتزان بين الطبقتين، ويبقى تركيب كل منهما ثابتا، مادامت الطبقتان موجودتين. وسوف تعطى جميع المخاليط، فى المسافة من A, B طبقتين أحدهما تركيبها x_2 ، والأخرى تركيبها x_1 . ويؤدى استمرار إضافة الأنيلين الى النظام الى نقص حجم الطبقة الغنية بالماء حتى

نحصل على وسط وحيد من الماء فى الأنيلين. وتحدث ظاهره مماثله عند إضافة كميات صغيرة بالتدرج من الماء إلى الأنيلين، حيث تظهر طبقتان منفصلتان بدما من النقطة B وبالمثل سوف يؤدي توالى استمرار إضافة كميات صغيرة من الماء إلى الأنيلين، الى تغيير الحجمين النسبيين للطبقتين، وليس تركيب أى منهما، حتى نحصل على محلول متجانس من الماء فى الأنيلين.

وإذا أجريت التجربة عند درجة حرارة أعلى ولتكن t_1 ، يستمر هذا السلوك، مع زيادة فى النوبانية المتبادلة للسائلين، ونحصل على حدود مختلفة للنوبانية هما A_1 ، B_1 بحيث يقترب تركيباً الطبقتين من بعضهما بزيادة درجة الحرارة. وعند درجة حرارة $t_3 = 168^\circ C$ ، سوف يصبح تركيباً الطبقتين متماثلتين. وعند درجات حرارة أعلى منها يصبح السائلان تامى الامتزاج، حيث يذوب الأنيلين، والماء فى بعضهما بجميع النسب، وتتكون طبقة وحيدة من السائل عند المزج. وفى المساحة التى تقع بين الماء النقى، والسائل A، يوجد طبقة واحدة لمحلول من الأنيلين فى الماء، بينما تعطى تلك المساحة الواقعة بين B، والأنيلين النقى، محلولاً ذا طبقة واحدة من الماء فى الأنيلين.

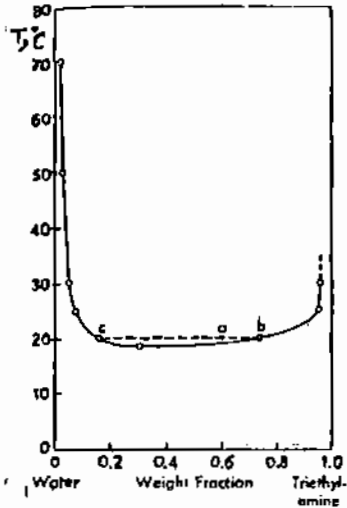
وحيث أن هذه المناقشة تصلح أيضا عن درجات حرارة أخرى، فإن المساحة على هيئة قبة (dome shaped)، تمثل مدى وجود طورين لمحلولين سائلين، أما المساحة الموجودة خارجها فتمثل طبقة واحدة فقط.

وتعرف درجة الحرارة t_3 (النقطة c) التى تصبح عندها النوبانية المتبادلة تامة، بدرجة حرارة المحلول الحرجة.

(ii ب) أزواج سوائل محدودة الامتزاج ذات درجة حراره محلول

صغرى.

Partially miscible liquid pairs with minimum solution temperature .



ومن أمثلتها نظام ثلاثى إيثيل أمين/ماء (الشكل ٣). ويكون السائلان تامى الامتزاج عند درجة حرارة 18.5°C ، وأدنى منها. ولكنهما يصبحان محدودى الامتزاج فوق تلك الدرجة.

وعند 30°C مثلاً، يكون المحلول 5.6% ثلاثى إيثيل أمين فى الماء، متنزاً مع محلول 4:0% ماء، فى ثلاثى إيثيل أمين.

وتعرف درجة الحرارة التى يصبح عندها السائلان تامى الامتزاج، بدرجة حرارة النهاية

الصغرى للمحلول، حيث أن المنحنى الذى يحيط شكل (٣) الذويانية المتبادلة بين ثلاثى إيثيل بمساحة الذوبان المحدود، يشتمل على نهاية صغرى. أمين، والماء، عند درجات حرارة مختلفة .

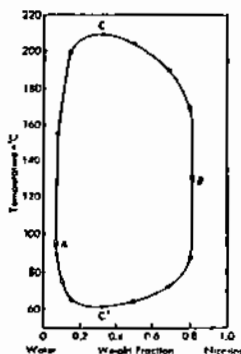
ومن الجدير بالذكر أنه يمكن الاستدلال من منحنى الذويانية المتبادلة (الشكلان ٣.٢) على النسب الوزنية للطبقتين المتزنيتين عند أى درجة حرارة. ولنفرض نظاما يتكون من 60 g ثلاثى إيثيل أمين، 40 ماء ، فى حالة اتزان عند 20°C وحينئذ تكون النسبة المئوية الوزنية للأمين فى 60% ونرى من الشكل (٣) أن النقطة a ، تمثل التركيب الكلى، والتى توضح أن هذا النظام يتكون من محلولين متزنين تركيبهما b ، c . ونجد أن :

$$\frac{\text{المسافة } ca}{\text{المسافة } ab} = \frac{\text{كتلة طبقة الأمين}}{\text{كتلة طبقة الماء}}$$

$$3.42 = \frac{60-15.5}{73-6} =$$

(ii - ج) أزواج سوائل محدودة الامتزاج ذات درجتى حرارة محلول عظمى،

وأخرى صغرى .



يظهر بالنسبة لنظام نيكوتين/ماء (الشكل ٤)

منحنى مقفل، يتميز بدرجتى حرارة حرجتین . الأولى عليا (c) ، أو نهاية عظمى s ، تقابل 208°C ، والأخرى سفلى (c') أو نهاية صغرى تقابل 60.8°C . والتركيبان المرادفان للنقطتين c ، c' يشتمل كل منهما على 34% نيكوتين.

والمساحة المحاطة بالمنحنى المقفل تشتمل فقط

على سوائل محدودة الإمتزاج، بينما يوجد خارجها (شكل ٤) النوبانية المتبادلة بين النيكوتين، ومحاليل تامة الامتزاج.

وعند $94 - 95^{\circ}\text{C}$ تكون نوبانية النيكوتين فى الماء أقل مايمكن (النقطة A) ، فى حين تكون نوبانية الماء أقل مايمكن فى النيكوتين عند $129 - 130^{\circ}\text{C}$ (النقطة B).

كما وجد أنه عند تأثير ضغط خارجى على هذا النظام، تقترب درجتا حرارة المحلول العليا، والسفلى من بعضهما، حتى نصل أخيراً إلى الضغط الذى يصبح عنده السائلان تامى الامتزاج.

(ii - د) أزواج سوائل محدودة الامتزاج ليس لها درجة حرارة محلول حرجة .

لا يشتمل هذا النوع الأخير مثل نظام إيثيل اثير/ ماء على درجة حرارة محلول حرجة عظمى، أو أخرى صغرى. وحينئذ يكون السائلان محدودي الامتزاج كل منهما فى الآخر، عند درجات الحرارة التى يوجد فيها المحلول فقط ، أو يمكن أن يغلى أحدهما، أو كلاهما قبل الوصول الى الدرجة العظمى كما أنه قد يتجمد إحداهما أو كلاهما قبل الوصول الى الدرجة الصغرى.

٤ - محاليل مواد صلبة فى سوائل Solutions of solids in liquids

إن مدى الأنواع المختلفة من المحاليل التى تتكون من مذاب صلب، ومذيب سائل - عرض جداً. فعند إحدى النهايتين ، يكون لدينا محاليل مذاب غير قطبى، فى مذيب غير قطبى ، مثل اليود فى البنزين، بينما يوجد عند النهاية الأخرى محاليل مواد مذاب أيونية نموذجية، فى مذيبات عالية القطبية، مثل كلوريد الصوديوم فى الماء. وسوف نغنى بصفة شاملة بنوبانية

المركبات القطبية في الماء، ولكننا سوف فنناقش بإيجاز نوبانية المركبات التساهمية في سوائل.

(٤ - أ) نوبانية مواد صلبة تساهمية في سوائل تساهمية :

بصفة عامة، يكون نوع التعامل المتبادل بين صلب، وسائل، كلاهما غير قطبي - مشابهاً لذلك الذى يحدث بين السوائل غير القطبية. والأمثلة النموذجية تشتمل على محاليل اليود في البنزين، والكبريت في ثاني كبريتيد الكريون، وشمع البارافين في هيدروكربون سائل. وفي كل حالة تكون التفاعلات المتبادلة : مذاب/مذاب ، مذيب/مذيب، مذاب / مذيب ، متعائلة في النوع ، أى أنه إذا كان إنتالبي النوبان موجب الإشارة، فإنه لايقف عملية النوبان.

إذا أنه من المتوقع إن يكون إنتروبي النوبان لمثل هذه الأنظمة، ملائماً جداً أى في صالح عملية النوبان، حيث أن عملية الإذابة، تتضمن ، تكسير الترتيب الموجود في الصلب،

فالبيد ليس شديد النوبانية في الماء، حيث تكون قوى التفاعلات المتبادلة : مذاب/مذاب ، ومذيب / مذيب، متعارضة تماماً مع بعضها البعض (قوى فان درفال، والترابط الهيدروجيني على الترتيب). وبالمثل يكون الجلوكوز عديم النوبان في مذيب مثل البنزين، ولكنه ينوب في الماء الذى يمكنه أن يشارك معه في الترابط الهيدروجيني.

(٤ - ب) ذوبانية المركبات الأيونية في الماء :

هناك دائماً حد لنوبانية صلب في سائل. وتتراوح تركيزات المواد المذابة المختلفة اللازمة لكى يتشبع محلول في مدى عريض جداً. وتعرف كمية الصلب التى تنوب في 100 g من سائل عند درجة حرارة معينة لتعطى محلولاً مشبعاً بنوبانيه هذا الصلب في ذلك المذيب المعين عند درجة حرارة محددة.

في بعض المواد الصلبة الأيونية مثل كبريتات الباريوم ($Ba^{2+} SO_4^{2-}$) شحيحة النوبان جداً في الماء، لدرجة يمكن معها إعتبارها بأنها عديمة النوبان، بينما نجد أن بعض المواد الأخرى مثل نترات الأمونيوم ($NH_4^+ NO_3^-$) شديدة النوبان جداً. وسوف نعتنى أساساً بمحاولة شرح لماذا ينشأ مثل هذا المدى الواسع من النوبانية، عندما توضع مثل هذه المركبات الأيونية في تلامس مع الماء. كما سوف نحصر مناقشتنا على الماء كمذيب، وذلك نظراً للخواص الفريدة إلى حد ما التى يتمتع بها هذا المذيب الشائع، مما تجعله أعظم المذيبات فعالية، فى إنتاج محاليل تحتوى على أيونات.

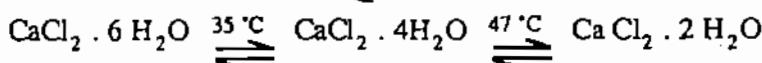
أ - تغير الذوبانية بتغير درجة الحرارة ،

يوضح الشكل (٥) التغيرات فى نوبانية أربعة مركبات أيونية بتغير درجة الحرارة . وفى كل حالة تؤدي الزيادة فى درجة الحرارة الى زيادة فى النوبانية، ماعدا بالنسبة لكبريتات

الصوديوم عند أعلى من 32°C . ففي هذا المثال، يوضح الملح الماء ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hydrate) تزايد النوبانية بزيادة درجة الحرارة، حتى يتحول الى المركب غير الماء (اللامائي Na_2SO_4 anhydrous) عند 32°C ، وتوجد عندها حالة إتزان، وعندئذ تقل النوبانية بزيادة درجة الحرارة. وهناك حالات إتزان عبيده أخرى تتغير عندها طبيعة الجسم الصلب، وإتجاه منحنى النوبانية عند درجة حرارة التحول، مثل

نترات أمونيوم (معنى بيتا) $\xrightleftharpoons{32^{\circ}\text{C}}$ نترات أمونيوم (معنى الفا) ،

بروميدي صوديوم معاه $\xrightleftharpoons{50^{\circ}\text{C}}$ بروميدي صوديوم لامائي .



ولقد رأينا حتى الآن أن النسبة الأعظم من المركبات الأيونية، تصبح أكثر قابلية للنوبان في الماء بارتفاع درجة الحرارة، ولكن هناك عدد قليل مثل اسيتات الكالسيوم، التي تبدى عكس ذلك النوع من السلوك، ولنتظر الاتزان العام الذي ينشأ بين محلول مشبع، في وجود بعض من المذاب الصلب غير الذائب عند درجة حرارة محددة.

مذاب صلب \rightleftharpoons مذاب (في مذيب) (محلول مشبع). فإذا أصبح الصلب أكثر قابلية للنوبان، مع ارتفاع درجة الحرارة، أى إذا تحرك هذا الاتزان من اليمين نحو اليسار، فإنه، طبقاً لمبدأ لوشاتلييه، يمكننا القول بأن عملية نوبان صلب في محلوله المشبع، ماصة للحرارة.

وبالعكس تكون عملية نوبان مذاب في محلوله المشبع،

طاردة للحرارة، إذا نقصت النوبانية مع زيادة درجة الحرارة. شكل (هـ) بعض منحنيات نوبانية مواد

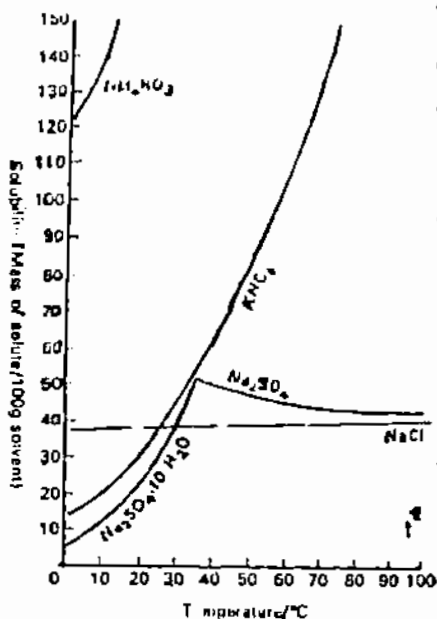
ونرى من الشكل (هـ) أن منحنى العلاقة البيانية بين النوبانية،

درجة الحرارة، يكون متواصلاً، مادام لم يحدث تغير في طبيعة الطور الصلب المشبع للمحلول.

وقد تشتمل تلك التغيرات على تحول في طبيعة الصلب المذاب، سواء من شكل بلورى إلى آخر، أو

من طور معاه إلى طور غير معاه، أو من طور معاه إلى آخر. ومجرد حدوث تحول في الطور

الصلب، يحدث إنكسار في منحنى النوبانية، وينشأ منحنى جديد للنوبانية، بدءاً من نقطة



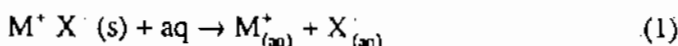
الإنكسار. وهذا المنحنى الجديد، سوف يوضح تغير نويانية الطور الصلب الجديد كدالة لدرجة الحرارة. وإن مثل هذه التغيرات فى الطور، والإنكسار فى منحنى النويانية، تحدث عند درجات حرارة محددة، ومميزة للمواد التى يجرى إختبارها. كما أنها تعثل درجات الحرارة التى يكون عندها الطور الأول للصلب والطور الثانى له فى حالة اتزان مع نفس المحلول. وبعبارة أخرى، يحدث الإنكسار فى المنحنى عند درجة الحرارة التى يكون المحلول عندها مشبعاً بالنسبة لكل من الطورين الصليين.

ومن الجدير بالذكر أن نويانية المادة الصلبة تزداد بالنسبة للطور المشبع ذى الجسيمات الدقيقة جداً. وإن أى محلول مشبع بالنسبة للجسيمات الدقيقة سوف يكون فوق مشبع بالنسبة للجسيمات الخشنة خصوصاً عند التبريد السريع. وحينئذ يميل المذاب الى أن يترسب على الجسيمات الخشنة، ويزداد بذلك حجمها البلورى، فى حين تختفى الجسيمات الدقيقة بالنويان. وإذا لم يحدث تغير فى الحجم عند نويان مادة صلبة فى سائل كان للضغط تأثير بسيط جداً على النويانية. إما إذا صاحب النويان نقص فى الحجم (مثل NaCl فى H_2O)، أو زيادة فى الحجم (مثل نويان NH_4Cl فى H_2O)، فإن تأثير الضغط يتبع مبدأ لوشاتلييه عند درجة حرارة ثابتة.

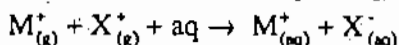
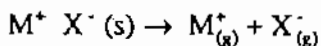
ب - نظرة أعمق بالنسبة للدوبانيه .

نظراً لأن المناقشة الكمية الكاملة عن النويانية تعتبر معقدة جداً، فإننا سوف نشير الى عدد من العوامل الهامة المتضمنة فى دراسة مقارنة.

يمكن تمثيل عملية نويان مركب أيونى M^+X^- فى الماء كما يلى :



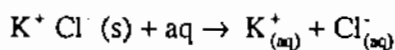
ويمكن تجزئة هذه العملية الى خطوتين افتراضيتين كما يلى :



ويحدث فى الخطوة الأولى إمتصاص لإنتالپى الشكل البلورى، واللازم لفصل الأيونات، وإبعادها بفعالية عن بعضها البعض إلى ما لانهاية. وفى الخطوة الثانية يتحرر إنتالپى إماهة الأيونين. وإن التغير الكلى فى الإنتالپى القياسى بالنسبة للمعادله (1) - أى إنتالپى عملية النويان - هو عبارة عن المجموع الجبرى للتغيرين فى الإنتالپى.

ويلاحظ أن هذا التغير فى الإنتالپى يشير الى تكوين محلول مائى، يحتوى على كل من الأيونين المكونين للمحلول، عند وحدة تركيز فعالة (والتي سوف نعتبرها 1 mol l^{-1}). أى أنها

لاتشير الى التغيير فى الإنتالپى الذى يحدث عند تكوين محلول مشبع، وكمثال، سوف ننظر التغيير التالى عند 298 K :



وإنتالپى تكوين الشبكة البلورية لكوريد البوتاسيوم هو -711 kJ mol^{-1} ، وبذلك فإن هناك حاجة الى $+771 \text{ kJmol}^{-1}$ من الطاقة لفصل الأيونات تماماً. وقيمة الإنتالپى القياسى لإمهاء أيونى K^+ ، Cl^- هما على الترتيب -305 kJ mol^{-1} ، و -384 kJ mol^{-1} ، وبذلك فإن الإنتالپى الكلى للإمهاء هو -689 kJ mol^{-1} ، وبناء على ذلك يكون الإنتالپى القياسى لنوبان كلوريد البوتاسيوم يساوى $(-689 - 711) +$ ، أو $+22 \text{ kJ mol}^{-1}$.

ونوب كلوريد البوتاسيوم الى حد بعيد، بنوبانية تساوى 0.481 mol فى كل 100 g من الماء، بالرغم من الحقيقة بأن عملية النوبان ماصة للحرارة، إلا أن ذلك لايعتبر عائقاً للعملية، وتنشأ نقاط عديدة هامة، عند تحليل أمثلة أخرى، بطريقة مماثلة يمكن توضيحها فيما يلى :

(i) الإنتالپى القياسى للنوبان عبارة عن الفرق بين حدين كبيرين للطاقة، وهما إنتالپى الشكل البلورى، وإنتالپى الإمهاء. ويعنى ذلك أن أى أخطاء بالنسبة للقيم المخصصة لإنتالپى النوبان، قد تكون كبيرة للغاية، خصوصاً بالنسبة لقيم إنتالپى النوبان الصغيرة عددياً (والتي هى عادة كذلك).

(ii) بالرغم من أن الانتروپى يجب أن يؤخذ بعين الإعتبار (كما سوف نرى فيما بعد)، فإنه من المحتمل أن تنعكس القيمة الموجبة العالية للإنتالپى على حدوث نوبانية منخفضة. فمثلاً، قيمة النوبانية بالنسبة لكوريد الفضة تساوى 1.35×10^{-6} فقط لكل 100 g من الماء، وقيمة الإنتالپى القياسى لنوبانيته تساوى $+66 \text{ kJmol}^{-1}$.

(iii) إن قيم الإنتالپى القياسى للإمهاء، كبيرة، وسالبة الإشارة، ويعتبر ذلك نتيجة للطبيعة القطبية العالية لجزيئات الماء. إذ أنها تكون قادرة على أن تكون روابط أيون - مزوج قطب قوية (strong ion - dipole bonds) مع كل أيون (سواء كان موجبا، أو سالباً)، مما يساعد على التوازن الى حد كبير مع (أو التكافؤ مع) الطاقة العالية للشبكة البلورية.

وإن المذيبات الأقل قطبية، بمقارنتها بالماء، لايمكنها أن تكون كفوفاً لتحرير مثل هذه الطاقة عندما تستنوب الأيونات. ونتيجة لذلك، فإن إنتالپى النوبان فى مثل هذه المذيبات، يكون ذا قيمة موجبة عالية. ولذلك لا يحدث فيها نوبان الى مدى يمكن إدراكه.

ولكى يمكن إحراز (التوصل إلى) إنتالپى فى صالح عملية النوبان، فإن المتطلب هو إنتالپى

منخفض للشبكة البلورية، وقيمة عالية لإنتالبي الإماهة. والقيم المنخفضة لإنتالبي الشبكة البلورية، تتناغم مع (أو تتناسق مع) أيونات كبيرة وحيدة الشحنة. ولكن تلك الظروف هي التي تكون مجرد باعث على حدوث إنتالبي أدنى للإماهة.

وبالعكس، فإن القيم العالية لإنتالبي الشبكة البلورية، والقيم العالية لإنتالبي الإماهة، تتناغم مع أيونات صغيرة عالية الشحنة. وحينئذ لا يبدو هناك مخرج من ذلك المأزق. ومع ذلك، فإن قيم إنتالبي الشبكة البلورية، تكون حساسة بالنسبة للحجوم الأيونية النسبية، وعند عدم تغير الظروف الأخرى، فإن إنتالبي الشبكة البلورية، يعيل إلى أن يكون أكبر ما يمكن، عندما تكون الأيونات الموجبة، والأيونات السالبة متناغمة جيداً مع بعضها في الحجم. ومن ناحية أخرى، فإن مجموع قيم طاقات الإماهة، تعيل إلى أن تكون أكبر ما يمكن، عند عدم تغير الظروف الأخرى، عندما تكون تلك الأيونات غير متناغمة في الحجم. ويتوفر الجزء الأكبر من طاقة الإماهة بواسطة أصغر الأيونين.

وإن التناقص المراد في ثوبانية كلورات (viii) المجموعة A، والأملاح الأخرى التي تشتمل على أيونات كبيرة، كلما ازداد حجم الكاتيون، يمكن أن يعزى جزئياً إلى فعالية هذين العاملين المتضادين. ومما هو جدير بالملاحظة أن عملية فصل أيونات متراكبة كبيرة من محلول، سوف تكون أسهل باستخدام أيونات مساوية في مقدار الشحنة، ولكن مضادة في الإشارة، ولها تقريباً نفس الحجم مثل حجم الأيون المتراكب، إذ يمكن مثلاً، ترسيب الأيون المتراكب $Ni(CN)_5^{3-}$ ، من محلول مائي، باستخدام الأيون المتراكب $Co(NH)_6^{3+}$ ، المساوي له في الحجم الكبير.

وفي بعض الحالات، يفسر وجود الخاصية التساهمية، بأنها مسئولة عن قيمة إنتالبي الشبكة البلورية، الذي يتميز به صلب معين، والتي تكون أعلى مما لو كان هذا الصلب أيونياً بصفة أساسية. وفي تلك الحالات، غالباً ما يكون الثبات الزائد للشبكة البلورية، كافياً لكي يسبب عدم القابلية للذوبان، والمثال النموذجي هو كلوريد الفضة (والذي تختلف بالنسبة له القيمة العملية للشبكة البلورية -860 kJ mol^{-1}) عن القيمة المحسوبة لها (-769) عند افتراض تركيبه (الأيوني).

ولقد أشرنا من قبل، إلى أن معظم المركبات الأيونية، تصبح أكثر قابلية للذوبان في الماء، كلما ازدادت درجة الحرارة، بالرغم من أن دراسة النتائج، أوضحت أن كثيراً منها له قيم إنتالبي، سالبة الإشارة.

ولكى يمكن تفسير مثل هذه الحقائق التي تبدو متضادة، عن طريق مبدأ لوشاتيليه، فإنه

يمكننا القول، بأن مبدأ لوشاتلييه قابل للتطبيق فقط على وضع اتزان، أى عندما يكون الصلب فى تلامس مع محلوله المشبع، وبذلك فإن عملية نويان مركب أيونى فى محلوله المشبع، تكون ماصة للحرارة، إذا كانت نويانيتها تزداد، كلما رفعت درجة الحرارة، بصرف النظر عما إذا كان انثالبي النويان، سالباً، أم موجياً.

ونتهى هذا الجزء الخاص بالنويانية، بالإشارة إلى نقاط قليلة بالنسبة لانتروبي النويانية. إن تمزق الشبكة البلورية لإنتاج الأيونات الغازية الافتراضية، سوف يؤدي إلى زيادة فى الإنتروبي (أو زيادة فى عدم الإنتظام). كما ينتج عن إماهة الأيونات الغازية، نقص فى الإنتروبي، نظراً لأن إنتظاماً سوف يفرض على جزيئات الماء فى المنطقة المجاورة للأيونات. وبالإضافة إلى ذلك، فإن الأيونات سوف تواجه بعض التغييرات فى حركتها الإنتقالية، مما يهين، إسهامها فى ذلك النقص فى الإنتروبي. ونتيجة لذلك، فإن قيم الإنتروبي القياسى للنويانية، قد تصبح إما موجبة، أو سالبة، اعتماداً على القيم النسبية لهذين التأثيرين المتضادين، وبصفة عامة، فإن قيم الانتروبي الموجبة سوف تدعمها الأيونات الكبيرة وحيدة الشحنة، نظراً لأن تلك الأيونات سوف لن تفرض ذلك الإنتظام الكبير على جزيئات الماء الموجودة حولها، مثل ماتقوم به الأيونات الصغيره عالية الشحنة.

وأن نويانية مركب أيونى إلى مدى محسوس يمكن تقديره، عند ظروف قياسية، يتحدد بواسطة مقدار ΔG° ، الذى يمكن الحصول عليه من التعبير التقليدى:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

فمثلاً لكبريتات الباريوم شحيحة النويان جداً فى الماء، طاقة حرة قياسيه للنويان، قدرها $+49 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، ومن ناحية أخرى نجد أن قيمة الطاقة الحرة القياسية لنويان كبريتات الماغنيسيوم تساوى -27 kJ mol^{-1} ، وهى شديدة النويان جداً فى الماء.

ويعتبر ماتقدم ذكره بالنسبة لعملية النويانية، كافياً لتوضيح أنه موضوع معقد للغاية. وأنه من الخطورة عدم أخذ تأثيرات الإنتروبي بعين الإعتبار، وأن تقتصر المناقشه على لغة التغييرات فى الانثالبي فقط، إذ أن فرقا قدره 76 kJ mol^{-1} بين قيمتى الطاقة الحرة القياسيه، لنويان كبريتات الباريوم، وكبريتات الماغنيسيوم، يعتبر كافياً لتفسير نويانيتى هذين المركبين المختلفين إختلافاً كبيراً. وتعتبر تلك كمية صغيره من الطاقة، بالمقارنة بقيمتى انثالبي الشبكة البلورية، وانثالبي الإماهة. وبعبارة أخرى، فإن فروقا صغيره بالنسبة لأى من العوامل المسهعة فى عملية النويان، يمكن أن تكون كافية لتحديد مدى النويانية. وهكذا نرى أنه عند ظروف معينة، ليس من المستغرب، أن يكون من غير الممكن وضع أى قواعد صارمة، وسريعة بالنسبة لهذا الموضوع.

لتوازنات لأملح ضحيحة الدوبان - وحاصل الإدابة

Equilibria with slightly soluble salts, and solubility product

تمثل النوبانية فى الماء، اتزاناً بين تجاذب الأيونات مع بعضها فى البلورة، وتجاذب بين الأيونات، وجزيئات الماء القطبية. وعند بقاء الظروف الأخرى ثابتة، فإن هذا الاتزان يتغير بتغير درجة الحرارة، كما أنه يتغير مع الزمن.

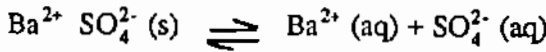
وبالإضافة الى ماسبق، فإن قوى التجاذب الكهروستاتيكية بين الأيونات، تعتبر أحد العوامل الهامة المؤثرة. فالبلورات المكونة من أيونات صغيرة، تكون سهلة التجمع، والتلاصق مع بعضها، بحيث يصعب فصلها عن بعضها، بالمقارنة بالبلورات المكونة من أيونات كبيرة. ولذلك نجد أن الكلوريدات، والهيدروكسيدات (بالنسبة لكاتيون معين) تكون أقل نوبانية من النترات، والبيركلورات (ClO_4^-). ونظراً لأن حجم الكلوريدات، يعتبر وسطاً، فإنه يصعب التنبؤ بسلوكها، على أساس مبادئ أو قواعد عامة.

كما أن الشحنة الموجودة على الأيونات، ليست أقل أهمية. فالأيونات عالية الشحنة، مثل الفوسفات (PO_4^{3-}) والكربونات (CO_3^{2-}) تتحد بقوة مع الكاتيونات، وتكون أقل نوبانية من النترات، والبيركلورات أحادية الشحنة.

فاذا وضعت مادة عديمة النوبان (أو شحيحة النوبان) فى الماء، فإنه سوف يصبح معدل تفكك الأيونات من المادة الصلبه مساوياً لمعدل ترسيبها من المحلول المشبع. وحينئذ يعتبر الصلب الموجود فى تلامس مع محلوله المشبع، مثالا لاتزان ديناميكى. ويمكن مناقشة ذلك الوضع بمعرفة ثابت الاتزان. وبالنسبة لمحلول مشبع، بمركب أيونى، قد تنشأ تعقيدات بسبب التداخل الأيونى. ولكن يمكننا مناقشة الاتزان من هذا النوع كميأ، بشرط أن نتقيد بدراسة الالكتروليتات شحيحة النوبان، مثل كبريتات الباريوم، وكلوريد الفضة. إذ تكون محاليل الالكتروليتات شحيحة النوبان مخففة لدرجة أن الأيونات الموجبة، والأيونات السالبة، تكون بعيدة عن بعضها البعض. بحيث يمكن إعتبار أن كلا منها يسلك مستقلاً عن الآخر، ويمكن حينئذ التعبير بتركيزاتها فى معادلة ثابت الاتزان.

أما الأملاح الأكثر نوبانية، فإن قوى التعامل المتبادل بين أيوناتها تتسبب فى حيود قيم معامل فعاليتها عن الوحدة. ويفضل استخدام تعبيرات الفعالية، على التركيزات فى التحليلات الرياضيه لتلك الأنظمة.

ولنتظر اتزان محلول مشبع من كبريتات الباريوم، بين الأيونات المعاهة، والجزء الصلب غير الذائب :



وتعبر ثابت الاتزان لهذا التفكك هو :

$$K_c = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{aq}}}{[\text{Ba}^{2+} \text{SO}_4^{2-}]_{(s)}}$$

وحيث أن الكمية المتبقية الغير ذائبة من كبريتات الباريوم، لا تؤثر على حالة الاتزان (حيث يعبر ببساطه عن تركيز الصلب بكثافته)، ومثل حالة تركيز H_2O بالنسبة لإتزان تفكك الماء، فإنه يمكننا إدماج تركيز الملح الصلب (في المقام) في تعبير حاصل الإذابة.

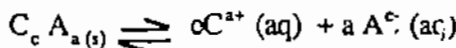
$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{aq}}$$

يرمز له بالحرف KS، ويعرف بحاصل الإذابة (أو ثابت حاصل الإذابة (Solubility product constant)). ويعبر فيه عن تركيز كل أيون، عند الاتزان، بوحدات مول/لتر (mol l^{-1}).

والحقيقة العلمية بالنسبة للأملاح شحيحة الذوبان هي أن : حاصل ضرب تركيزات الأيونات الناتجة من تفكك مركب الكتروليتى شحيح الذوبان، يكون مقدارا ثابتا، عند درجة الحرارة الثابتة، ويعرف بحاصل الإذابة.

وتتضح الأهمية الكبرى لحاصل الإذابة، في عمليات التحليل الكمي، نظرا لإرتباطه بعمليات الترسيب من المحاليل، حيث يستخدم اتزان الذوبانية، في توقع ما إذا كان راسبا سوف يتكون عند ظروف معينة، وفي إختيار الظروف الملائمة لفصل مواد كيميائية من محاليلها. إذ أن ماتتوخاه من فكرة حاصل الإذابة، عند فصل مكونات مخاليط، هو أن حاصل الإذابة لمركب شحيح الذوبان، والمراد ترسيبه، هي تلك القيمة التي لا بد أن يتخطاها الحاصل الأيوني ، لأيونات ذلك المركب، لكي يحدث ترسيب. وعلى ذلك، فإن قيمة حاصل الإذابة، من حيث كونها عالية، أو منخفضة ، سوف تتحكم مباشرة في الظروف التي تحدد الترسيب المراد اتعامة.

ويصفة عامة يعبر عن الاتزان في محلول مشبع، لالكتروليت شحيح الذوبان صيغته



والتعبر العام لحاصل الإذابة هو :

$$K_s = [C^{z+}]_{\text{aq}}^c [A^{z-}]_{\text{aq}}^a$$

لمثالاً ، يعبر عن حاصل إذابة كبريتيد البزموت Bi_2S_3 بالصيغة التالية :

$$K_s = [B_{1(aq)}^{3+}]^2 [B_{1(aq)}^{3+}]^3 \text{ mol}^5 / l^5$$

الارتباط بين الذوبانية وحاصل الإذابة

The connection between solubility and solubility product

من الواضح أنه يوجد ارتباط بين الذوبانية، وحاصل الإذابة، وبما يلي أمثلة لحساب

قيمة حاصل إذابة الكبريتات شحيح النوبان من معرفة نوبانيته (mol/l) ، والعكس .

مثال (٤) ، أحسب قيمة حاصل إذابة $AgCl$ في الماء ، إذا كانت نوبانيته عند $25^\circ C$

$$= 0.000013 \text{ mol l}^{-1}$$

(جـ) نفترض أن نوبانية $AgCl$ هي $S \text{ mol l}^{-1}$ ، ونرى من معادلة الأتزان



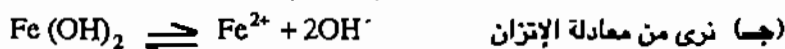
أن تركيز كل أيون يساوي نوبانية الصلب S :

$$\therefore [Ag^+]_{(aq)} = [Cl^-]_{(aq)} = S = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\therefore K_s = [Ag^+]_{(aq)} [Cl^-]_{(aq)} = S^2 = 1.7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 / l^2$$

مثال (٥) عند درجة حرارة معينة، كانت نوبانية $Fe(OH)_2$ في الماء هي

$$7.7 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ - احسب قيمة } K_{sp} \text{ (أو } K_s \text{) عند هذه الدرجة}$$



$$K_s = [Fe^{2+}]_{(aq)} [OH^-]_{(aq)}^2 \quad \text{وتعبير حاصل الإذابة}$$

أن واحد مول من $Fe(OH)_2$ المذاب ، يعطي واحد مول (S) من Fe^{2+} ، و $(2S)$ من OH^- .

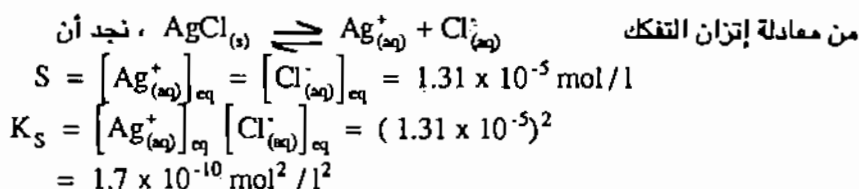
$$K_s = S \times (2S)^2 = 7.7 \times 10^{-6} \times (1.54 \times 10^{-5})^2$$

$$= 1.8 \times 10^{-15} \text{ mol}^3 l^{-3}$$

مثال (٦) احسب K_s لمركب $AgCl$ إذا ذاب منه 0.00188 g في لتر من الماء عند $25^\circ C$.

(جـ) نحسب النوبانية (S) بالمول / لتر للمركب

$$S = \frac{0.00188 \text{ g. AgCl}}{143 \text{ g. AgCl}} = 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}$$



مثال (٧) أحسب نوبانية PbSO_4 فى الماء عند 25°C ، علماً بأن

$$K_s = 1.3 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$$

(ج) من معادلة إتران التفكك $\text{PbSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ نجد أن

$$S = [\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]_{\text{eq}} = [\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}]_{\text{eq}}$$

$$K_s = S^2 = [\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]_{\text{eq}} [\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}]_{\text{eq}} = 1.3 \times 10^{-8}$$

$$\therefore S = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

مثال (٨) ، إذا كانت قيمة $K_s = 5.2 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$ لمركب CdSO_4 ،

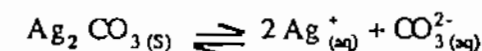
بأن $K_s = 8.2 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$ لمركب Ag_2CO_3 (أى أن لهما نفس القيمتين تقريباً) ،
قارن بين نوبانيتها المولارية عند 25°C .

(ج) بالنسبة لكريونات الكاديوم نجد أن :

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}_{(aq)}]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}]_{\text{eq}} = S^2 = 5.2 \times 10^{-12}$$

$$\therefore S = 2.3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

ويختلف التعبير بالنسبة لكريونات الفضة ، حيث



$$[\text{Ag}^+_{(aq)}]_{\text{eq}} = 2S : [\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}]_{\text{eq}} = S$$

$$K_s = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 8.2 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$$

$$\therefore S = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

وبالرغم من أن قيمتى K_s لكريونات الكاديوم، وكريونات الفضة متساويتان تقريباً ، إلا أنه نظراً لإختلاف شكل تعبير حاصل الإذابة لكل منهما، فإن نوبانية Ag_2CO_3 تكون حساسة لقيمة مربع تركيز أيون الفلز، ونظراً لأنه يلزم أيونان من الفضة لكل أيون من الكريونات عند بناء البلورة الصلبة، فإننا نجد أن نوبانية الملحين بالمول / لتر تختلفان بعامل يساوى ١٠٠ تقريباً.

مثال (٩) : أحسب تركيزي أيوني Ca^{2+} ، F^- في محلولهما المشبع عند إذابة مركب CaF_2 في الماء عند 25°C حيث $K_s = 3.9 \times 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3$. واحسب عدد جرامات فلوريد الكالسيوم التي تنوب في 100 ml من الماء عند نفس الدرجة من الحرارة.

(ج) من معادلة ثابت الاتزان $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{F}^-_{(\text{aq})}$ نجد أن

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$S(2S)^2 = 4S^3 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$\therefore S = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = S = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{F}^-]_{\text{eq}} = 2S = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

عدد جرامات CaF_2 التي تنوب في 100 ml من الماء =

$$100 \text{ ml H}_2\text{O} \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \text{ mol CaF}_2}{1000 \text{ ml H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{78 \text{ g CaF}_2}{1 \text{ mol CaF}_2} \right) \\ = 1.6 \times 10^{-3} \text{ g CaF}_2$$

مثال (١٠) : أحسب قيمة K_s ليوريد الرصاص PbI_2 ، إذا كانت نويانته

$$S = 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$



$$1 - x \quad \quad x \quad \quad 2x$$

حيث أن x mole من PbI_2 ، سوف ينتج x mole من $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ ، $2x$ moles

من $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ ، في المحلول فإن التركيزين المتزنين من $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ ، $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ على الترتيب هما $1.21 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ، $2.42 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{I}^-]_{\text{eq}}^2$$

$$= 1.21 \times 10^{-3} \times (2.42 \times 10^{-3})^2$$

$$= 7.1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

ويلاحظ أن تركيز $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ يكون ضعف تركيز $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ ، وبذلك فإنه لا بد أن يكون

تركيز $[\text{I}^-]_{\text{eq}}$ مرفوعاً للأس (2) كما يتطلبه تعبير الاتزان.

مثال (١١) إحصب نويانية $PbCl_2$ بالمول/ لتر ، علماً بأن قيمة

$$K_s = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$$

(ج) إذا كان تركيز الاتزان لأيونات $Pb_{(aq)}^{2+}$ هو $S \text{ mol / l}$ ، فإن تركيز الاتزان

بالنسبة لأيونات $Cl_{(aq)}^-$ يكون $2 S \text{ mol/l}$.

$$K_s = [Pb_{(aq)}^{2+}]_{eq} [Cl_{(aq)}^-]_{eq}^2 \\ = S \times 4S^2 = 4S^3 = 2.0 \times 10^{-5}$$

وبذلك فإن

$$S = \sqrt[3]{\frac{2.0 \times 10^{-5}}{4}} = 1.71 \times 10^{-2} \text{ mol / l}$$

وحيث أن

$$[Pb_{(aq)}^{2+}]_{eq} = S = 1.71 \times 10^{-2}$$

فإنه يجب أيضاً أن يكون هو تركيز $PbCl_2$ الذائب، وإن نويانية $PbCl_2$ ، تساوي $1.71 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$. ومن الجدير بالذكر أن تركيز الأيونين ، ليسا متساويين (أحدهما ضعف الآخر) ، وأن تركيز أحدهما مرفوع للأس (2) عند التعبير عنه في معادلة حاصل الإذابة:

تقدير حاصل الإذابة Determination of solubility product :

حيث أن مفهوم حاصل الإذابة، ينطبق فقط على محاليل الإلكتروليتات شحيحة النويان، فإنه يلزم استخدام طرق حساسة، لتقدير تركيزات مثل هذه المحاليل. وهناك طريقتان كهريتان ، يمكن استخدامهما في تحديد نويانية الإلكتروليتات شحيحة النويان ، ومنها يمكن حساب قيم حاصل الإذابة ، كما هو موضح في المثال (٤).

وتعتمد الطريقة الأولى على التوصيل الكهربي (الباب ١٣). وتعتمد الطريقة الثانية

على قياسات emf لخلايا كهروكيميائية و التي سوف نناقشها فيما يلي ؛

فقد سبق أن رأينا في الباب (٩) أن جهد قطب فلز، يعتمد على التركيز الفعال

لأيوناته :



فإذا وضع قطب من الفضة في محلول مائي مشبع لكوريد الفضة، فإنه سرعان ما يصبح جهد قطب الفضة مساوياً $+ 0.80 \text{ V}$ ، حيث يكون تركيز المحلول المائي لأيونات الفضة أقل بكثير من وحدة التركيزات الفعالة. ويمكننا قياس emf للخلية التي تشكل هذا النظام على هيئة نصف خلية، ويكون نصف الخلية الثاني عبارة عن قطب هيدروجيني قياسي عند 298 K وإذا افترضنا أن قيمة emf للخلية تساوي $+ 0.51 \text{ V}$ ، فإنه يمكن حساب تركيز محلول كلوريد الفضة حينئذ، بتطبيق معادلة نرنست، والتي يمكن كتابتها في الصورة التالية بالنسبة لتلك الخلية :

$$E = E^\circ + 0.059 \log [Ag^+_{(aq)}]$$

وبالتعويض من قيمتي E° / E في تلك العلاقة نجد أن

$$+ 0.51 = + 0.80 + 0.059 \log [Ag^+_{(aq)}]$$

$$\log [Ag^+_{(aq)}] = \frac{0.29}{0.059} = -4.915 = \bar{5}.085$$

$$\therefore [Ag^+_{(aq)}] = \text{antilog } \bar{5}.085 = 1.22 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

وبذلك ، فإن ذوبانية كلوريد الفضة في الماء هي $1.22 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$

وحيث أن $[Ag^+_{(aq)}]_{\text{eq}} = [Cl^-_{(aq)}]_{\text{eq}}$ ، فإن

$$K_s = [Ag^+_{(aq)}]_{\text{eq}} [Cl^-_{(aq)}]_{\text{eq}} = (1.22 \times 10^{-5})^2$$

$$\therefore K_s = 1.49 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

تطبيقات حاصل الإذابة : The applications of solubility product

يمكن مناقشة الشروط التي ، عندها يترسب الكبريتات شحيح النوبان ، أو يبقى في المحلول، بطريقة كمية، وذلك بتطبيق قيمة حاصل الإذابة المرادفة ، وسوف نستخدم كلامنا من الأفكار الكيفية ، والكمية في المناقشات التالية :

أولاً - فعل الأيون المشترك The common ion effect

الأيون المشترك هو ذلك الأيون الذي ينشأ من تفكك مركب موجود أصلاً في محلول، وينتج أيضاً من تفكك مركب آخر مضاف إليه.

وفى الحالات التى يكون فيها المركب الأصى الكتروليتا ضعيفا (حيث يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة) ، مثل كبريتيد الهيدروجين . فإنه ينتج عن إضافة أيون مشترك من مركب آخر يحدث له تفكك (مثل HCl) زيادة فى تركيز ذلك الأيون المعنى. ويؤدى ذلك بدوره إلى إختلال حالة الاتزان الأصلية للإلكتروليت الضعيف . وطبقاً لمبدأ لوشاتلييه ، سوف يعمل النظام على التقليل من تأثير التغير الذى أحدث هذا الإختلال عند حالة اتزانه، حتى تعود إلى ماكانت عليه، وذلك بإنقاص الأيون غير المشترك.

وبالمثل، عندما يخلط محلولان الكتروليتيان بينهما أيون مشترك ، فإن درجة تفككهما سوف تقل ، ولكن التأثير يكون ملحوظاً لدرجة أكبر بالنسبة للإلكتروليت الأضعف .
فالاتزان التالى $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ سوف يزاح نحو اليسار ، عند زيادة تركيز أيون الأسيتات (من أسيتات الصوديوم) ، أو الهيدروجين (من HCl) .

كما يزاح الاتزان $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ نحو اليسار، عند زيادة تركيز أيونات الأمونيوم (من NH_4Cl) ، أو الهيدروكسيل (من NaOH).
وأبرز الأمثلة على تأثير الأيون المشترك، نواجهه عند إضافة HCl إلى محلول غاز H_2S .



وتسبب الزيادة الناشئة فى تركيز أيونات H^+ (الأيون المشترك) فى جعل الاتزان يتجه نحو اليسار، ومن ثم ينقص من تركيز أيونات S^{2-} . وعلى أية حال، فإن مثل هذا التأثير، هو المطلوب بالنسبة لترسيب عناصر المجموعة الثانية ، على هيئة كبريتيدات ، نظراً لأن عناصر هذه المجموعة يلزم لترسيبها تركيزات منخفضة من أيونات S^{2-} .

مثال (١٢) : إذا كان ثابت تفكك حمض الأسيتيك عند 25°C هو 1.75×10^{-4} - إحسب درجة التفكك ، وكذلك قيمة pH فى محلول حمض أسيتيك تركيزه 0.500 M .

(جـ) شرط الاتزان بالنسبة للتفاعل :



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

حيث

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = x$$

$$\therefore [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.500 - x$$

$$\therefore 1.75 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.500 - x}$$

$$x^2 = 8.75 \times 10^{-6}$$

$$\therefore x = 2.96 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = [\text{H}^+]$$

وحيث أنه يمكن إهمال x بالنسبة للمقدار 0.500 ، فإنه يمكن حساب درجة

التفكك كما يلي :

$$\alpha = \frac{x}{0.500} = \frac{2.96 \times 10^{-3}}{0.500} = 5.92 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 2.96 + 3 = 2.529$$

مثال (١٣) : محلول مكون من NaCN ، 0.1M ، HCN ، 0.1M - أحسب

تركيزي أيوني H^+ ، OH^- ، إذا كان ثابت تأين حمض HCN هو 7.2×10^{-10} .

ج - يتفكك الإلكتروليت NaCN القوي تماماً ليعطي 0.1 moles من CN^- .

كما تنتج أيضاً أيونات CN^- من تأين HCN . وإذا كانت α هي درجة التأين ، فإن

$$[\text{H}^+] = \alpha C \quad ; \quad [\text{CN}^-] = 0.1 + \alpha C \quad ; \quad [\text{HCN}] = C(1 - \alpha)$$

$$\therefore K_a = \frac{\alpha C (0.1 + \alpha C)}{C(1 - \alpha)}$$

وبالتعويض عن قيمتي K_a ، C ، ينتج أن

$$7.2 \times 10^{-10} = \frac{\alpha (0.1 + 0.1\alpha)}{1 - \alpha}$$

$$\therefore \alpha = 7.2 \times 10^{-9} \quad ; \text{ and}$$

$$\therefore [H^+] = C\alpha = 7.2 \times 10^{-9} \times 0.1 = 7.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

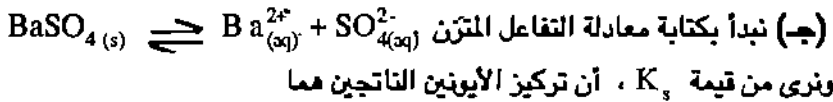
$$\therefore [OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{7.2 \times 10^{-10}} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

ولتأثير الأيون المشترك تطبيقات في التحليل الوزني. إذ يمكن مثلاً تحديد تركيز محلول مائي للكبريتات، وذلك بترسيبها على هيئة كبريتات باريوم. وبعد الترشيح، يغسل الراسب عادة بحمض H_2SO_4 مخفف بدلاً من الماء، وذلك قبل التجفيف، والوزن، لتقليل الفاقد من كبريتات الباريوم، إذا غسل بالماء في الخطوات النهائية.

مثال (١٤) : أحسب نويانية كبريتات الباريوم في (أ) الماء (ب) محلول 0.1 M

من حمض H_2SO_4 علماً بأن $K_s = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 / l^2$

(ج) نبدأ بكتابة معادلة التفاعل المتزن



ونرى من قيمة K_s ، أن تركيز الأيونين الناتجين هما

$$[Ba^{2+}] = [SO_{4^{2-}}] = 10^{-5} \text{ mol} / l$$

وفي وجود محلول $0.1M H_2SO_4$ ، فإن تركيز $Ba^{2+}_{(aq)}$ سوف يقل عن 10^{-5} ،

إلى قيمة أخرى ولتكن $x \text{ mol} / l$ (وذلك بتأثير الأيون المشترك).

وسوف يصبح تركيز $SO_{4^{2-}}_{(aq)}$ مساوياً $(x + 10^{-1}) \text{ mol} / l$. وحيث أن $x > 10^{-5}$ ،

فإنه يمكن حينئذ اعتبار أن $[SO_{4^{2-}}_{(aq)}] = 10^{-1} \text{ mol} / l$ (مع وجود خطأ قدره 0.01% .

يمكن أهمله). وحيث أن

$$K_s = [Ba^{2+}_{(aq)}]_{eq} [SO_{4^{2-}}_{(aq)}]_{eq}$$

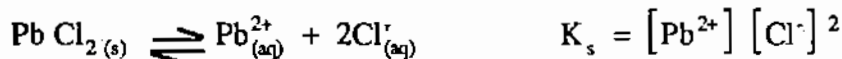
$$1.0 \times 10^{-10} = 10^{-1} \cdot x \quad ; \quad x = 10^{-9} \quad \text{فإن}$$

وبذلك، فإن نويانية كبريتات الباريوم في محلول $0.1M H_2SO_4$ ، سوف تصبح

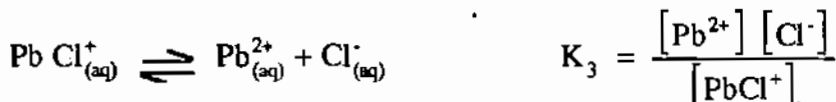
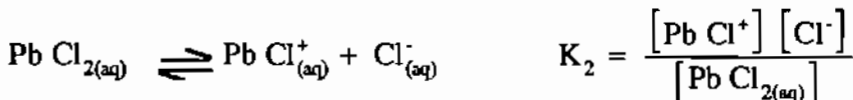
$$10^{-9} \text{ mol} / l. \text{ أي أن النويانية سوف تقل بمعامل قدره } 10^{-9} / 10^{-5} \text{، أو } 10^4 .$$

خانياً، بالنسبة للأملح التي تتلین على خطوات،

فمثلاً يعتقد أن ملح كلوريد الرصاص، ذي معادلة الاتزان التالية



يتأين على خطوات ، طبقاً للمعادلات المتزنة التالية :



وحاصل ضرب الثوابت المتدرجه يساوى

$$K_1 K_2 K_3 = [\text{PbCl}_{2(aq)}] \left(\frac{[\text{PbCl}^{+}] [\text{Cl}^{-}]}{[\text{PbCl}_{2(aq)}]} \right) \left(\frac{[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]}{[\text{PbCl}^{+}]} \right)$$

$$= [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2 = K_{sp}$$

وفى هذه التعبيرات يكون $\text{PbCl}_{2(aq)}$ عبارة عن جزيء متعادل فى المحلول.

وهكذا نرى أن مبدأ حاصل الإذابة ينطبق على جميع محاليل المواد شحيحة النويان،

سواء كانت تتفكك على خطوات أم لا. ومع ذلك، فإنه يلزم تفسير قيم K_s للأملاح التى

تتفكك على خطوات ، بحدز. فمثلاً، فى محلول مشبع من PbCl_2 ، لا يكون تركيز أيونات

Cl^{-} ، ضعف تركيز أيونات Pb^{2+} ، كما هو متوقع من تعبير K_s ، إذ أن مثل هذه

الاستنتاجات التى تؤدى إلى أخطاء، تهمل وجود جزيئات $\text{PbCl}_{2(aq)}$ ، وأيونات PbCl^{+} .

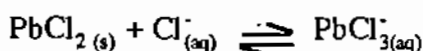
وإن قيمة K_s تنطبق فقط ، إذا استعمل تركيزا Pb^{2+} ، Cl^{-} الفعليان ، ويجب أن تؤخذ

ميكانيكية الخطوات بعين الإعتبار، لكى يمكن استنتاج الحدود الصحيحة للتركيزات.

وهناك عوامل أخرى ينتج عنها أخطاء فى حسابات النويانية بالنسبة لأملاح معينة .

فمثلاً تزداد نويانية كلوريد الرصاص ، فى محاليل متوسطة التركيز لأيون الكلوريد ، نظراً

لتكوين الأيون المترابط PbCl_3^{-} .



وكذلك، فإن التحلل المائى (hydrolysis) لأيون Pb^{2+} :



يقلل من تركيز Pb^{2+} ، بحيث تصبح نويانية $PbCl_2$ في الواقع ، أعلى من القيمة الناتجة ، من حسابات أهملت فيها عملية التحلل المائي (وسوف نناقش اتزانات الأيونات المتراكبة ، والتحلل المائي في هذا الباب).

كما أن نويانية أي صلب ، تزداد ، في وجود أيونات لمخ آخر في المحلول ، وبذلك ، فإن $PbCl_2$ يصبح أكثر قابلية للتوبان ، في محاليل متوسطة التركيز من $NaNO_3$ ، عنها في ماء نقي . وإن هذه الظاهرة التي تعرف بتأثير الملح (salt effect) تزيد أيضاً من درجة تأين الألكتروليتات الضعيفة القابلة للتوبان . ويعزى هذا التأثير إلى التجاذبات المتبادلة بين الأيونات ، والتي بدورها لا تعتمد على طبيعة الأيونات المذابة ، ولكنها تعتمد على تركيزاتها وشحناتها . ونتيجة لذلك ، فإن الأيونات الغريبة (foreign ions) تقلل من فعاليات أيونات المادة التي نقوم بدراستها . وحيث أن ثابت الاتزان هو بالضبط دالة للفعاليات (أكثر منها للتركيز) ، فإن زيادة من المادة سوف تتأين لكي تحقق الفعالية المطلوبة لكي توفى بالعلاقة الرياضية .

ثالثاً ، الترسيب ، وحاصل الإذابة Precipitation and solubility product
تعتبر القيمة العددية لحاصل إذابة ملح ، تعبيراً لحد نويانية ذلك الملح . فبالنسبة لمحلول ملح معين يعرف حاصل ضرب تركيزات الأيونات ، كل منها مرفوع إلى القوة الملائمة ، بالحاصل الأيوني (ion product) . وبذلك ، فإنه بالنسبة لمحلول مشبع ، في حالة اتزان مع زيادة من الصلب ، فإن الحاصل الأيوني له ، يساوي K_s . فإذا كان الحاصل الأيوني لمحلول ، أنى من K_s ، أعتبر المحلول غير مشبع ، ويمكن لكميات إضافية من الصلب أن تنوب في هذا المحلول . ومن ناحية أخرى إذا كان الحاصل الأيوني أعلى من K_s ، أعتبر المحلول ، في لحظة ما ، فوق مشبع ، وسوف يحدث ترسيب ، حتى يصبح الحاصل الأيوني مساوياً K_s .

مثال (١٥) : وضع هل يتكون راسب إذا خلط 10 ml , 0.01M ; $AgNO_3$

مع 10ml ; 0.00010M ; $NaCl$

أعتبر أن حجم المحلول النهائي = 20ml ، $K_s (AgCl) = 1.7 \times 10^{-10}$

(ج) يؤدي تخفيف حجم محلول إلى الضعف ، إلى تقليل تركيزات الأيونات في المحلول إلى النصف ، وبذلك ، فإنه إذا لم يحدث تفاعل آخر ، فإن :

$$[Ag^+] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l} ; [Cl^-] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\therefore K_s = [Ag^+][Cl^-] \\ = (5.0 \times 10^{-3})(5.0 \times 10^{-5}) = 2.5 \times 10^{-7}$$

وحيث أن الحاصل الأيوني $K_s <$ ، فإنه سوف يحدث ترسيب AgCl .

مثال (١٦) وضغ هل يتكون راسب من $Mg(OH)_2$ في محلول 0.0010 M ، $Mg(NO_3)_2$ إذا ضبطت قيمة pH له عند 9.0 ، علماً بأن $K_s (Mg(OH)_2) = 8.9 \times 10^{-12}$

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \text{ ، فإن } pH = 9.0$$

وحيث أن $[Mg^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3}$ ، فإن قيمة الحاصل الأيوني

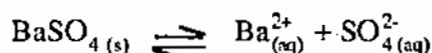
$$[Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$(1 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-5})^2 = 1 \times 10^{-13}$$

وحيث أن الحاصل الأيوني $K_s >$ ، فإنه سوف لا يتكون راسب .

كما أن تأثير الأيون المشترك، ينتمى أيضاً إلى اتزانات النوبانية، وكمثال، ننظر

المثال التالي :



وإن إضافة أيونات كبريتات ، من كبريتات الصوديوم، إلى محلول مشبع من كبريتات

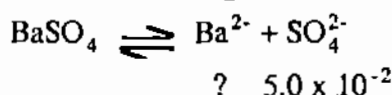
الباريوم، سوف يؤدي إلى إزاحة الاتزان نحو اليسار، وسوف يقل تركيز أيون Ba^{2+} ، ويترسب $BaSO_4$. وحيث أن حاصل ضرب $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ مقدار ثابت ، فإن زيادة $[SO_4^{2-}]$ ، سوف تتسبب في نقص $[Ba^{2+}]$.

ويمكن تحديد كمية أيونات الباريوم في محلول، بواسطة ترسيب Ba^{2+} على هيئة $BaSO_4$ ، ثم يزاح الراسب بعد ذلك بالترشيح، ويجفف، ووزن، ويمكن بعد الترسيب، تقليل كمية Ba^{2+} المتبقية في المحلول إلى مقدار صغير جداً ، إذا أضيفت زيادة من أيون الكبريتات في عملية الترسيب، ومع ذلك، فإنه، كقاعدة عامة، يجب تجنب إضافة زيادة كبيرة جداً من الأيون المشترك. إذ أنه عند تركيزات أيونية عالية، سوف يزداد ما يعرف بتأثير الملح

الى زيادة نوبانية الملح . وبالنسبة لرواسب معينة، قد يؤدي تكوين مترابك الى زيادة النوبانية.

مثال (١٧) : أحسب نوبانية $BaSO_4$ فى محلول $BaSO_4$ ، $0.050 M$ ، إذا كانت $K_s = 1.5 \times 10^{-9}$ لمحلوله المشبع فى الماء، وتركيزه $3.9 \times 10^{-5} M$ عند $25^\circ C$.

(ج) يمكن اهمال أيون SO_4^{2-} الناتج من $BaSO_4$ فى التفتك التالى :



$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}](5.0 \times 10^{-2}) = 1.5 \times 10^{-9}, [Ba^{2+}] = 3.0 \times 10^{-8} M$$

وبذلك ، فإن نوبانية $BaSO_4$ قد انقصت من $3.9 \times 10^{-5} M$ ، إلى $3.0 \times 10^{-8} M$ ، بتأثير الأيون المشترك .

مثال (١٨) : أضيف $NaCl$ إلى لتر يحتوى $0.010 mole$ ، $AgNO_3$ ، حتى أصبح $[Cl^-] = 1.0 \times 10^{-3} mol/l$ عند $25^\circ C$. أحسب عدد جرامات Ag^+ المترسبة، والمتبقية بون ترسيب، مع اعتبار عدم حدوث تغير فى الحجم، علماً بأن $K_s, AgCl = 1.56 \times 10^{-10} mol^2/l^2$ ، عند نفس درجة الحرارة.

(ج) تترسب الفضة على هيئة كلوريد ، إذا أصبح قيمة الحاصل الأيونى للملح أكبر من قيمة K_s . وإن أيونات Ag^+ المتبقية فى المحلول بون أن تترسب فى التى يكون حاصل ضرب تركيزها $1 \times 10^{-3} \times$ مساويا K_s .

$$K_s = 1.56 \times 10^{-10} = [Ag^+](1.0 \times 10^{-3})$$

تركيز أيونات Ag^+ المتبقية فى المحلول بعد إضافة $NaCl$ يساوى :

$$[Ag^+] = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.56 \times 10^{-7} mol/l$$

وزن الفضة المتبقية بالجرامات يساوى :

$$108 \times 1.56 \times 10^{-7} = 1.68 \times 10^{-5} g.$$

وحيث أن وزن الفضة الموجودة قبل إضافة $NaCl$ هو :

$$108 \times 1.0 \times 10^{-2} = 1.08 \text{ g.}$$

فإن كمية الفضة المتبقية تكون صغيرة جداً، للدرجة يمكن التغاضي عنها عملياً .

مثال (١٩) : أحسب نوبانية CaF_2 أ - فى ماء نقى علماً بأن $K_s = 3.9 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$. ب - فى محلول 0.10 M CaCl_2 ج - فى محلول 0.10 M, NaF

(ج) أ - نفترض أن النوبانية فى ماء نقى هى $S \text{ mol l}^{-1}$

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}] = S \quad ; \quad [\text{F}^-] = 2S$$

$$\therefore K_s = S \times 4 S^2 = 4 S^3 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$\therefore S = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$$

ب - فى محلول 0.1 M. CaCl_2 ، يكون تركيز أيون Ca^{2+} هو مجموع تركيزي أيونات Ca^{2+} الناتجة من CaCl_2 ، ومن CaF_2 الذى نتحدث عن نوبانيته عند هذه الظروف.

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}] = 1.10 + S \quad ; \quad [\text{F}^-] = 2S$$

$$K_s = (1.10 + S) (2S)^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

ولسهولة حل هذه المعادلة التكعيبية، نعتبر أن قيمة K_s لفلوريد الكالسيوم، صغيرة جداً، بالمقارنة بالمقدار 0.01 mol l^{-1} ، وطبقاً لبدأ لوشاتلييه، تصبح قيمة $S > 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ، وإذا كان ذلك صحيحاً، فإنه يمكن تبسيط هذه للمعادلة، وحساب النوبانية التقريبية، كما يلي :

$$0.10 \times (2S)^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$S^2 = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{4 \times 0.10} = 9.75 \times 10^{-11}$$

$$\therefore S = 0.99 \times 10^{-5} = 9.9 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$$

أى أن نسبة المذاب من CaF_2 فى محلول 0.10 M CaCl_2 ، إلى المذاب منه فى

$$\frac{9.9 \times 10^{-6}}{2.1 \times 10^{-4}} \times 100 = 4.7\%$$

الماء النقى تساوى :

ج- في محلول NaF 0.10 M ، يأتي أيون الفلوريد من NaF ، وكذلك من CaF_2 .

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad , \quad [\text{F}^-] = 0.10 + 2S$$

$$K_s = S(2S + 0.10)^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

ونتقضى المعادلة التكميلية، نعتبر أن الحد $2S$ صغيراً جداً، بمقارنته بالمقدار 0.10 mol l^{-1}

$$\therefore S(1.10)^2 = 3.9 \times 10^{-11} \quad ; \quad S = 3.9 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$$

ومنها يتبين أن المذاب من CaF_2 في محلول NaF 0.10 M ، إلى المذاب منه

في الماء النقي يساوي

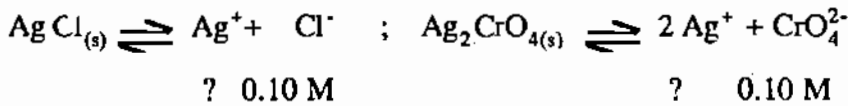
$$\frac{3.9 \times 10^{-9}}{2.1 \times 10^{-4}} \times 100 = 0.0019\%$$

ويعتبر أيون الفلوريد، أكثر فعالية كأيون مشترك، من أيون الكالسيوم، لأن تركيز الأول مرفوع للأس (2) في إيزان النوبانية.

رابعاً ، الترسيب من محلول يحتوي على أكثر من أيون، حيث يمكن تكوين راسب مع أيون آخر عند إضافته للمحلول ،

فقد يشتمل المحلول مثلاً، على أيوني CrO_4^{2-} ، Cl^- ، كلاهما يكون ملحاً عديم النوبان مع أيون Ag^+ . فعندما يضاف أيون Ag^+ إلى المحلول، فإن ملح الفضة الأقل نوبانية سوف يترسب أولاً ، وإذا استمرت الإضافة، فإننا سوف نصل في نهاية الأمر إلى نقطة، يبدأ عندها الملح الأكثر نوبانية في الترسيب بجانب الملح الأقل نوبانية .

مثال (٢٠) : أضيف AgNO_3 الصلب تدريجياً إلى محلول $0.1 \text{ M in CrO}_4^{2-}$ 0.1 M in Cl^- ، وضغ ماهو الملح الذي يترسب أولاً ، مع اعتبار أن الإضافة ، لاينتج عنها تغير في الحجم، وأن $K_s ; \text{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$ ، $K_s ; \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.9 \times 10^{-12}$.
(ج) يبدأ حدوث الترسيب، عندما تصبح قيمة الحاصل الأيوني ، وثيقة الصلة بتلك العملية . أكثر بالكاد من قيمة K_s للصلب . ولذلك ، فإنه يمكننا حساب تركيزات أيون Ag^+ اللازمه لترسيب AgCl ، Ag_2CrO_4 .



$$[\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = 1.7 \times 10^{-10} ; [\text{Ag}^{+}]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^{+}] (0.10) = 1.7 \times 10^{-10} ; [\text{Ag}^{+}]^2 (0.10) = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^{+}] = 1.7 \times 10^{-9} \text{ M} ; [\text{Ag}^{+}]^2 = 1.9 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Ag}^{+}] = 4.4 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

وبذلك، فإن AgCl ، سوف يترسب أولاً .

مثال (٢١) أ - من المثال السابق، احسب تركيز Cl^{-} عند ما يبدأ Ag_2CrO_4 في الترسيب

ب - عند هذه النقطة، ماهي النسبة المئوية لأيون الكلوريد المتبقى في المحلول إلى تلك الموجودة أصلاً .

(ج) أ - نرى من المثال السابق أن $[\text{Ag}^{+}] = 4.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ ، عندما يبدأ Ag_2CrO_4 في الترسيب . وعند هذه النقطة يحسب تركيز أيون Cl^{-} كما يلي :

$$[\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = 1.7 \times 10^{-10} ; (4.4 \times 10^{-6})[\text{Cl}^{-}] = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [\text{Cl}^{-}] = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{4.4 \times 10^{-6}} = 3.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

وبذلك فإنه قبل أن ينقصر تركيز $[\text{Cl}^{-}]$ إلى $3.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ، سوف لا يترسب Ag_2CrO_4 .

ب - النسبة المئوية لتركيز Cl^{-} المتبقى في المحلول، عندما يبدأ Ag_2CrO_4 في

الترسيب هي :

$$\frac{3.9 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-1}} \times 100 = 0.039\%$$

ويستخدم أيون الكرومات كدليل مرسيب (precipitation indicator) . إذ يمكن تقدير

تركيز أيون الكلوريد في محلول بمعايرة عينه من المحلول ، مقابل محلول قياسى من $AgNO_3$ ، باستخدام قطرات قليلة من K_2CrO_4 كدليل ، وأثناء المعايرة ، يترسب $AgCl$ ابيض اللون ، ويدل ظهور Ag_2CrO_4 الاحمر على أن ترسيب أيون الكلوريد قد يتم بصفة أساسية . وفى طريقة كمية من هذا النوع ، يكون تركيز CrO_4^{2-} المستخدم ، أقل بكثير من ذلك المذكور فى المثال السابق . ونتيجة لذلك ، فإن يلزم تركيز أعلى من Ag^+ ، لكى يبدأ ترسب Ag_2CrO_4 . وإن تركيز أدنى من أيونات الكلوريد ، سوف يكون موجودا فى المحلول ، عندما يبدأ Ag_2CrO_4 فى الترسب .

مثال (٢٢) احسب تركيز NH_4^+ الناتج من تفكك NH_4Cl ، واللازم لكى يمنع تكوين راسب من $Mg(OH)_2$ ، فى محلول $(0.030 M \text{ in } Mg^{2+})$ ، $(0.050 M \text{ in } NH_3)$ ، علما بأن $K_s, Mg(OH)_2 = 8.9 \times 10^{-12}$.

(ج) يحسب أولا أقصى تركيز من أيون OH^- ، الذى يمكن وجوده فى المحلول ، دون أن يتسبب فى ترسيب $Mg(OH)_2$.

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 8.9 \times 10^{-12} \quad ; \quad (5.0 \times 10^{-2})[OH^-]^2 = 8.9 \times 10^{-12}$$

$$[OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-10} \quad ; \quad [OH^-] = 1.3 \times 10^{-5} M .$$

ويمكن ، من تعبير ثابت تأين NH_3 ، أن تستنبط تركيز NH_4^+ ، الذى يمكنه أن يحفظ تركيز OH^- ، عند مستواه .

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad ; \quad \frac{[NH_4^+][1.8 \times 10^{-5}]}{[5.0 \times 10^{-2}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [NH_4^+] = 6.9 \times 10^{-2} M$$

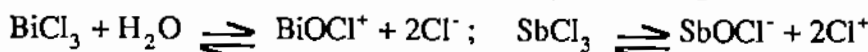
أى أن أقل تركيز من $[NH_4^+]$ ، يجب أن يوجد ، هو $0.069 M$.

خامسا ، فصل المخاليط و التعرف على الشقون الكاتيونية

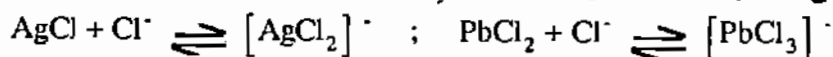
فى التحليل الوصفى ، قسمت الفلزات إلى مجموعات تحليلية ، وذلك طبقا لاختلاف نوابانيتها سواء على هيئة كلوريدات ، كبريتيدات ، وهيدروكسيدات ، وكربونات - فى الماء ، على أساس قيم حاصل نوابانيتها ، وسوف نتعرض للأسس النظرية لترسيب أيونات كل مجموعة بصفة موجزة .

١- المجموعة الأولى (الفضة Ag^+ ، والرصاص Pb^{2+} ، والزنثقون Hg_2^{+2}) .

وتتميز كلوريداتها بأقل قيمة لحاصل الإذابة ، ولذلك ، يمكن ترسيبها بإضافة محلول أى كلوريد . وتوضح مقارنته قيم النوبانة $PbCl_2 > AgCl > Hg_2Cl_2$ أن نوبانية كلوريد الرصاص ($K_s = 2.4 \times 10^{-5}$) قدر نوبانية كلوريد الفضة ($K_s = 1.5 \times 10^{-10}$) بحوالى 1.6×10^4 مرة وأن نوبانية كلوريد الرصاص ، قدر نوبانية كلوريد الزنثقون ($K_s = 3.5 \times 10^{-18}$) بحوالى 6.9×10^{12} مرة . وبذلك نرى أن أيونات الفضة ، أو الزنثقون ، تترسب ترسيبا تاما من المحلول عند إضافة حمض HCl ، بينما لا يترسب الرصاص ترسيبا تاما . ويتبقى جزء ليترسب فى المجموعة الثانية . ويستخدم لعملية الترسيب ، زيادة من حمض HCl ، وذلك لمنع ترسيب اكسى كلوريد البزموت ، والانتيمون اللذان ينتجان من أملاح كلوريداتها (أى تحللها مائيا) :

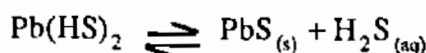


وتعمل أيونات الهيدروجين ، الناتجة من حمض HCl ، على إزاحة الاتزانين السابقين نحو اليسار . الا أنه يجب مراعاة ، أن إضافة وفرة من أيونات الكلوريد ، قد تؤدي إلى تكوين أملاح مترابطة للفضة ، والرصاص ، قابلة للنوبان .



وأذا تشبع محلول حمض HCl بغاز H_2S فإن تركيز أيون الكبريتيد فيه يكون صغيرا للغاية . إذ يحتوى 10 ml مشبع بغاز H_2S (حيث $[H^+] = 0.3 M$ فى هذا المحلول) على سبع أيونات S^{2-} تقريبا .

وإذا وجدت أيونات Pb^{2+} فى مثل هذا المحلول ، سوف يترسب فى الحال PbS ، ويبدو أن الراسب قد تكون نتيجة لتفاعل أيونات Pb^{2+} مع أيونات S^{2-} . وهناك أدلة بالنسبة لهذا المثال (وترسيبات كبريتيدات مشابهه) على أنه يتكون فى الحال ، مركب الهيدروكبريتيد الذى يتفكك بعد ذلك ليكون الكبريتيد العادى .



ومن الجدير بالذكر ، أنه تعرف هيدروكسيدات كثير من الفلزات التى تكون أكاسيد موازية ، مثل هيدروكسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ الذى هو فى الحقيقة اكسيد مماء للرصاص $PbO \cdot x H_2O$. ومن الممكن لهيدروكبريتيد الرصاص أن يتكون نتيجة لتفاعل أيونات Pb^{2+} مع أى من جزيئات H_2S ، أو أيونات HS^- ، حيث تكون تركيزات H_2S ، HS^- ، اكبر

بكثر من تركيز S^{2-} . ومن الممكن كذلك الاستفادة من قيمة K_s ، لحساب الظروف المناسبة لتكوين الراسب المطلوب ، أو شروط التفاعل التي تمنع تكوين الراسب .

مثال (٢٣) محلول 0.050 M in Fe^+ ، $0.050 \text{ M in Pb}^{+2}$ ، 0.30 M in H^+ تشبع بغاز H_2S . وإذا كانت $K_s \text{ PbS} = 7 \times 10^{-29}$ ، $K_s \text{ FeS} = 4 \times 10^{-19}$. بين هل يترسب PbS مع FeS أو يترسب PbS بمفرده من هذا المحلول .
(ج) بالنسبة لأي محلول مشبع من H_2S يكون $[H^+]^2 [S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-22}$.

وحيث أن هذا المحلول يكون 0.30 M in H^+ ، فإن

$$\therefore (3.0 \times 10^{-1})^2 [S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-22} \quad ; \quad [S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-12} \text{ M}$$

وحيث أن كلا من أيونات Pb^{+2} ، Fe^{+2} ثنائية، فإن تعبير الحاصل الأيوني هو :
 $[M^{2+}] [S^{2-}]$ ، حيث تعبر M^{2+} عن أيون أي من الفلزين . وحيث أن كلا منهما موجود في المحلول بتركيزات 0.05 M فإنه يتبين من قيمة الحاصل الأيوني لأي منهما :
 $[M^{2+}] [S^{2-}]$

$$(5.0 \times 10^{-2}) (1.2 \times 10^{-12}) = 6.0 \times 10^{-23}$$

أن الحاصل الأيوني لمركب PbS أكبر من قيمة K_s له ، وبذلك سوف يترسب PbS . ونظرا لأن قيمة الحاصل الأيوني لمركب FeS أقل من K_s له ، وبالتالي لم تتعدى نوبانية FeS فإنه لا يترسب .

مثال (٢٤) احسب تركيز أيون الهيدرونيوم في محلول $0.050 \text{ M in Ni}^{2+}$ اللازم

لكي يمنع ترسيب NiS عندما يكون المحلول مشبعًا بغاز H_2S ، علما بأن $K_s ; NiS = 3 \times 10^{-21}$

$$[Ni^{2+}] [S^{2-}] = 3 \times 10^{-21} \quad (\text{ج})$$

$$(0.050) [S^{2-}] = 3 \times 10^{-21} \quad ; \quad [S^{2-}] = 6.0 \times 10^{-20}$$

أي يجب أن يكون $[S^{2-}]$ أقل من $6 \times 10^{-20} \text{ M}$ إذا لم نرغب في ترسيب NiS .

$$[H^+]^2 [S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-22} \quad \text{وبالنسبة لمحلول مشبع بغاز } H_2S \text{ يكون}$$

$$[H^+]^2 (6 \times 10^{-20}) = 1.1 \times 10^{-22} \quad ; \quad \therefore [H^+] = 0.04 \text{ M}$$

أي يجب أن يكون $[H^+]$ أكبر من 0.04 M لكي يمنع ترسيب NiS .

وتوضح الأمثلة السابقة طريقة هامة في جدول التحليل الوصفي ، حيث يمكن فصل بعض الكاتيونات على هيئة مجاميع على أساس ما إذا كانت كبريتيداتها تتكون في المحاليل الحمضية أو القلوية . ومن الجدير بالذكر أن الطرق الحسابية لانظمة الكبريتيدات ، أكثر تعقيدا ، ويجب أن نأخذ في الاعتبار ، تكوين الأيونات المتراكبة ، وتفاعلات التحلل المائي (التميؤ) . كما أن عملية الوصول إلى حالة الاتزان بالنسبة لانظمة الكبريتيدات بطيئة ، مما يصعب معه قياس قيم ثابت اتزانها .

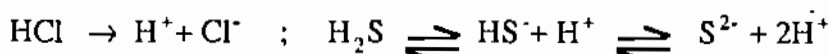
وعند ما تترك كبريتيدات بعض الكاتيونات (مثل Zn^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+}) لفترة من الزمن ، فإنها تصبح أقل قابلية للذوبان ، وذلك لاحتمال تحولها من هيدروكبريتيد إلى كبريتيد . ومن المعتقد حدوث عملية إعادة ترتيب للأيونات في شكل بلورى أكثر ثباتا . وذلك ، فإنه للاغراض العملية ، تتغير قيم K_s لبعض الكبريتيدات بمرور الزمن .

ب - المجموعة الثانية: وتشتمل هذه المجموعة على عناصر Bi^{3+} ، Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Hg^{2+} بالإضافة إلى Pb^{2+} ، وكذلك أيونات As^{3+} ، Sb^{3+} ، Sn^{3+} . وهى تترسب على هيئة كبريتيدات من محلول HCl ، $0.3M$ ، امر فيه غاز H_2S . وتنقسم هذه المجموعة إلى قسمين (أ) ، و(ب) تبعا لقابلية نويان الكبريتيدات المترسبة في محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر . فعناصر المجموعة ٢ هى عناصر فلزية (Bi^{3+} ، Cd^{2+} ، Hg^{2+} ، Cu^{2+}) ، وكبريتيداتها لاتنوب في محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر (إلا أن $Cu S$ قد ينوب إلى حد ما في وجود قليل من HCl) . ولذلك يجب غسل الرواسب المتكونه ، جيدا بعد ترشيحها ، لتخليها من آثار الحمض .

أما عناصر المجموعة ٢ب (As^{3+} ، Sb^{3+} ، Sn^{3+}) فهى عناصر لافلزية ، وكبريتيداتها المترسبة ، تنوب في محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر .

وفى حين يمكن ترسيب عناصر المجموعة الرابعة على هيئة كبريتيدات (Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Mn^{2+} ، Zn^{2+}) ، إلا أن حاصل الإذابة لكبريتيدات المجموعة الثانية (3.6×10^{-29} - 4×10^{-70}) أصغر بكثير منه بالنسبة لكبريتيدات المجموعة الرابعة (1.4×10^{-15} لكبريتيد النجنيز ، 1×10^{-20} لكبريتيد الخارصين) . ويتطبيق طريقة الأيون المشترك ، فإنه يمكن ضبط النويانية في محاليل تشمل على أيون الكبريتيد ، بحيث يصبح المحلول المشبع بغاز H_2S ، فى وجود HCl ، محتويا على كمية من أيونات الكبريتيد (تركيزها 10^{-22}) تكفى لترسيب أيونات المجموعة الثانية على هيئة كبريتيدات (حيث يكون

الحاصل الأيوني $< K_s$ لها) ، تون كبريتيدات المجموعة الرابعة (حيث يكون الحاصل الأيوني $> K_s$ لها) . ويؤدى وجود الكتروليت قوى مثل حمض HCl بتركيز 0.3M فى محلول مشبع بغاز H_2S إلى أن يقلل تركيز أيون S^{2-} من $1.2 \times 10^{-15} \text{ g.ion/l}$ فى الماء النقى ، إلى $1.7 \times 10^{-22} \text{ g.ion/l}$. وفى هذه الظروف ، يصبح التركيز الصغير جدا من أيونات S^{2-} المتبقية فى المحلول (نتيجة لوجود الأيون المشترك H^+ الذى أضعف تأين H_2S) ،



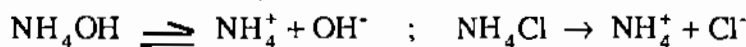
كافيا للوصول إلى قيمة حاصل أيونى يزيد بقليل جدا عن قيمة K_s لكبريتيدات المجموعة الثانية فقط .

ومع ذلك ، فإذا زاد تركيز HCl فى المحلول عن 0.25M ، تنوف يقل تركيز أيون S^{2-} عن 10^{-22} . وقد لا يترسب CdS نظرا لكبر قيمة K_s له نسبيا .

ج - المجموعة الثالثة (Cr^{3+} ، Al^{3+} ، Fe^{3+})

تترسب أعضاء تلك المجموعة على هيئة هيدروكسيدات ، ويعتمد الترسيب على قيم K_s وتركيز أيونات OH^- . ويلزم التحكم فى تركيزات أيونات OH^- فى المحلول ، حتى لا تترسب هيدروكسيدات المجموعة الرابعة أيضا ، ولذلك يضاف الكتروليت ضعيف مثل

NH_4OH ، بالإضافة إلى تركيزات مختلفة من أيونات الأمونيوم على هيئة ملح أمونيومى

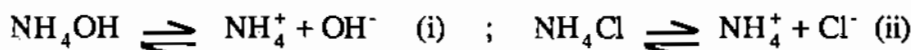
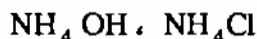


ولما كانت إضافة كمية معقولة من محلول NH_4Cl ، سوف تنقص من أيونات الهيدروكسيل إلى الحد المطلوب ، فإنه يمكن استخدام خليط من $NH_4Cl + NH_4OH$ لترسيب فلزات المجموعة الثالثة على هيئة هيدروكسيدات ، ومنع ترسيب هيدروكسيدات الماغنسيوم ، وهيدروكسيدات عناصر المجموعة الرابعة الأكثر ذوبانية .

د - المجموعة الرابعة (Zn^{2+} ، Mn^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+})

تترسب عناصر هذه المجموعة على هيئة كبريتيدات - مثلها فى ذلك مثل عناصر المجموعة الثانية - ولكن يعتبر تركيز أيون S^{2-} (فى وجود HCl ، 0.3M) ، الذى سبق استخدامه فى ترسيب أيونات المجموعة الثانية ، صغيرا ، بحيث أن الحاصل الأيونى لفلزات المجموعة الرابعة لن يتخطى حينئذ قيمة K_s لها .

ولزيادة تركيز أيون S^{2-} ، يجب امرار غاز H_2S فى المحلول بعد إضافة كل من



ويلاحظ أن الاتزان فى المعادلة (i) سوف يزاح نحو اليسار نتيجة لزيادة تركيز أيون NH_4^+ ، وتظهر تأثيرات فعل الأيون المشترك ، ويصبح المحلول ضعيف القاعدية .

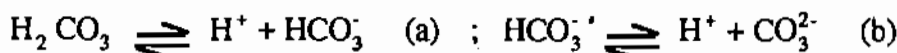
وعند إضافة H_2S ، سوف يحدث التفكك (iii) $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$. وتتحد أيونات OH^- (الناجمة من المعادلة i) مع أيونات H^+ (الناجمة من المعادلة iii) ، مما يؤثر على اتزان المعادلة (iii) ويزيحه نحو اليمين ، ويزداد $[\text{S}^{2-}]$ ، حتى يصل إلى القدر الكافى لترسيب عناصر المجموعة الرابعة . ويمكن الحصول على القدر الكافى من أيون S^{2-} بإضافة كبريتيد الأمونيوم تام التآين فى المحلول .



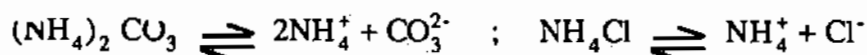
تترسب عناصر هذه المجموعة على هيئة كربونات ، وذلك من محاليل نشابدرية . تحتوى على كربونات الأمونيوم ، حيث يضاف محلول NH_4OH ، NH_4Cl ، ثم $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ الى محلول الملح .

ويجرى ترسيب هذه المجموعة من المحاليل الساخنة ، حتى تكون الفرصة متاحة لحدوث تفكك لآية بيكربونات موجودة ، على هيئة شوائب مع كربونات الأمونيوم . ويمكن تبسيط عملية الترسيب كما يلى :

١ - يتآين حمض الكربونيك على خطوتين



٢ - تؤدي إضافة كمية معتدلة من NH_4Cl ، إلى وجود أيون NH_4^+ المشترك ، والذي يعمل على الإقلال من تركيز أيون CO_3^{2-} الناتج من تفكك $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ، ومن ثم الوصول إلى قيمة حاصل أيونى فقط لترسيب فلزات المجموعة الخامسة ، وتكون فى نفس الوقت أقل من قيمة K_a لكربونات الماغنسيوم (إن وجد فى الخليط) ، مما يمنع من ترسيبها مع عناصر المجموعة الخامسة .



٣ - يجب عدم إضافة زيادة من محلول NH_4Cl ، لأنه يعمل على إذابة راسب من

الكربونات المتكونه .



وعلى أيه حال ، فإن رفع درجة الحرارة إلى 60°C ، يساعد على إتمام التفاعل المضاد ،
الذى تتحلل فيه كربونات الامونيوم فى المحلول .

٤ - يمكن أن تتعمياً (تتحلل مائياً) كربونات الامونيوم ، الناتجة من التفكك جراثياً ،

طبقاً للمعادلة التالية:



ويتم اضعاف تلك العملية ، بزيادة تركيز أيون OH^- فى المحلول ، وذلك بتأثير المحلول المنظم المكون من NH_4OH ، NH_4Cl (إذ أن فائدة وجود أيون OH^- فى المحلول ، هى ازاحة الاتزان فى التفاعل (b) نحو اليمين) حيث يزداد تركيز أيون CO_3^{2-} ، بحيث يصبح كافياً فقط لترسيب كاتيونات عناصر المجموعة الخامسة ، ولا يكون كافياً لترسيب كربونات الماغنسيوم.

مثال (٢٥) : احسب أقصى تركيز ممكن لأيونات Ni^{+2} فى الماء المشبع بغاز

H_2S عند 20°C وقيمة $\text{pH} = 3.0$ بواسطة HCl علماً بأن $K_s ; \text{NiS} = 3 \times 10^{-21}$ (جـ) يمكن إيجاد تركيز أيون S^{2-} من إتزان H_2S الذى يتأين على خطوتين لكل

خطوة ثابت اتزانها :



حيث أن التفكك الكلى عبارة عن مجموع تفكك الخطوتين ، فإن ثابت الاتزان الكلى $K_{1,2}$ يساوى حاصل ضرب $K_{a_1} \times K_{a_2}$:

$$K_{a_{1,2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_{a_{1,2}} = 9.1 \times 10^{-8} \times 1.1 \times 10^{-12} = 1.0 \times 10^{-19}$$

والمحلول المشبع بغاز H_2S يكون تقريباً 0.10 M عند 20°C ، وتعنى القيمة الصغيرة جداً للمقدار $K_{a_{1,2}}$ أن تفكك H_2S بسيط جداً ، وبذلك يكون :

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mole liter}^{-1} ; \text{ and } [\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-20}$$

وحيث أن HCl قد استخدم في ضبط القيمة عند pH = 3

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mole liter}^{-1}$$

$$\therefore [\text{S}^{2-}] = K_{a_{1,2}} \times \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 1.0 \times 10^{-19} \times \frac{0.10}{(1.0 \times 10^{-3})^2}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mole liter}^{-1}$$

وأقصى تركيز لأيون النيكل هو

$$[\text{Ni}^{+2}] = \frac{K_{sp}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{3 \times 10^{-21}}{1 \times 10^{-14}} = 3 \times 10^{-7} \text{ mole liter}^{-1}$$

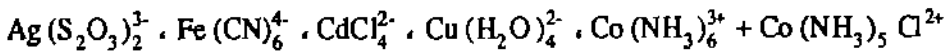
سادساً ، الاتزان الذي يشتمل أيونات مترابطة

Equilibria involving complex ions.

سبق أن أوضحنا أن الأيون المترابطة عبارة عن تجمع (aggregate) تكون من كاتيون مركزي فلز (عادة أيون عنصر انتقالي transition metal ion) محاطا بعدد من الليجندات (المتصلات) (ligands) . والليجند في المترابطة قد يكون أيونات ، جزيئات ، أو الاثنين معاً .

ويمكن إيجاد شحنة الأيون المترابطة بجمع شحنات الجسيمات المكونه له ، وأمثلة

الأيونات المترابطة هي :



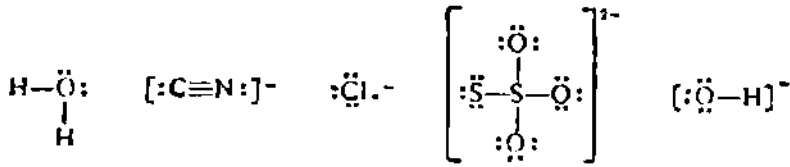
ويجب أن يكون للليجند (ligand) زوج من الإلكترونات غير المشاركة

(unshaired electron pair) ترتبط عن طريقها بالأيون المركزي فيعمل جزيء الامونيا

NH_3 مثلاً كليجند عند تكوين الأيونات المترابطة - في حين لايقوم أيون الامونيوم NH_4^+

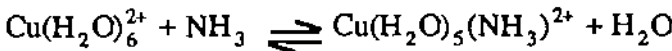
بذلك .

وبالإضافة إلى الأمونيا ، تقوم كثير من الجزيئات ، والأيونات بهذه المتطلبات .



ويختلف ثبات الأيونات المترابكة اختلافاً كبيراً ، فتكون كاتيونات المجموعة IA ، IIA فقط تجمعات (aggregates) مرتبطة ببعضها ارتباطاً ضعيفاً (loosely held together) عن طريق تجاذبات كهروستاتيكية ضعيفة من النوع أيون - مزدوج قطب (Ion - dipole) ، أو أيون - أيون (Ion - Ion) بدلاً من مترابكات أيونية (Ion complexes) . ومن الناحية الأخرى توجد الأيونات المترابكة الثابتة جداً مثل $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ، $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ حيث يكون فيها قوة التجاذب بين الأيونات المركزية والليجند ، من نفس مرتبة الرابطة لتساهمية (covalent bond) .

كما تكون جميع الأيونات مائة في المحاليل المائية . ويجب النظر إلى أغلب أيونات الفلزات المائة على أنها أيونات مترابكة ، نظراً لأن لكل أيون فلزي عدد محدد من جزيئات الماء المرتبطة به بقوة ، ومن الصعب تحديد هذا العدد . كما أنه لم يمكن بعد التأكد من معرفته بالنسبة لبعض الأنواع ومع ذلك ، يحتمل أن تتكون المترابكات في المحاليل المائية عن طريق إحلال ليجنات أخرى محل ليجنات الماء ، فمثلاً .



وللسهولة ، لا تكتب جزيئات الماء الموجودة على هيئة ليجنات

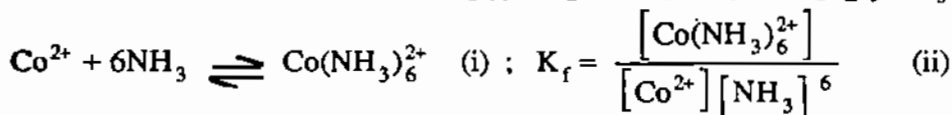


وعندما نكتب الرمز Co^{2+} للتعبير عن الأيون في المحلول المائي ، يكون مفهوماً أن هذا الأيون العارى غير موجود ، وأن جزيئات الماء اللازمة للإمائه مرتبطة تناسقياً (coordinated) مع الفلز .

وبذلك فإن كيمياء الأيونات المترابكة في المحاليل هي كيمياء إحلال ليجنات أو أيون بأخر

في غلاف التناسق (coordination shell) حول الفلز .

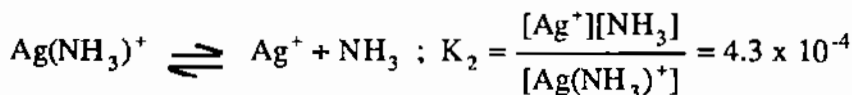
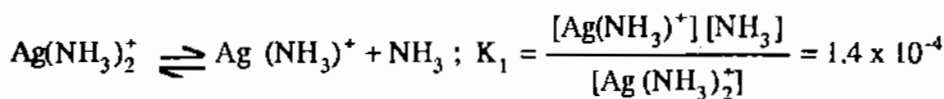
والسهولة يعبر مثلاً عن تكون مترابك الأمين لأيون Co^{2+} ، كما لو أنه عبارة عن إضافة NH_3 إلى أيون الكوبلت ذي الشحنتين الموجبتين :



وتمثل الصيغة (ii) معادلة ثابت الاتزان لهذا التفاعل .

وحيث أن الإتران يخص تكوين المترابك، فإن K_f يعرف بثابت تكوين المترابك (formation complex). وبالنسبة لتكوين سداسي أمين الكوبلت Hexaammine cobalt (II) فإن $K_f = 1 \times 10^5$ ، ولا يوجد فرق من حيث المبدأ بين رياضيات مسائل ثابت التكوين، وتلك الخاصة بتفكك الأحماض أو القواعد . وعند كتابة المعادلة (i) على هيئة تفكك $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ، يستعمل مقلوب قيمة K_f . ومجرد إضافة NH_3 إلى محلول Co^{2+} يتحد بعض NH_3 مع Co^{2+} مكوناً بعض الأيونات المترابكة . وعند الاتزان بعد إضافة NH_3 ، يمكن حساب تركيز الأيون المترابك ، NH_3 ، وأيونات Co^{2+} الحرة (المعاهة فعلاً) . من العلاقة (ii).

تحدث عملية تفكك أو تكوين الأيون المترابك على خطوات ، إذ يتفكك مثلاً أيون $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ كما يلي :



ويسمى حاصل ضرب ثابتي التفكك ، بثابت عدم الثبات (أو ثابت عدم الاستقرار) (instability constant) لأيون $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. ويرادف عدم الثبات هذا ، التفكك الكلي للأيون :



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

$$K_{\text{inst}} = K_1 K_2 = (1.4 \times 10^{-4}) (4.3 \times 10^{-4}) = 6.0 \times 10^{-8}$$

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

ويسمى مقلوب ثابت التفكك ، الذي يعبر عن اتزان التفاعلات المكتوبة في الاتجاه العكسي ،

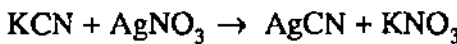
بثابت التكوين (formation constant) أو ثابت الثبات (stability constant) .



من العلاقة :

$$K_s = \frac{1}{K_{\text{ins}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]^2}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

وقيم ثابت الاتزان لخطوات التفكك الفردية غير معلومة بالنسبة لكثير من المترابكات ، بالرغم من أنه يمكن تقدير قيم عدم الثبات الكلي . ولكن يجب تفسير ثابت عدم الثبات الكلي لأيون مترابك بحذر نظراً لأن المعادلة الكيميائية الخاصة به لاتأخذ الخطوات البينية في الاعتبار . وعند إضافة محلول سيانيد البوتاسيوم إلى محلول نترات الفضة يتكون راسب أبيض من سيانيد الفضة :



وبعد إتمام الترسيب ، ينوب هذا الراسب ثانياً عند استمرار إضافة زيادة من سيانيد البوتاسيوم .

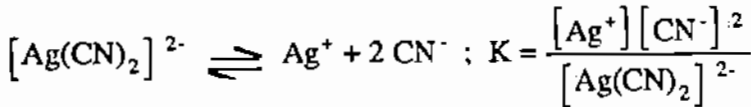


ويعزى هذا الذوبان إلى تكوين الأيون المترابك $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{2-}$. وقد أثبت التحليل الكهربائي للمحلول إنتقال هذه الأيونات المترابكية إلى المصعد .

إذا أن أيون الفضة قد فقد ذاتيته كأيون موجب وأصبح جزءاً من الأيون المترابك سالب

الشحنة . ولايستجيب للتفاعلات الخاصة بأيون الفضة ، وقد وجد من التفكك الجزئي لهذا

الأيون المترابك :



أن قيمة ثابت تفككه صغيرة جداً ، وأن تركيز أيونات الفضة الناتجة تكفى لترسيب كبريتيد الفضة ($K_s = 1 \times 10^{-50}$) عند إضافة كبريتيد ذائب للمحلول ، إلا أنها لا تكفى لترسيب كلوريد الفضة ($K_s = 1 \times 10^{-10}$) عند إضافة كلوريد ذائب إليه . وبالرغم من ذلك فقد وجد أنه يكفى فى عملية طلاء المعادن بالفضة ، ويفضل استخدامه بدلا من محلول نترات الفضة الذى يؤدي إلى تكوين طبقة متبلرة . وباستمرار ترسب أيونات الفضة يختل الاتزان ويزداد تفكك الأيون المترابك إلى أيونات بسيطة .

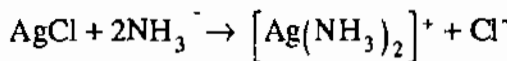
ويستفاد من خاصية أن النحاس ، والكاديوم يكونان أيونات مترابكة مع السيانيد ، فى عملية فصل الكاديوم عن النحاس فى مخلوط منهما . إذ يضاف سيانيد البوتاسيوم إلى محلول خليط أملاح الكاديوم والنحاس حتى ينوب الراسب المتكون ، وحينئذ يشتمل الخليط على الأيونات المترابكة التالية



ونظراً لأن ثابت تفكك أيون الكاديوم المترابك أكبر من ثابت تفكك أيون النحاس المترابك ، فإنه عند إضافة H_2S إلى هذا المحلول سوف يترسب كبريتيد الكاديوم فقط ، حيث تكون أيونات الكاديوم الناتجة كافية لترسيب كبريتيده ، بينما لا تكفى أيونات النحاس الناتجة للوصول إلى قيمة حاصل إذابة كبريتيد النحاس فتبقى فى المحلول .

وهكذا نرى أن أيون الفلز الموجب يرتبط بأيونات أخرى سالبة ، أو جزيئات متعادلة ، لتكوين أيونات مترابكة ، تكافؤها بساوى المجموع الجبرى لشحنات الأيونات المكونه لها فى الحالة الأولى ، أو يكون لها تكافؤ الأيون البسيط فى الحالة الثانية .

وعند ذوبان كلوريد الفضة فى الأمونيا ، يتكون كلوريد الفضة التوشادى . الذى تتوزع فيه شحنة أيون الفضة على الأيون المترابك كله :



وعند إضافة محلول الأمونيا الى محلول كبريتيد النحاس ، يتكون أولاراسب أزرق باهت من هيدروكسيد النحاسيك الذى ينوب فى زيادة الأمونيا ، مكونا المترابك $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ، والذى يكسب المحلول لونا أزرقا داكنا . ولا يكون هذا الأيون المترابك راسبا مع فوسفات

النحاس ، مثلما تعطى كبريتات النحاس . وعند إمرار H_2S في المحلول ، يترسب كبريتيد النحاس $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4 NH_3$ ، ونظراً لأن أيونات النحاس الناتجة من تفكك الأيونات المتراكبة ، تكفى لترسيب الكبريتيد . ويزاح الأتزان ، ناحية اليمين . ويستمر الترسيب حتى يتحول النحاس كله الى كبريتيد .

مثال (٢٦) : احسب درجة تفكك $[Ag(NH_3)_2]^+$ إذا كان

$$K_{ins} = 6.3 \times 10^{-8} \quad \text{وأن} \quad [Ag(NH_3)_2]^+ = 0.10 \text{ M}$$

(ج) التفاعل المتضمن هو

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

$$K_{ins} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

ويتضح من التفاعل أن $2[Ag^+] = [NH_3]$ or $[Ag^+] = \frac{1}{2}[NH_3]$

وكذلك $[Ag(NH_3)_2]^+ = 0.1 - [Ag^+]$

وحيث أن الأيون المتراكب يتفكك إلى مدى صغير ، كما هو واضح من قيمة ثابت عدم

الاستقرار الصغيرة ، فإنه يمكننا استخدام التقريب ، بأن

$$[Ag^+(NH_3)_2]^+ = 0.10 - [Ag^+] \approx 0.10$$

$$K_{ins} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+](2[Ag^+])^2}{0.10} = 6.3 \times 10^{-8}$$

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

$$\frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{1.2 \times 10^{-3}}{0.10} = 1.2 \times 10^{-4} \quad \text{درجة التفكك هي}$$

مثال (٢٧) : محلول $1.0 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ ، أصبح 0.50 M in NH_3 . احسب

تركيزات $[Ag(NH_3)_2]^+$ ، $[Ag(NH_3)]^+$ ، Ag^+

(ج) نعتبر أن الزيادة من NH_3 ، تحول أيون Ag^+ عمليا تماما إلى المتراكب الأعلى $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ، وبذلك يكون $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.
 ويؤدي تكون هذا التركيز من $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ إلى تقليل تركيز NH_3 بمقدار $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$. ولكن ممكن أن نعتبر أن هذه الكمية ، وكذلك كمية NH_3 التي تتفاعل مع H_2O لتكوين NH_4^+ مهملة ، بالمقارنة بتركيز NH_3 الابتدائي .
 ونرى من معادلة ثابت عدم الاستقرار أن

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6.0 \times 10^{-8} ; \frac{[\text{Ag}^+][5.0 \times 10^{-1}]^2}{(1.0 \times 10^{-3})} = 6.0 \times 10^{-8}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 2.4 \times 10^{-10} \text{ M}.$$

ويمكن تقدير تركيز $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ ، من قيم ثابت التفكك الذي يحدث على خطوات :
 $\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+ (\text{NH}_3)_2]^+} = 1.4 \times 10^{-4} ; \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [5.0 \times 10^{-3}]}{(1.0 \times 10^{-3})} = 1.4 \times 10^{-3}$
 $\therefore [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = 2.8 \times 10^{-7} \text{ M}$
 وتوضح مقارنة تركيزات جميع الكاتيونات ، الموجودة في المحلول ، صحة الافتراض الخاص ، باعتبار أن $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ هو المتراكب الأساسي الذي يحتوى أيون الفضة .
 علما بأن $K_f = 1.7 \times 10^{-10}$.

مثال (٢٨) احسب نويانية AgCl في محلول 0.10 M NH_3 .
 (ج) نفترض أن نويانية AgCl هي $S \text{ mole/l}$ ، وأن $[\text{Cl}^-] = S$ ، وحيث أن
 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10} ; [\text{Ag}^+] = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{S}$

وإذا اعتبرنا أن الجزء الأكبر من Ag^+ ، المذاب يدخل في محلول على هيئة

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = S \quad \text{فإن}$$

وحيث أنه يلزم جزيئان من NH_3 لكل أيون $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ فإن

$$[\text{NH}_3] = 0.10 - 2S ; \frac{[\text{Ag}][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6.0 \times 10^{-8}$$

$$\therefore \frac{\left(\frac{1.7 \times 10^{-10}}{S}\right)(0.10 - 2S)^2}{S} = 6.0 \times 10^{-8} ; \therefore \frac{(0.10 - 2S)^2}{S^2} = \frac{6.0 \times 10^{-8}}{1.7 \times 10^{-10}} = 3.53 \times 10^2$$

ويأخذ الجذر التربيعي ، نجد أن

$$\frac{0.10 - 2S}{S} = 19 ; S = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

وهي عبارة عن نوبانية AgCl في 0.10 M NH_3

$$[\text{NH}_3] = 0.10 - 2S = 9.0 \times 10^{-2} \text{ M} \quad \text{وتركيز } \text{NH}_3 \text{ هو}$$

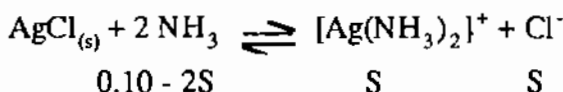
$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{S} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{وتركيز } \text{Ag}^+ \text{ هو}$$

ويمكن استنباط تركيز $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ كما يلي

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1.4 \times 10^{-4} ; \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [9.0 \times 10^{-2}]}{4.8 \times 10^{-3}} = 1.4 \times 10^{-4}$$

$$\therefore [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = 7.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

ويتضح من مقارنة تركيزات الأنواع المختلفة الموجودة في المحلول ، صحة الافتراضات التي ذكرت من قبل . وهناك حل آخر ، حيث تكتب معادلة التحول الكامل ، مع اعتبار أن S هي نوبانية AgCl المولارية .



ويمكن استنباط ثابت اتزان هذه المعادلة ،

بقسمة K_s AgCl على $K_{\text{inst}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$K_s \left(\frac{1}{K_{inst}} \right) = [Ag^+] [Cl^-] \left(\frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+] [NH_3]^+} \right)$$

$$(1.7 \times 10^{-10}) \left(\frac{1}{6.0 \times 10^{-8}} \right) = 2.8 \times 10^{-3}$$

وبذلك ، فإن

$$\frac{[Ag(NH_3)_2]^+ [Cl^-]}{[NH_3]^2} = 2.8 \times 10^{-3} \quad ; \quad \frac{x^2}{(0.10 - 2S)^2} = 2.8 \times 10^{-3}$$

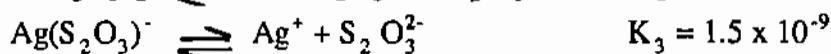
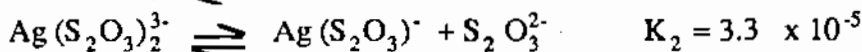
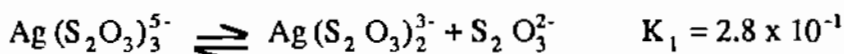
$$\therefore \frac{x}{(0.10 - 2S)} = 5.3 \times 10^{-2} \quad ; \quad x = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

$$\frac{S^2}{(0.10 - 2x)^2} = 2.8 \times 10^{-3} \quad ; \quad \frac{S}{(0.10 - 2x)} = 5.7 \times 10^{-2} \quad ; \quad S = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

وإذا استخدمت زيادة كبيرة من الليجند ، وكانت قيم كل خطوة من خطوات ثابت التفكك صغيرة ، فإنه يمكن الافتراض بأن المتراكب الاساسى فى المحلول ، هو ذلك الذى يشتمل على أقصى عدد من الليجندات (كما فى المثالين السابقين) .

ولكن ، هناك بعض الحالات التى لا يكون فيها هذا الافتراض صحيحا ، فمثلا بالنسبة

المتراكبات الناتجة من أيون Ag^+ ، وأيون الثيوكبريتات



يكون الافتراض بأن $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ يشتمل على كل أيونات الفضة عند تراكيزات

عالية ، من الثيوكبريتات ، غير صحيح . إذ أن ثابت تفكك الخطوة الأولى كبير نسبيا ،

ولذلك ، فإنه عند تراكيزات عالية من $S_2O_3^{2-}$ ، توجد تراكيزات يمكن ادراكها من كل من

$Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ ، $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$. وقد وجد أنه عند تركيز قدره 1M من $S_2O_3^{2-}$ ، أن

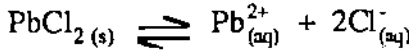
المحلول يشتمل على 16.7% من الفضة على هيئة أيونات $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ، 83.3% على

هيئة أيونات $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$. ولا يمكن الوصول إلى هذه النتائج باستخدام قيمة ثابت عدم

الاستقرار فقط 0.9×10^{-15} .

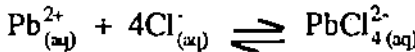
وما دمنا نعترف بأن تكوين المترابك الأيوني يحدث فعلا، وبالرغم من أننا رأينا في دراستنا السابقة لتأثير الأيون المشترك أنه يقلل الذائبية إلى حد كبير، إلا أنه ليس من المستغرب أن يتحول الكتروليت شحيح النوبان إلى الحالة الذائبة في محلول، عند إضافة كاشف يكون معه أيونا مترابكا، حيث قد تؤدي إضافة محلول مركز يحتوي على أيون مشترك إلى تحول صلب، إلى الحالة الذائبة.

فعند إضافة محلول حمض HCl مركز (أو محلول مركز لأي كلوريد أيوني) إلى محلول مركز من كلوريد الرصاص، في تلامس مع صلب غير ذائب، فإن

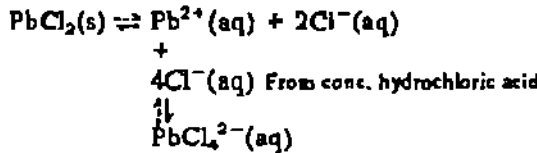


ومن المتوقع عند إضافة $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ أنه سوف يزيح الاتزان نحو اليسار، أي يجعل كلوريد الرصاص أقل قابلية للنوبان. ولكننا نجد أن التركيز العالي من أيونات $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ ،

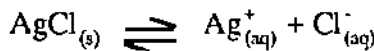
سوف يتحد مع أيونات $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ ، ليكون الأيون المترابك $\text{PbCl}_4^{2-}_{(aq)}$



إذ أن تركيز $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ ، سوف ينخفض إلى مستوى أقل لدرجة لا يمكن معها تخطي قيمة K_s لكلوريد الرصاص، وتنتج حالة نوبان. ويمكن التعبير عن التغير الكلي باتزانين متنافسين



ويعتبر نوبان AgCl في NH_3 مثلا آخر لاذابة المواد شحيحة النوبان عن طريق تكوين أيونات مترابكة.



فتؤدي إزالة أيونات Ag^{+} من المحلول عن طريق تكوين مترابك فضة - أمونيا، إلى ازاحة الاتزان، نحو اليمين وينتج عنه نوبان زيادة من $\text{AgCl}(s)$.

كما أن قليلا من الفلزات تكون مترابكات أيونات الثيو (مثل SbS_2^{3-} ، SnS_3^{2-} ،

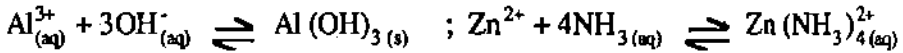
وقد يشتمل التركيب الفعلي لهذه الأيونات على أيون HS^{-} ، AsS_2^{3-} ، HgS_2^{2-}).

يمكن الاستفادة من تكوين مترابك أيون الثيو في فصل راسب الكبريتيد . فيمكن مثلا فصل مكونات خليط من CuS (الذى لا يكون مترابك ثيو) ، As_2S_3 فى محلول قاعدى يحتوى على أيون S^{2-} ، عند قيمة pH عالية ، لكى يمكن الاحتفاظ بتركيز عالى نسبيا من S^{2-} .

$\text{CuS}_{(s)} + \text{S}^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{no reaction}$; $\text{As}_2\text{S}_{3(s)} + 2\text{S}^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{AsS}_3^{3-}_{(aq)}$
وقد يشتمل تفاعل As_2S_3 على أيون HS^- ، أوجزيئات H_2S . وقد يكون التركيب

الفعلى للأيون المترابك هو $\text{As}(\text{SH})_4$

وإذا عومل محلول يحتوى على أيونات Al^{3+} ، Zn^{2+} بمحلول منظم من NH_3 ، عند أس هيدروجينى قلوئى متحكم فيه (controlled) ، فإن $\text{Al}(\text{OH})_3$ سوف لايترسب ، فى حين يتبقى Zn^{2+} فى المحلول ، على هيئة $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. ويؤدى تكون الأيون المترابك إلى منع ترسيب $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ، فى حين لا يكون Al^{3+} مترابك الامونيا .

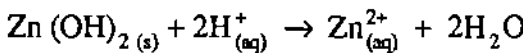


وغالبا ما تكون الأيونات المترابكة ملونة . ونظرا لأن المترابك $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ أحمر قاتم ، فإن تكون هذا اللون عند إضافة SCN^- إلى المحاليل ، يصلح كاختبار للكشف عن أيون Fe^{3+} .

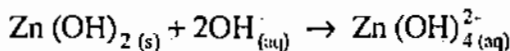
التسرد Amphoterism

يمكن للماء ، طبقا لنظرية لورى - برونستد ، أن يسلك كحمض ، عندما يعطى بروتونا ، أو قاعدة عندما يستقبل بروتونا . كما تتصف أيضا هيدروكسيدات بعض المعادن ، والتي تعرف بالهيدروكسيدات المترددة (amphoteric hydroxides) بهذه الخاصية . إذ تذوب هذه الهيدروكسيدات عديمة النويان فى الماء ، فى محاليل ذات اس هيدروجينى عالى ، أو أس هيدروجينى منخفض .

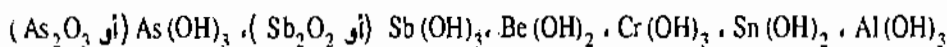
فمثلا ينوب هيدروكسيد الخارصين فى زيادة من HCl ، لتكوين محاليل ZnCl_2 .



كما ينوب أيضا $\text{Zn}(\text{OH})_2$ فى محلول هيدروكسيد الصوديوم ، مكونا خارصينات الصوديوم $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$.



ومن الأمثلة الأخرى للهيدروكسيدات المترددة ، نذكر :



وتبدى كثير من المركبات مثل Ag_2O ، AgOH ، Cu (OH)_2 ، هذه الخاصية

بدرجة أقل . وتتفاعل الاكاسيد التي ترادف الهيدروكسيدات المترددة ، بنفس الطريقة .

وان كاتيون الهيدروكسيد المتردد ، له القابلية لتكوين أيونات مترابكة ، مع

OH^- ، H_2O . فقد امكن مثلاً تمييز أيون $\text{Zn (H}_2\text{O)}_6^{2+}$ ، كأحد الكاتيونات المترابكة

الموجودة فى محلول كلوريد الخارصين ، ومن المعتقد أن أيون مترابك المائى يكون مترابكات

أخرى - اعتماداً على قيمة pH - والتي تحل فيها أيونات OH^- محل جزئىء أو أكثر من

H_2O أى أن

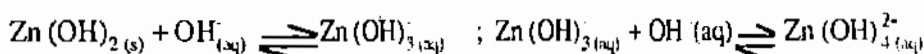
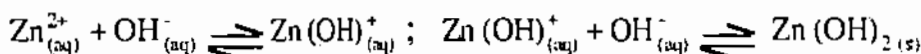


وعادة ماتكتب المعادلات بون توضيح الماء المرتبط تناسقياً (coordinated water) .

وفى كثير من الاحيان ، يكون هناك شك بالنسبة لعدد جزيئات H_2O المتناسقة . وتستخدم

المعادلات التالية لتوضيح التفاعلات التي تحدث عند زيادة تركيز OH^- تدريجياً فى محلول

$\text{Zn}^{2+}_{\text{(aq)}}$:



وعندما تصل pH الى القيمة المناسبة ، يلاحظ ترسب Zn (OH)_2 ، ويتوالى زيادة

قيمة pH ينوب الراسب . وتعتمد الصيغ الجزيئية الموضحة للأيونات المترددة ، على

حقيقة أنه أمكن فصل NaZn (OH)_3 ، NaZn (OH)_4 من هذه المحاليل .

ويمكن أن تنعكس هذه العملية ، فعندما ، تصبح محاليل الخارصينات حمضية ، تحدث

إزاحة على خطوات لأيونات OH^- فمثلاً



وعلى العموم تعتبر الأنظمة المترددة معقدة جداً ، ويعوزها مزيد من الدراسة . وهناك

شك فى قيم تأين اتران كثير من انظمة الهيدروكسيدات ، و ثوابت تفاعلاتها التي تحدث على

خطوات غير معلومة .

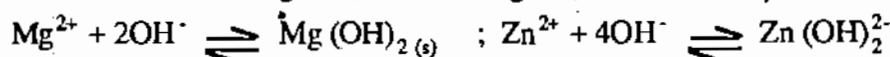
ويمكن من تعيين ثابت تفكك مادة مترددة ، أن نتوقع ميلها للتأين كحمض ، أو قاعدة .
فإذا كان $K_a = K_b$ لها ، كان ميل تلك المادة للتأين كحمض ، مساويا لميلها للتأين
كقاعدة.

وإذا كانت $K_a < K_b$ ، كان ميلها للتأين كقاعدة أكبر من ميلها للتأين كحمض .
وإذا كانت $K_a > K_b$ ، كانت قابليتها للتأين كحمض أكبر من ميلها للتأين كقاعدة .
فمثلا بالنسبة لهيدروكسيد الخارصين $K_b = 4.7 \times 10^{-11}$ ، $K_a = 1 \times 10^{-20}$ ،
تكون قابليته للتأين على هيئة قاعدة ، أكبر من قابليته للتأين على هيئة حمض . ومثلة
 $Pb(OH)_2$ ، $Al(OH)_3$.

أما As_2O_3 ، $Sb(OH)_3$ ، As_2O_2 ، فإنها تستهلك في محاليلها على هيئة أحماض ،
حيث $K_a > K_b$. وبالإضافة إلى المترابكات وحيدة النواة (mononuclear complexes) ،
التي تشتمل على ذرة فلز واحدة متناسقة ، فإنه يوجد أيضا مترابكات عديدة النواة
(polynuclear complexes) مثل $Sn_2(OH)_4^{2+}$ ، $Sn(OH)^+$ ، $Sn_2(OH)_2^{2+}$ ،
والتي يقترح وجودها في المحاليل الحمضية لأيونات Sn^{2+} .

وبالرغم من أن الألومينات $Al(OH)_4^-$ ، توجد عند تركيز OH^- قدره $0.1M - 1.5$
إلا أنه يعتقد ، عند قيم أدنى من تلك القيمة ، أو أعلى منها ، أن يكون المترابك الاساسي
للألومنيوم - هو عديد النواة .

ويستفاد من الخاصية المترددة لبعض الهيدروكسيدات ، في الكيمياء التحليلية مثل فصل
 $Mg(OH)_2$ عديم اللون ، من خليطه مع أيون الخارصينات في محلول قلوي .



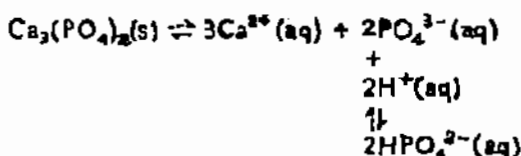
وفي عملية إنتاج فلز الألومنيوم من البوكسيت (Al_2O_3) الماء غير النقي ، ينقى
الخام قبل اختزاله الى فلز الألومنيوم ، وذلك بمعاملة الخام بمحلول $NaOH$ ، حيث ينوب
أكسيد الألومنيوم مكونا $Al(OH)_3$ ، ثم يتخلص من الشوائب غير الذائبة بالترشيح . وبعد
أن يحمض الرشيح بامرار CO_2 ، يترسب $Al(OH)_3$ ، الذي يستخلص منه الألومنيوم .

دوبانية أملاح ضعيفة الذوبان لأحماض ضعيفة في محلول مائي لحمض قوي
بدراسة الاتزان بين فوسفات الكالسيوم الصلب (ملح قاعدة قوية وحمض ضعيف) ،

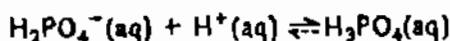
ومحلوله المشيع



تجد أن الاتزان سوف يزاح نحو اليمين ، وتنوب فوسفات الكالسيوم ، إذا أزيحت أيونات الفوسفات $\text{PO}_4^{3-}_{(aq)}$ من النظام المتزن . وحيث أن حمض الفسفوريك (H_3PO_4) ضعيف نسبيا ، فإن معنى ذلك أن أيون الفوسفات $\text{PO}_4^{3-}_{(aq)}$ ، عبارة عن قاعدة قوية . أى أنها سوف تتحد بسهولة مع $\text{H}^+_{(aq)}$ ، وإن إضافة حمض قوى مثل HNO_3 المخفف ، سوف تهيئ $\text{H}^+_{(aq)}$ ، والذي يتحد مع $\text{PO}_4^{3-}_{(aq)}$. وسوف تؤدي إزاحة تلك الأيونات الأخيرة ، إلى إزاحة الاتزان نحو اليمين ، أى أن فوسفات الكالسيوم سوف تنوب . ويمكن التعبير عن التغيرات المتضمنة بالاتزانين التاليين :



ويكون الاتزان الثانى متبوعا باتزانين آخرين



ولم يكن ليحدث نويان ، إذا استعمل حمض كبريتيك مخفف . نظرا لأن كبريتات الكالسيوم متوسطة النويان فقط . ويعزى شرط استخدام حمض النيتريك إلى أن جميع التترات الفلزية الشائعة ، قابلة للنويان فى الماء .

ومن الواضح أن ملحا عديم النويان لحمض قوى ، مثل كبريتات الرصاص (PbSO_4) ، سوف لاينوب فى حمض النيتريك المخفف ، نظراً لأنه لايمكن أن يحدث اتحاد ، يمكن ملاحظته فى هذا المثال بين $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ ، وأيونات $\text{H}^+_{(aq)}$.

توزيع مذاب بين مذيبين عديمى الامتزاج

Partiton of a solute between two immiscible solvents.

إذا أضيف مذاب ما إلى سائلين لايمتزجان ، وفى تلامس مع بعضهما البعض ، وكان

هذا المذاب قابلا للذوبان فسي كل منهما ، فإن هذا المذاب يوزع نفسه بين السائلين بنسبة محددة . وإن القيمة العددية لهذه النسبة ، والتي تعرف بمعامل التوزيع (partiton or distribution coefficient) ، تعتمد على نوعي السائلين عديمي الامتزاج ، والمادة المذابة (وهي تشكل جميعها النظام الكيميائي) . كما أنها تختلف أيضا باختلاف درجة الحرارة .

ولنفرض أننا أذبنا مذابا A ، في مذيب (1) ، ثم أضيف مذيب آخر (2) لايمتزج مع (1) فوق المحلول ، ولكنه أقل كثافة منه ، فإنه سوف تحدث حركة عشوائية من جزئيات المذاب عبر السطح الفاصل بين السائلين . ونتيجة لتلك الحركة العشوائية لجزئيات المذاب ، فإن بعضا منها سوف يعود ثانية إلى السفلى (1) . وبمرور الزمن ، سوف تزداد معدل هذه الحركة إلى أسفل . والنتيجة هي أن معدل مرور المذاب (A) إلى المذيب العلوى سوف تتناقص باطراد ، حتى يصل النظام إلى حالة اتزان ديناميكي . وعند هذه النقطة يتساوى معدلا مرور المذاب عبر سطح الانفصال في الاتجاهين إلى أعلى ، وإلى أسفل . وإذا عبرنا عن الجزئيات المذابة عند الاتزان ، بالتعبيرين : $A(\text{solv. 1})$ ، $A(\text{solv. 2})$ في الطبقتين غير الممتزجتين ، فإن معادلة الاتزان تكون :

$$A_{(\text{Solv. 1})} \rightleftharpoons A_{(\text{Solv. 2})} ; K_d = \frac{[A(\text{solv. 2})]_{\text{eq}}}{[A(\text{solv. 1})]_{\text{eq}}} \quad (i)$$

حيث K_d - معامل التوزيع .

وكما أعلن من قبل ، فإن K_d تعتمد على نوع النظام الكيميائي المعين الذى يجرى دراسته ، كما أنها تعتمد على درجة الحرارة . كما أن هناك شرطان هامان ، يجب الاتزام بهما ، لكى يمكن أن تنطبق العلاقة (١) على ذلك النظام المعين . وهذان الشرطان هما :

أ - يجب أن يكون المحلولان المتلامسان مخففين إلى حد معقول . والسبب فى ذلك التقييد ، هو أن تعاملات متبادلة ، سوف تحدث إلى مدى يختلف فى كل طبقة عن الأخرى . ويصبح هذا الفرق ، أقل فى المقدار ، كلما أصبح المحلولان أكثر تخفيفا .

ب - يجب أن يكون للمذاب نفس الشكل الجزيئى (molecular form) فى كل

مذيب. فمثلا لاينطبق قانون التوزيع على نظام مكون من HCl ، وماء ، وبنزين . ففي الماء يكون النوعان المذابان هما $H^+_{(aq)}$ ، $Cl^-_{(aq)}$ ، بينما يكون النوع المذاب في البنزين هو جزيئات HCl . وبالمثل سوف لانحصل على قيمة ثابتة للمقدار K_d ، بالنسبة لتركيزات متعددة من المذاب الذائب ، وبصفة خاصة ، إذا كان ذلك المذاب على هيئة جزيئات مفردة في أحد المذيبين ، ولكنه يكون على هيئة جزيئات متجمعة (associated) في المذيب الآخر (وسوف نناقش مثل تلك الحالات فيما بعد) .

وكمثال لنظام يطيع الى حد بعيد الشروط النموذجية ، هو الذى يشتمل على انبروم كمذاب ، موزعا بين مذيبين عديمى الامتزاج ، وهما البروموفورم ($CHBr_3$) ، والماء . وفي كلا المذيبين ، يكون النوع المذاب أساسا هو جزيئات Br_2 . وتوضح النتائج التالية أن قيم معامل التوزيع لهذا النظام ، تتغير ، على مدى التركيزات الموضحة

2.500	2.000	1.500	1.000	0.0500	$[Br_2]_{aq}$ لى البروموفورم ، مول . لتر ⁻¹
0.036	0.029	0.022	0.015	0.0050	$[Br_2]_{aq}$ فى الماء ، مول . لتر ⁻¹
69.4	68.9	86.1	66.7	66.7	$\frac{[Br_2]_{aq} \text{ in } CHBr_3}{[Br_2]_{aq} \text{ in } H_2O}$

ويعرف قانون التوزيع هذا ، بقانون نرنست للتوزيع Nernst distribution law ويمكن استنباط قانون نرنست للتوزيع ، ثيرموديناميكيا كما يلى:
عند الاتزان ، تكون الطاقة الحرة المولارية للطبقتين $G_1 = G_2$ متساويتين ، عند ضغط ثابت ، ودرجة حرارة ثابتة ، حيث :

$$G_1 = G_1^\circ + RT \ln a_1 \quad ; \quad G_2 = G_2^\circ + RT \ln a_2$$

حيث a_1 ، a_2 فعاليتا المذاب فى الطبقتين (1) ، (2) على الترتيب ، G° الطاقة الحرة القياسية .

$$\therefore G_1^\circ + RT \ln a_1 = G_2^\circ + RT \ln a_2$$

وعند درجة حرارة معينه ، تكون كل من G_2° ، G_1° ، ثابتة بالنسبة لمذاب معين ، فى مذيب معين .

$$\therefore \ln \frac{a_2}{a_1} = \text{Constant} \quad ; \quad \frac{a_2}{a_1} = \text{Const.} = K \quad (\text{ii})$$

وتعبر العلاقة (ii) عن العلاقة الرياضية لقانون نرنست للتوزيع ، والذي ينص على أن المادة المذابة ، توزع نفسها بين مذيبى عديمى الامتزاج ، حتى تصل الى حالة اتزان ، يكون عندها النسبة بين فعاليتى المادة فى الطبقتين ، تساوى مقدارا ثابتا ، عند درجة حرارة معينة . وبالنسبة للمحاليل المخففة ، أو عندما يسلك المذاب سلوكا مثاليا (شحيح النويان) ، فإن الفاعلية سوف تساوى التركيز تقريبا ، وتأخذ العلاقة (ii) الصورة التالية

$$\frac{C_2}{C_1} = K_{11} \quad \text{(iii)}$$

والتي هى عبارة عن الصيغة المبسطة لقانون التوزيع ، فى العلاقة (i) .

ومن الجدير بالذكر أن قانون التوزيع هذا ، ينطبق على توزيع مذاب بين أى طورين ، ولا يشترط أن يكون كلاهما سائلا ، فمثلا فى حالة غاز - سائل ، أو صلب - سائل ، الخ فإنه يمكن تطبيق قانون هنرى ($m = Kp$) ، بالنسبة لنويانية غاز فى سائل حيث فى محلوله المخفف تكون كتلة الغاز m ، فى وحدة الحجم من المحلول تتناسب مع تركيز الغاز فى المحلول ، فى حين يتناسب الضغط p فوق سطح السائل ، مع التركيز (n/V) فى الطور الغازى . أى أن النسبة m/p هى أساسا النسبة بين تركيزى الغاز فى الطورين (سائل - غاز) . وبذلك ، فإنه يمكن معاملة ثابت قانون هنرى ، على أنه ثابت توزيع .

وعند التركيزات العالية ، لا بد من التعبير بالفعالية ، بدلا من التركيز ، حتى يمكن الحصول على قيمة حقيقية لمعامل التوزيع . ومثل أى ثابت اتزان آخر ، فإن معامل التوزيع يتغير ، بتغير درجة الحرارة ، طبقا للعلاقة : $\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ حيث ΔH حرارة انتقال المول من المذاب من محلول لآخر .

وأذا أذيت مادة A فى مذيب (1) دون أن يتغير شكلها الجزيئى ، وكان نويانها فى السائل (2) مصحوبا بتفكك ، أو بتجمع مثلا ، فإن معامل التوزيع يحسب من قيمة التركيز فى السائل (1) الذى لم يحدث فيه تفكك أو تجمع ، وقيمة تركيز الجزء غير المتفكك ، أو المتجمع فى السائل (2) . أى من تركيزى الجزيئات ذات الأوزان الجزيئية المتساوية فى المذيبين .

الاستخلاص بواسطة مذيب Solvent extraction

تعتبر الأزاحة الجزئية لمذاب ، من مذيب إلى آخر عديم الامتزاج - أو ما يعرف بالاستخلاص بواسطة مذيب - تقنية مفيدة ، يمكن تطبيقها في أفرع عديدة للكيمياء .
فمثلا قد يكون المطلوب هو تنقية حمض عضوى ، مذاب في محلول مائى ، بالإضافة إلى شوائب أيونية . وإذا حدث مثلا ، وكان الحمض العضوى أكثر ذوبانية فى الاثير العادى ، بالمقارنة بالماء ، فإنه يمكن رج الحمض العضوى فى الماء مع الاثير ، فى قمع الفصل (separating funnel) ثم تترك الطبقتان لكى تستقرا ، وتنفصل طبقة الاثير ، وتسحب من القمع ، وتجفف برجها مع مادة مجففة . وبعد الترشيح لإزاحة العامل المجفف ، تجرى لها أخيرا عملية تقطير لإزاحة الاثير . أما الشوائب الأيونية ، فإنها تبقى فى المحلول المائى . والسبب فى تفضيل الاثير هو أنه لا يذوب فقط مدى كبير من المركبات العضوية ، ولكن أيضا لسهولة أزاحتها فى النهاية نظرا لإنخفاض نقطة غليانه . وتكون عملية الاستخلاص بواسطة مذيب أكثر فعالية ، إذا استخدمت كميات صغيرة ، معلومة من المذيب الآخر (مثل الاثير) فى خطوات منفصلة بدلا من استخدام كمية كبيرة منه مرة واحدة .

فإذا كان حجم السائل (1) هو V_1 ml ، ووزن المادة المذابة فيه W_g ، وأن المحلول قد رج مع مذيب آخر (2) على خطوات متتابعة ومنفصلة مع كميات متساوية وصغيرة كل منها V_2 ml ، لإجراء عدد من الاستخلاصات قدرها n ، فإن وزن المادة المتبقية W_n فى المحلول فى النهاية ، يتحدد من العلاقة (iv)

$$W_n = W (KV_1 / KV_1 + V_2)^n \quad (iv)$$

عدد من الاستخلاصات قدره n من العلاقة (v)

$$W - W_n = W - W (KV_1 / KV_1 + V_2)^n = W \left[1 - (KV_1 / KV_1 + V_2)^n \right] \quad (v)$$

وهنا $K = \frac{C_1}{C_2}$. وإذا عرفت K ، فإنه يمكن حساب عدد الاستخلاصات اللازمة

لاتعاقب كتلة W المذابة إلى W_n

التصحيح اللازم عندما يتجمع مذاب فى أحد المذيبين

نفترض أن مذابا صيغتهما الجزيئية A ، يوجد على تلك الحالة فى احد مذيبين (1) ،

حيث يكون تركيزه هو C_1 ، بينما يوجد فى طبقة المذيب الثانى (2) ، بصفة أساسية

على هيئة جزيئات متجمعة رمزها $(A)_n$ ، وأن التركيز الكلى (جزيئات فردية و متجمعة) في المذيب (2) هو C_2 . ويعبر عن الاتزان بين الجزيئات المتجمعة ، في المذيب (2) ، والجزيئات الفردية فيه بالمعادلة : $nA \rightleftharpoons (A)_n$. وبتطبيق قانون فعل الكتلة ، على هذا الاتزان ، وباعتبار أن المحلول مخفف ، فإن تعبير ثابت الاتزان K_c هو

$$K_c = \frac{C_A^n}{C_{(A)_n}} \quad (vi)$$

حيث C_A ، $C_{(A)_n}$ هما تركيزا الجزيئات البسيطة والمتجمعة على الترتيب في المذيب

(2) . ويمكن كتابة العلاقة (vi) أيضا بالصورة التالية

$$C_A = \sqrt[n]{K_c \times C_{(A)_n}} = \text{Const.} \times \sqrt[n]{C_{(A)_n}} \quad (vii)$$

ولكن حيث أن المذاب يوجد بصفة أساسية في المذيب (2) على هيئة جزيئات متجمعة ، فإنه يمكن اعتبار أن تركيز الجزيئات للمتجمعة يساوى تقريبا ، التركيز الكلى C_2 في المذيب (2) . وتصبح العلاقة (vii) كما يلي

$$C_A = \text{const} \sqrt[n]{C_2} \quad (viii)$$

ومرة ثانية ، فإنه حيث أن قانون التوزيع ، ينطبق فقط على النسبة بين تركيزي أنواع جزيئية متماثلة ، موجودة في المذيبين ، فإن

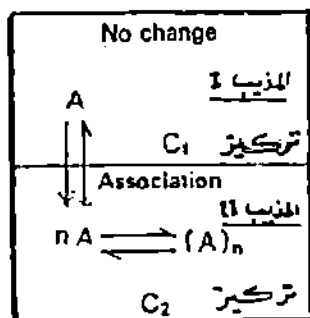
$$C_1 / \sqrt[n]{C_2} = \text{const.} \quad (ix)$$

وبالتعويض عن قيمة C_A من العلاقة (vii) ،

في العلاقة (ix) ، نجد أن

$$C_1 / \sqrt[n]{C_2} = \text{const.} \quad (x)$$

ويمكن اختبار العلاقة (x) ، بتطبيقها على دراسة توزيع حمض البنزويك بين الماء ، والبنزين . وسوف نجد في هذه الحالة أن النسبة C_1 / C_2 لا تكون ثابتة . ولكن تبقى النسبة $C_1 / \sqrt[n]{C_2}$ ثابتة على مدى من التركيزات . ويدل ذلك على أن قيمة n في العلاقة (x)



شكل (٦) تجمع المذاب في أحد المذيبين

تساوى 2 . وبالتالي ، فإن حمض البنزويك يوجد فى البنزين ، بصفة أساسية ، على هيئة التجمع $(C_6H_5 COOH)_2$.

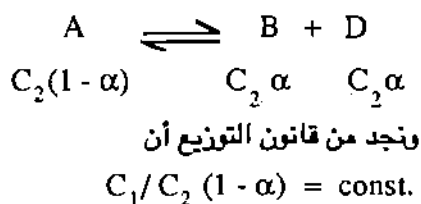
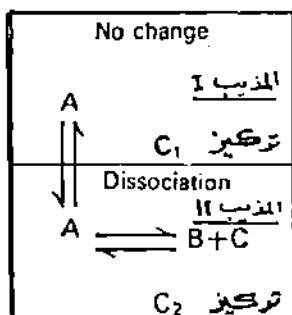
ولكن يمكن حساب قيمة n ، بالتعويض فى العلاقة (x) باستخدام القيم التجريبية الناتجة ، وإعطاء قيم مختلفة للمقدار n . وبأخذ لوغاريتم العلاقة (x) سوف نجد أن

$$\log C_1 = \frac{1}{n} \log C_2 + \text{const.}$$

وأذا رسمت علاقة بيانية بين $\log C_1$ ، مقابل $\log C_2$ ، سوف نحصل على خط مستقيم ، ميله يساوى $1/n$.

التصحیح اللازم عندما يتفكك مذاب فى أحد المذيبين

نفترض مرة ثانية أن لدينا مذاب تمثله الصيغة الجزيئية A ، أذيب فى المذيب (1) دون أى تغير فى شكله الجزيئى ، وأنه يتفكك الى النوعين B ، D فى المذيب (2) الذى لايمتزج مع المذيب (1) . ونفترض إن C_2 هى التركيز الكلى (متفكك ، وغير متفكك) فى المذيب (2) . فإذا كانت درجة تفكك المذاب A هى α فى المذيب (2) . فإن تركيز الجزيئات غير المتفككة يكون $C_2(1 - \alpha)$. ويمكن تمثيل الاتزان بين الجزيئات المتفككة وغير المتفككة فى المذيب (2) بالعلاقة :



وبالمثل ، فإنه إذا كان المذاب متفككا فى كل من المذيبين ، فإن قانون التوزيع يصبح كما

يلي :

$$C_1(1 - \alpha_1) / C_2(1 - \alpha_2) \quad (\text{xi})$$

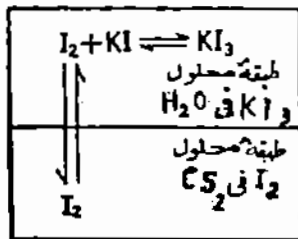
حيث α_1 ، α_2 درجتا تفكك المذاب فى المذيبين (1) ، (2) على الترتيب . وبجانب فائدة قانون التوزيع فى دراسة تجمع مذاب ، أو تفككه ، فإنه يفيد فى تحديد النوبانية ، إذا علمت قيمة معامل التوزيع بين سائلين عديمى الامتزاج . إلا أن قانون التوزيع

لاينطبق بسهولة على إمكانية تحديد درجة تفكك مواد الكتروليتية نظرا لصعوبة الحصول على مذيبين عديمي الامتزاج ، يمكنهما إذابة الالكتروليت . وعلاوة على أهميته فى عملية استخلاص مذاب من مذيب فى كل من المعمل ، والصناعة فإنه يفيد أيضا فى دراسة تكوين متراكب أيونى كما هو موضح فى الأمثلة التالية :

تحديد ثابت الاتزان لكثير من التفاعلات مثل التحلل المائى للكور

$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + HOCl$ وأملاح أخرى تكون متراكبات ومثل التفاعل بين محلول مائى للأمونيا ، ومحلول مائى للملح النحاس (ii) . ويتلخص هذه

الطريقة فى إجراء عمليات فصل ، تكون فيها الأمونيا موزعة بين الماء ، ومذيب عضوى . ثم بين محلول مائى لكبريتات النحاس (ii) ، ونفس المذيب العضوى . وبمعرفة معامل توزيع الأمونيا بين الماء والمذيب الآخر عديم الامتزاج ، فإنه من الممكن تحديد تركيز الأمونيا المتحدة فى محلول النحاس (ii) . وقد اتفقت النتائج مع الصيغة $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (aq) .



شكل (A) دراسة تكوين متراكب أيونى

والمثال التقليدى لتكوين متراكب أيونى ، يمكن دراسته ، باستخدام قانون التوزيع هو تكوين متراكب بين جزيئات اليود ، وأيونات اليوديد فى محلول مائى $(I_2(aq) + I_3^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq))$ ، أو $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$. ولنعبر أننا نعلم أن I_3^- هى صيغة المتراكب الأيونى . ولتحديد ثابت اتزان التفاعل الموضح أعلاه (أى ثابت الاستقرار للمتراكب I_3^-) ، تجرى الخطوات التالية :

أ - توزيع بعض من اليود ، عند درجة حرارة ثابتة ، بين الماء ، ومذيب عضوى غير قابل الامتزاج (مثل CS_2) .

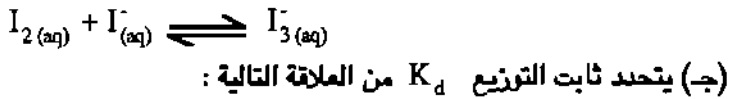
ب - تعابير حجوم معلومة من الطبقتين المائية ، والعضوية ، مقابل محلول قياسى للثيوكبريتات ، ويحسب تركيزا اليود فى كل من الطبقتين ، ثم تحدد قيمة معامل توزيع اليود بين طبقتى السائلين .

ج - تجرى تجربة أخرى يرج فيها محلول اليود فى نفس المذيب العضوى ، مع

• محلول مائي ليوديد البوتاسيوم معلوم التركيز ، فيتوزع اليود بين طبقة المذيب العضوى (CS₂) ، والطبقة المائية التى يتحد فيها I₂ مع KI لتكوين المتراكب KI₃ ،
 د - تجرى معايرة حجم معلومة ، من كل من المحلول المائى لليوديد ، والمذيب العضوى ، وحساب تركيزى اليود فى كل من الطبقتين (ومن معرفة تركيز اليود فى طبقة CS₂ ، ومعامل التوزيع ، فإنه يمكن بسهولة حساب تركيز اليود الحر باستخدام قانون التوزيع) .
 وإن التركيز الكلى لليود فى طبقة محلول يوديد البوتاسيوم فى الماء ، يشتمل على اليود الحر (free iodine , I_{2(aq)}) ، واليود المتحد (combined iodine I_{3(aq)}⁻) . وهذا الرقم الكلى ، يتم الحصول عليه من المعايرة .

والافتراض الآن هو أن اليود الحر، يوزع نفسه بين المحلول المائى ليوديد البوتاسيوم والمذيب العضوى بنفس النسبة التى يتوزع بها بين الماء ، والمذيب العضوى . وإذا كان التركيز الابتدائى لمحلول يوديد البوتاسيوم معلوما ، فإنه يمكن بسهولة حساب تركيز I⁻ عندها الاتزان .
 ويوضح المثال التالى إمكانية تقدير تركيزات I_{2(aq)}⁻ ، I_{3(aq)}⁻ ، I_(aq)⁻ وبالتالى ثابت الاستقرار للمتراكب I_{3(aq)}⁻ .

مثال (٢٩) : أمكن الحصول على النتائج التالية ، بالنسبة لتوزيع اليود عند الاتزان بين CS₂ ، ومحلول مائى ليوديد البوتاسيوم .
 تركيز KI الابتدائى = 0.200 mol l⁻¹
 تركيز I₂ فى الطبقة المائية (على هيئة I₂ ، وأيونات I⁻ متحدة) = 0.020 mol l⁻¹
 تركيز I₂ فى CS₂ = 0.072 mol l⁻¹
 علما بأن نوبانية I₂ فى الماء النقى = 10⁻³ mol l⁻¹ ، وفى CS₂ = 0.62 mol l⁻¹ ،
 تحدد ثابت الاتزان بالنسبة للتفاعل .



$$K_d = \frac{[I_2] \text{ in } H_2O}{[I_2] \text{ in } CS_2} = \frac{10^{-3}}{0.62} = 1.613 \times 10^{-3}$$

ويمكننا الآن استخدام قيمة K_d لتحديد تركيز اليود الحر فى محلول KI المائى كما

يلى :

$$1.613 \times 10^{-3} = \frac{[\text{free } I_2] \text{ in aq. KI}}{0.072}$$

$$1.613 \times 10^{-3} \times 0.072 = \text{فإن تركيز } [I_2] \text{ الحر في محلول KI المائي} \\ = 1.161 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

وتركيز $[I_2]$ (المتحد) في محلول KI المائي = تركيز $[I_2]$ الكلي - تركيز $[I_2]$ الحر .

∴ تركيز $[I_2]$ (المتحد) في محلول KI المائي

$$1.988 \times 10^{-2} \text{ mol } \cdot \text{l}^{-1} = (0.020 - 1.161 \times 10^{-4}) =$$

وإن التركيز النهائي لأيونات $[I^-]_{(aq)}$ في الماء يساوي تركيز $[I^-]_{(aq)}$ الابتدائي - تركيز $[I^-]_{(aq)}$ المستخدم في تكوين المتراكب I_3^- .

$$\text{أي أن تركيز } [I^-]_{(aq)} \text{ النهائي} = (0.200 - 1.988 \times 10^{-2}) \\ = 1.801 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

ويحدد ثابت اتزان التفاعل من التعبير التالي

$$K_c = \frac{[I_3^-]_{(aq)}_{eq}}{[I_2]_{(aq)}_{eq} [I^-]_{(aq)}_{eq}} = \frac{1.988 \times 10^{-2}}{(1.161 \times 10^{-4}) (1.801 \times 10^{-1})} \\ = 9.51 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$$

مثال (٣) : وجد أن نسبة توزيع اليود بين CS_2 ، والماء تساوي 625 . وعندما وزع اليود بين CS_2 ومحلول 0.125 molar من KI كان تركيز اليود في الطبقة الأولى $0.1896 \text{ mol l}^{-1}$ ، والتركيز الكلي في طبقة KI المائية تساوي $0.02832 \text{ mol l}^{-1}$. احسب تركيز أيون I_3^- في الطبقة الأخيرة .

(ج) يجب أن يكون تركيز I_2 الحر في طبقة KI مساويا لتركيزه في طبقة CS_2 مقسوما على نسبة التوزيع بالنسبة لليود الحر . أي يساوي $0.1896 / 625 \text{ mol l}^{-1}$.

$$\text{وتركيز } I_2 \text{ في طبقة KI} = \frac{0.1896}{526} = 0.000303 \text{ mol l}^{-1}$$

والتركيز الكلى لليود فى هذه الطبقة هو 0.02832 molar

وبذلك هيا تركيز أيونات I_3^- هو

$$0.02832 - 0.000303 = 0.028017 \text{ mol. l}^{-1}$$

مثال (٣١) محلول مائى يحتوى 0.20g من الاسبيرين فى 50ml من الماء . وإذا أضيف إلى هذا المحلول 20ml من الاثير ، ورج الخليط ، وسمح له بالاتزان عند 25°C ،

$$\text{وحيث أن } K_d = \frac{C_{\text{ether}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 4.7 \text{ ، احسب :}$$

أ - كمية الاسبيرين المتبقية فى المحلول المائى .

ب - إذا أجرى الاستخلاص على خطوتين متتابعتين ، استخدم فى كل منهما

10ml من الاثير - أحسب كمية الاسبيرين التى تبقى نون إستخلاص .

(ج) أ - يحتوى المحلول المائى فى بادئ الأمر على

$$0.00111 \text{ mole aspirin} = 0.20\text{g} / 180\text{g mol}^{-1}$$

مولات الأسبيرين المستخلصة بواسطة 20ml من الاثير هو x moles ، وبذلك

فإنه من العلاقة (i) نجد أن

$$K_d = \frac{C_{\text{ether}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x / 20}{(0.00111 - x) / 50} = 4.7$$

ومنها نجد أن عدد مولات الاسبيرين المستخلصة $x = 0.00073$

والمتبقية فى الماء فى $(0.00111 - 0.00073) = 0.00038$ moles .

ب - نعتبر أن عدد مولات الاسبيرين المستخلصة بواسطة 10ml الأولى من الاثير هو

y ، ومن قانون التوزيع نجد أن

$$\frac{y / 10}{(0.00111 - y) / 10} = 4.7$$

ومنها نجد أن عدد مولات الاسبيرين المستخلصة فى المرة الأولى هو $y = 0.00054$ moles

وعدد مولات الاسبيرين المتبقية فى محلول المائى

$$= (0.00111 - 0.00054) = 0.00057 \text{ moles}$$

وإذا كان عدد المولات المستخلصة من الاسبيرين بواسطة 10ml الثانية من الأثير هو z ، فإن

$$\frac{z / 10}{(0.00057 - z) / 50} = 4.7$$

ومنها نجد أن عدد مولات الاسبيرين المستخلصة في المرة الثانية هو

$$z = 0.00028 \text{ moles}$$

وأخيرا ، كمية الاسبيرين المتبقية دون استخلاص هي 0.00029 moles .

وبمقارنة النتائج ، في (أ) ، (ب) ، نجد أن عملية الاستخلاص باستخدام كميتين متتاليتين (كل منهما 10 ml) من الأثير ، أكثر فعالية منها باستخدام عملية واحدة استخدم فيها 20 ml مرة واحدة .

أسئلة ، وتمارين

١ - أ - اشرح التعبير "حاصل الإذابة" ، ووضح لماذا لا ينطبق مبدأ حاصل الإذابة على

المحاليل المائية لكلوريد الصوديوم ، وحمض البنزويك - استتبط تعبيراً لحاصل

الإذابة بالنسبة لهيدروكسيد الحديد (II) ، مع ذكر الوحدات .

ب - إذا كانت القيمة العددية لحاصل إذابة هيدروكسيد الحديد (II) هي 10^{-15} -

احسب ثوابية هيدروكسيد الحديد (II) بالمول / لتر في (i) الماء

(ii) محلول 1M, NaOH (iii) محلول الأمونيا M ، علماً بأن

$$(K_b \text{ (ammonia)}) = 1.8 \times 10^{-5} / l$$

. [$5.55 \times 10^{-11} \text{ mol l}^{-1}$ (iii) , $10^{-15} \text{ mol l}^{-1}$ (ii) , $6.30 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (i)]

٢ - أ - اكتب معادلة الاتزان ، التي يمكن أن تكون محتملة بين كلوريد الفضة الصلب ،

وكلوريد الفضة الذائب في محلول مشبع .

ب - اكتب تعبيراً لحاصل إذابة كلوريد الفضة ، ووضح شروط انطباقه .

ج - إذا كانت ثوابية كلوريد الفضة عند 25°C هي $1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ - احسب

حاصل إذابة كلوريد الفضة ، مبيناً وحدات التعبير عنها [$1 \times 10^{10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$] .

د - اشرح طريقة عملية لتحديد نوبانية مركب أيونى شحيح النوبان فى الماء عند 25°C .

٢- أ - إذا كانت نوبانية يودات الكالسيوم (v) اللامائية فى الماء عند 25°C هى 3.07 g l^{-1} - احسب (i) حاصل اذابته (ii) نوبانيته (بالجرام لتر⁻¹)، وذلك فى محلول مائى يحتوى 0.1 mol l^{-1} من يودات الصوديوم (v).

اشرح بالتفصيل ، كيف يمكن تحديد نوبانية يودات الكالسيوم (v) فى الماء عند 298K ، مؤكدا على الاحتياطات الواجب اتباعها.

$$[0.0761 \text{ g l}^{-1} \text{ (ii)} \quad 1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \text{ (i)}]$$

ب - إذا كان حاصل إذابة بروميد الرصاص (II) عند 25°C هى $3.9 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-3} \text{ l}^{-1}$ - احسب النوبانية بالجرام فى اللتر عند 25°C للمركب $[7.48 \text{ gl}^{-1}]$.

٤- أ - اكتب تعبيراً لحاصل إذابة (i) كبريتيد الرصاص (II) ، (ii) كلوريد الرصاص (II) .

ب - اشرح كلا من الملاحظات التالية :

(i) عند إمرار H_2S فى محلول مائى حمضى لنترات الرصاص (II) ، ونترات الخارصين ، ترسب كبريتيد الخارصين (II) فقط .

(ii) نقل نوبانية كلوريد الرصاص (II) فى الماء بإضافة حمض HCl مخفف ، ولكنها تزداد بإضافة حمض HCl مركز .

(iii) عند اضافة محلول مائى من هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج إلى محلول نترات الرصاص (II) ، تكون راسب ابيض فى بادئ الامر ، ولكنه ينوب فى زيادة من محلول NaOH مائى ليعطى محلولاً عديم اللون .

(iv) عندما ينوب اكسيد الرصاص (iv) فى محلول HCl مركز ليعطى محلولاً اصفر قاتماً ، و الذى ينفصل منه صلب اصفر عند إضافة محلول مائى مشبع من كلوريد الأمونيوم.

٥ - 1 - استنتج تعبيراً لحاصل إذابة الملح A_3B_2 إذا علمت أن ذوبانية في الماء هي $S \text{ mol l}^{-1}$.

ب - احسب ذوبانية يوديد الفضة (g l^{-1}) في الماء ، إذا علمت أن القيمة العددية

$$\left[2.35 \times 10^{-6} \text{ g l}^{-1} \right] (\text{AgI} = 235) 1.0 \times 10^{-16}$$

ج - احسب حاصل إذابة يوديد الفضة ، مع ذكر الوحدات ، إذا علمت أن ذوبانية

$$\text{في الماء هي } 6.04 \times 10^{-1} \text{ g l}^{-1} (\text{PbI}_2 = 461).$$

$$\left[8.99 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3} \right]$$

د - إذا أُضيف يوديد اليوتاسيوم الصلب (وهو يذوب بسهولة في الماء) بكميات

قليلة من وقت لآخر إلى محلول 0.02 M بالنسبة لكل من نترات الرصاص (II)



(i) أي من الكاتيونين يترسب أولاً . (ii) ما هو تركيز الكاتيون الثاني (بالمول

$$\text{لتر}^{-1}) \text{ عندما يبدأ في الترسيب. } \left[[\text{Ag}^+] = 1.49 \times 10^{-13} \text{ mol l}^{-1} \right]$$

٦ - عند درجة حرارة معينة ، كانت ذوبانية فوسفات الكالسيوم $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ هي

$$x \text{ mol l}^{-1}, \text{ وقيمة حاصل إذابته هي } y.$$

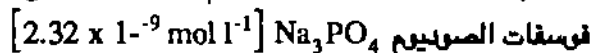
1 - استنتج علاقة بين x, y ، واذكر وحدات y . $[y = 108x^5]$

ب - وجد أن محلولاً مشبعاً من فوسفات الكالسيوم ، يحتوى $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ من

PO_4^{3-} . احسب تركيز Ca^{2+} في المحلول وبالتالي حدد قيمة y .

$$\left[1.5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}, 3.8 \times 10^{-25} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5} \right]$$

ج - احسب ذوبانية فوسفات الكالسيوم بالمول لتر⁻¹ في محلول 1.0 M من



د - اشرح لماذا يكون فوسفات الكالسيوم أكثر ذوبانية في محلول 1.0 M HCl

عنه في الماء .

هـ - إذا كانت قيمة حاصل إذابة كبريتيد الزئبق (II) هي $10^{-53} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$

احسب عدد أيونات الزئبق (II) ، والكبريتيد في لتر من محلول مشبع من

كبريتيد الزئبق (ii) ، وفسر القيم الناتجة ، مع اعتبار أن ثابت أفوجادرو

$$\text{يساوى } 10^{23} . \left[3.16 \times 10^{-4} \right]$$

و - فسر المشاكل فى تحديد قيمة حاصل اذابه ملح شحيح النوبان جدا مثل
كبريتيد الزئبق (II) .

٧ - إذا كانت قيمة حاصل إذابة كلوريد الفضة هي $1.7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ - احسب
نوبانيته (بالمول لتر⁻¹) ، فى محلول أمونيا تركيزه 1 mol l^{-1} ، علما بأن ثابت الإيزان
بالنسبة للتفاعل $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ يساوى $1.6 \times 10^7 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2$.
أذكرما هي التقريبات التى تجريها لتسهيل العملية الحسابية $[0.50 \text{ mol l}^{-1}]$

٨ - أ - اشرح تطبيقات حاصل الإذابة فى الكيمياء التحليلية .

ب - إذا كانت قيمتا حاصل إذابة BaSO_4 ، SrSO_4 هما 1.1×10^{-10} ،
 2.8×10^{-7} مول ٢ لتر-٢ على الترتيب عند 298K ، وبالنسبة لمحلول يحتوى
 $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ Ba Cl}_2$ ، $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ SrCl}_2$ ، أضيف اليه بالتدريج
محلول مركز من كبريتات الصوديوم - أى الكاتيونين يترسب أولا ، مع أهمال
تأثير التخفيف - إحسب تركيز ذلك الأيون عندما يبدأ الكاتيون الثانى فى الترسب
- أشرح فائدة هذه الطريقة فى ترسيب Ba^{2+} ، و Sr^{2+} .
 $[3.93 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}]$

٩ - أ - ناقش العوامل التى تحدد ما إذا كانت مادة صلبة يمكنها أن تنوب فى سائل .

ب - علق على كل مما يلى (i) ينوب السكروز فى الماء ، ويتكون محلول لا إلكترولىتى .
(ii) كبريتات الباريوم مركب أيونى ، ولكنها صعبة النوبان فى الماء (iii) كلوريد
الهيدروجين ينوب فى الطولوين ، كما يعطى أيضا محلولاً مائياً يكون فيه الكتروليتا
قويا (iv) البلمرات العالية ، بالرغم من أنها مكونة من وحدات مرتبطة
تساهميا ، إلا أنها غالباً غير قابلة للنوبان فى مذيبات عضوية .

١٠ - أ - أشرح قانون التوزيع ، بالنسبة لتوزيع مذاب بين مذيبين عديمى الأمتزاح . عند
أى ظروف ينطبق ذلك القانون .

ب - فى تجربة لتعيين معامل توزيع الأمونيا بين الماء ، والكلوفورم (CHCl_3) تم
الحصول على النتائج التالية :

10.0 ml من الطبقة المائية تطلبت 43.2 ml من $0.250 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ لإتمام التبادل .

25.0 ml من طبقة الكلورفورم تطلبت 21.6 ml من 0.050 mol HCl لإتمام التبادل .

أحسب قيمة معامل التوزيع عند درجة حرارة المعمل . [25]

ج - لماذا تكون الأمونيا أكثر نوبانية بكثير في الماء ، عنها في الكلورفورم ؟

د - عندما سمح لمحلول مائي يحتوي $0.0250 \text{ mol l}^{-1}$ من كبريتات النحاس (II)

بأن يصل حالة الإتزان مع زيادة من الأمونيا ، والكلورفورم ، وجد أن الطبقة

المائية تحتوى $0.0120 \text{ mol l}^{-1}$ من الأمونيا ، وأن طبقة الكلورفورم تحتوى

$0.0120 \text{ mol l}^{-1}$ من الأمونيا - وبتطبيق الأجابة عن (ب) - إحسب

(i) تركيز الأمونيا الحرة في الطبقة المائية . $[0.3 \text{ mol l}^{-1}]$

(ii) قيمة n في الصيغة الخاصة بالمتراكم $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$. [4]

١١ - أ - أشرح طريقة لتحديد معامل توزيع اليود بين الماء ، ورابع كلوريد الكربون ، عند درجة حرارة الغرفة .

ب - أشرح كيف يتأثر توزيع اليود بإضافة يوديد البوتاسيوم الى الطبقة المائية في (i) .

ج - تستخلص الفضة صناعيا من الرصاص المنصهر ، بإستخدام الزنك عديم النوبان في الرصاص . وإذا كانت نوبانية الفضة في الزنك تساوى 300 مرة ، قدر نوبانيتها في حجم مساو من الرصاص - وإذا أضيف I 0.005 من الزنك المنصهر إلى محلول سائل من 2g من الفضة في I 0.01 من الرصاص - أحسب النسبة المئوية للفضة التي يمكن إستخلاصها بواسطة الزنك عندما يصل النظام إلى حالة الإتزان . [93.75 %]

١٢ - إذا كان معامل توزيع مادة x بين البنزين ، والماء يساوى 8.0 ، حيث تكون أكثر

نوبانية في البنزين عنه في الماء . وبدأ بحجم قدره 100 ml من محلول مائي يحتوى

6.00g من x ، قارن بين كميات x المستخلصة (i) نتيجة للرج مع مقدار واحد قدره

100 ml من البنزين (ii) نتيجة للرج مع مقدارين متتالين كل منهما 50ml. [5.76g].

١٣ - عند إذابة اليود في محلول مائي من KI ، نشأ الإتزان التالي $I_3 \rightleftharpoons I_2 + I^-$ وكانت قيمة ثابت الإتزان هي $0.0015 \text{ mol l}^{-1}$ عند 298K .

وأذا أذيب 0.02mole من اليود في 500 ml من محلول يحتوى 0.2 mol l^{-1} من يوديد البوتاسيوم ، عند 298K - إ حسب تركيز كل نوع عند الإتزان .

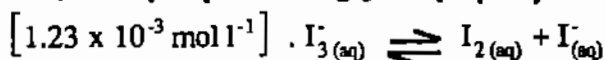
$$[I_3] = 0.0397 \text{ mol l}^{-1}; [I_2] = 0.0003 \text{ mol l}^{-1}, [I^-] = 0.1603 \text{ mol l}^{-1}$$

يمكن الكشف عن الإتزان السابق عن طريق التوزيع بين منييين ، وهى طريقة ، تستخدم أحيانا فى تحديد جزيئية مركب فى محلول . وحمض البنزويك أكثر قابلية للذوبان فى البنزين عنه فى الماء . وهذا المركب يوجد فى البنزين على هيئة جزيئات مزبوجة . أشرح كيف تؤيد هذه الحقيقة عمليا ، باستخدام طريقة التوزيع . مع إعطاء التفصيلات المعملية ، والأساس النظرى الخاص بتلك المعملية .

١٤ - أ - أذيب بعض اليود فى محلول مائي ليوديد البوتاسيوم تركيزه 0.102 mol l^{-1} .

ثم رج المحلول مع رابع كلوريد الكربون حتى الوصول إلى حالة الاتزان (عند 15°C) . وعند تحديد كمية اليود عند الاتزان ، بالمعايرة ، وجد أنها تساوى 0.048 mol l^{-1} فى الطبقة المائية ، 0.089 mol l^{-1} فى طبقة رابع كلوريد الكربون - وإذا كان معامل توزيع اليود بين رابع كلوريد الكربون ، والماء ،

يساوى 85 - إ حسب ثابت الاتزان عند 15°C بالنسبة للتفاعل



ب - كمية معينة من اليود ، رجت مع CS_2 ، وكذلك مع محلول مائي يحتوى

0.3 mol l^{-1} من KI . وبالمعايرة باستخدام محلول الثيوكبريتات وجد أن طور

CS_2 يحتوى 32.3 gl^{-1} ، وأن الطور المائى يحتوى 1.14 g l^{-1} من اليود .

وإذا كان معامل توزيع اليود بين CS_2 ، والماء يساوى 585 - إ حسب ثابت



١٥ - أكتب نبذه عن كل معايلي

أ - محاليل غازات في غازات

ب - محاليل غازات في سوائل ، وتأثير الحرارة والضغط على نويانية الغازات في السوائل .

ج - أشرح مانعرة عن إزواج السوائل تامة الأمتزاج بجميع النسب .

د - أكتب بالتفصيل عن أزواج السوائل التي لا تمتزج ببعضها ولكنها محدودة الإمتزاج .

- ١٦ - أ - أشرح محاليل المواد الصلبة في السوائل موضحا نويانية مواد صلبة تساهمية في سوائل تساهمية ، ونويانية المركبات الأيونية في الماء - وتغير النويانية بتغير درجة الحرارة - ثم ناقش عملية النويانية ثيرموديناميكيا .
- ب - أشرح تطبيق مبدأ حاصل الإذابة على الأملاح التي تتأين على خطوات .
- ج - أشرح ظاهرة الترسيب وعلاقته بحاصل الإذابة .
- د - أشرح ظاهرة الإتران الذي يشتمل على تكوين أيونات مترابطة .
- هـ - أشرح ظاهرة التردد .

الباب الثاني عشر

إتزان الأطوار ، والمحاليل (الجزء - ٢)

سوف نعننى فى هذا الباب أساسا ، بأنظمة فى الحالة السائلة ، ثنائية المكونة ، وتأثير تركيبها ، والتعامل المتبادل بين مكوناتها ، على الضغط البخارى للنظام . كما ندرس أيضا تأثير الضغط البخارى للنظام ، بالإضافة إلى تأثير الضغط البخارى على بعض الخواص الأخرى لمثل هذه الأنظمة .

وسوف نبدأ بمناقشة مخاليط سائلة ثنائية المكونة ، كلاهما قابل للتطاير وهى تامة الإمتزاج بجميع النسب . ولتبسيط الموضوع سوف نقوم فى بادئ الأمر بتعريف المحلول المثالى كنموذج ، ثم نقارن الضغط البخارى لمحلول حقيقى ، بالضغط البخارى لنظام مثالى ، كما أننا سوف نرى أى نوع من السلوك الذى يبيده المحلول وأستخدامه كنقطة إنطلاق نحو تقنيه التقطير التجزيئى ، وهى عملية بالغة الأهمية فى الصناعة .

وتشتمل هذه الدراسة أيضا على مناقشة الضغط البخارى ، وتقطير مخاليط ثنائية محسودة الإمتزاج عند درجات حرارة معينة ، وتامة الإمتزاج عند درجات حرارة أخرى ، وكذلك التقطير البخارى لأنظمة سائلة عديمة الإمتزاج تماما .

وسوف نتاقش أيضا مخاليط ثنائية المكونة لمحاليل ، أحد مكوناتها غير طيار ، وكذلك العلاقة بين الضغط البخارى لمثل هذه الأنواع من الأنظمة ، وما يعرف بالخواص التى يمكن الربط بينها (colligative properties) لإستنباط مبدأ عام منها ، والذى يعتمد على عدد الجسيمات وليس على كتلتها .

وأخيراً سوف نصف بعض إتزانات الأطوار لأنظمة ثنائية المكونة ، وهى تشتمل على أنظمة فلز / فلز ، وهى مجال علم المعادن ، وأنظمة ملح / ماء . وهذه الأنظمة الأخيرة عبارة عن إمتداد لمنحنيات النوبانية ، عند درجات حرارة أدنى من نقطة تجمد الماء .

I - المحلول المثالى ، وقانون راؤولت

Ideal solution and Raoult's law

مثما وجبنا أن مفهوم الغاز المثالى ، كمعيار لسلوك الغاز ، ذا فائدة كبيرة فى التنبؤ بقوانين الديناميكا الحرارية ، والخواص الأخرى للغازات والأبخرة ، فإنها أيضا سوف تكون

مفيدة جداً في تهينة مفهوم معائل بالنسبة للمحاليل . وإن مفهوم محلول مثالي سوف يكون دليلاً في مناقشة نظرية المحاليل ، على أساس بعض القوانين البسيطة .

فالمحلول المثالي المكون من مكونين A ، B ، هو الذي تكون فيه قوى التجاذب المتبادل بين الجزيئات A ، A ----- A ، A ----- B ، B ، A ----- B هي نفسها . كما أنه عند خلط المكونات لا يحدث تغير في الحجم ($\Delta V_m = 0$) ، أو تغير في الإنتالبي ($\Delta H_m = 0$) ، أى أنه لا تتبع حرارة أو تمتص حرارة عند الخلط .

ونستخلص مما سبق ، أن قابلية الجزيئات A للهرب من محلول مكون من A ، B ، والدخول في الطور البخارى ، تكون هي نفسها مثل قابليتها للهرب من السائل النقي A . ومن الواضح أن نفس السلوك ، يكون صحيحاً بالنسبة للمكونة B .

وبالنسبة لمحلول مكون A ، B ، فإنه يحتوى على عدد من جزيئات A ، أقل نسبياً من تلك الموجودة في السائل النقي A . ونتيجة لذلك ، فإنه من المتوقع أن توجد علاقة بسيطة بين الضغط البخارى الجزئى للمكونة A (partial vapour pressure) ، وكسرهما المولى (mole fraction) في الخليط السائل ، ومن المسلم به ، توقع علاقة معاملة بالنسبة للمكونة الثانية B . وقد اكتشفت هذه العلاقة لأول مرة بواسطة راؤولت والتي تعرف بقانون راؤولت (Raoult's law) ، وصيغته كما يلي :

« الضغط البخارى الجزئى لأى مكونة قابلة للتطاير ، في محلول مثالي ، يساوى الضغط البخارى لمكونة النقية P° ، مضروباً في الكسر المولى (x) لهذه المكونة ، على مدى جميع التركيزات ، وعند جمع درجات الحرارة التي يوجد فيها المحلول »
ويمكن التعبير ، عن قانون راؤولت رياضياً ، كما يلي :

إذا كانت x_A الكسر المولى للمكونة A في الخليط السائل .

وأن P_A° الضغط البخارى للمكونة A وهي في الحالة النقية .

وأن P_A الضغط البخارى الجزئى للمكونة A في خليط البخار فوق الخليط السائل .

فإنه طبقاً لقانون راؤولت ، يكون

$$P_A = P_A^\circ x_A \quad (1)$$

وبالمثل بالنسبة للمكونة B يكون

$$P_B = P_B^\circ x_B \quad (2)$$

وطبقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية فإن الضغط البخارى الكلى P_T للبخار المتزن مع المحلول (عند درجة حرارة ثابتة) هو عبارة عن مجموع الضغطين البخاريين الجزئيين للمكونتين A , B .

$$P_T = P_A + P_B$$

$$P_T = P_A^* x_A + P_B^* x_B \quad (3)$$

وينتج من تعريف الكسر المولى أن $x_A + x_B = 1$ ومنها

$$x_A = 1 - x_B \quad ; \quad x_B = 1 - x_A$$

ويمكن التعبير عن العلاقة (3) بالصورة التالية :

$$\begin{aligned} P_T &= P_A^* (1 - x_B) + P_B^* x_B \\ &= (P_B^* - P_A^*) x_B + P_A^* \end{aligned} \quad (4)$$

وتعطى العلاقة (4) الضغط البخارى الكلى ،

فوق محلول بمعرفة الضغطين البخاريين للمكونتين النقيتين ، والكسر المولى لإحدى المكونتين .

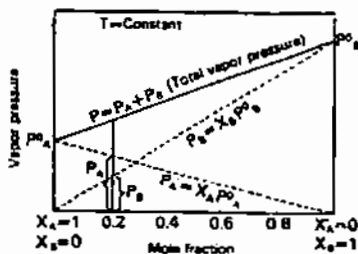
وعند درجة حرارة معينة ، فإنه حيث أن

P_A^* ، P_B^* مقدارين ثابتين ، فإن علاقة بيانية بين P ، مقابل x_B ، سوف تعطى خطاً مستقيماً ميله

يساوى $(P_B^* - P_A^*)$ (نقطة تقاطع عند $x_B = 0.0$

سوف تعطى قيمة P_A^* ، كما يوضحه الخط

المتصل فى الشكل (١) .



شكل (١) منحنيات الضغط البخارى الكلى،

والضغوط البخارية الجزئية لمحلول مثالى،

على مدى جميع التركيزات، عند درجة

حرارة ثابتة.

والخطوط المنقطعة فى الشكل (١) ، تمثل مخططات بيانية بين العلاقتين (١) ، (٢) ،

بالنسبة للضغوط الجزئية للمكونتين A , B ، مقابل كسورها المولية المرادفة .

وكل خط متقطع عبارة عن خط مستقيم ، يمر بنقطة الأصل ، موضحاً أن كلتا

المكونتين عبارة عن سائل مثالى . وقد أعتبر أن المكونة B أكثر تطايراً من المكونة A ، أى أن ضغطها البخارى هو الأعلى .

ويوضح الخط المتصل ، الضغوط البخارية الكليه لمخاليط من A , B عند جميع

التركيزات والتركيبات ، عند درجة حرارة ثابتة ، ويتم الحصول عليه بعد خط يصل بين P_B^* ، P_A^* . ويمكن الحصول على الضغط البخارى الكلى عند أى تركيز بينى ، بجمع الضغطين الجزئيين للمكونتين ، والمرادفين لتركيزها المعينين .

أى أنه عند $x_B = 0.2$ ، يكون $P = P_A + P_B$ ، كما هو موضح بالشكل (١) . ويمكن من دراسة الشكل (١) توضيح الإرتباط بين الضغط البخارى الجزئى ، والضغط البخارى الكلى . فالضغط البخارى للمركبة النقيه B - أكبر منه للمركبة النقيه A . وبذلك ، فإنه من المتوقع بالنسبة للبخار الموجود فى تلامس مع محلول معلوم التركيز ، أن يكون أغنى الى حد ما ببخار المكونة B الأكثر تطايراً . وبعبارة أخرى فإنه يتوقع أن يكون الكسر المولى للمركبة B فى البخار ، أعلى من الكسر المولى لنفس المركبة B فى الخليط السائل ، المتزن مع ذلك البخار . ويمكن مما يلى دراسة الضغط البخارى ، بتغير تركيب البخار :

نفترض أنه عند درجة حرارة ثابتة ، كان الضغط البخارى للمكونة A وهى فى الحالة النقيه $P_A^* = 3 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$) ، فى حين أن الضغط البخارى للمكونة النقيه B هو $P_B^* = 1 \times 10^4 \text{ Pa}$. ونعتبر أن الكسرين المولين للمكونة A ، والمكونة B فى المحلول متساويان ، أى أن $x_A = x_B = 0.5$. وحينئذ ، بإعتبار أن الضغط البخارى يطيع قانون دالتون للضغوط الجزئية ، فإنه يمكن ببساطه حساب الكسرين المولين للمركبتين فى الطور البخارى كما يلى :

الضغط الجزئى للمكونة A فى الخليط البخارى يساوى

$$P_A = P_A^* x_A = (3 \times 10^3) 0.5 = 1.5 \times 10^3 \text{ Pa}$$

والضغط الجزئى للمكونة B فى الخليط البخارى يساوى :

$$P_B = P_B^* x_B = (1 \times 10^4) 0.5 = 5 \times 10^3 \text{ Pa}$$

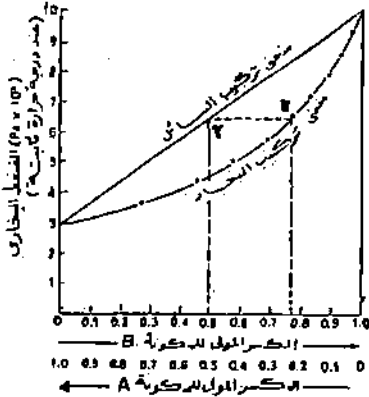
والكسر المولى للمكونة B فى الخليط البخارى يساوى :

$$x_B = \frac{P_B}{P_A + P_B} = \frac{5 \times 10^3}{1.5 \times 10^3 + 5 \times 10^3} = 0.77$$

والكسر المولى للمكونة A فى الخليط البخارى يساوى :

$$x_A = 1.00 - 0.77 = 0.23$$

ومن المثال الموضح أعلاه يتبين أن الخليط البخارى يكون أغنى إلى حد يمكن إدراكه بالمكونة B (حيث $x_B = 0.5$ بينما $x'_B = 0.77$). ويمكن بطريقة مماثلة ، حساب قيم الكسور المولية في الخليط البخارى ، والمرادفة لقيم أخرى من الكسور المولية في السائل . وقد استخدمت النتائج في تخطيط علاقة بين الضغط البخارى ، والتركييب ، والذي يوضح أيضا منحنى العلاقة بين الشكل (٢) أنه يمكن بسهولة تعيين تركيب البخار ، المتزن مع سائل معلوم التركيب . إذ يتضح من الخط الافقى y z أن السائل ، عند كسر مولى $x_B = 0.5$ يكون متزنا مع البخار ذي التركيب $x'_B = 0.77$



شكل (٢) الضغوط البخارية لمحلول مثالي موضحه تركييبى (أ) السائل، (ب) البخار .

ويمكن الحصول على مثل هذا النوع من المخططات بالنسبة للمحاليل المثالية فقط . وفي الواقع ، فقد وجد عمليا أن قليلا من أنظمة أزواج سوائل مثل بنزين / طولوين ، رابع كلوريد الكربون / رابع كلوريد السليكون ، كحول ميثيلى / ماء ، كلورو بنزين / بروموبنزين ، بروبانول / ٢ - ميثيل بروبانول .. الخ ، تطيع قانون راؤولت على كل مدى التركيزات ، عند درجات حرارة معينة . وتعزى مثالية مثل هذه المحاليل الى تشابهها كيميائيا ، والذي بسببه تكون القوى بين الجزيئية في المحلول منتظمة .

(i - I) العلاقة بين تركيب المحلول ، وتركيب البخار المتزن معه .

من المعلوم أن الذى يتحكم فى تركيز أى محلول مثالى ، هو قانون راؤولت ، وأن الذى يتحكم فى تركيز البخار فوق المحلول هو قانون دالتون للضغوط الجزئية . وبذلك فإنه بالنسبة لنظام ، يعتبر أنه مثالى ، إذا كانت x_B هى الكسر المولى للمكونة B فى البخار الموجود فوق محلول تركيبه x_B ، فإنه طبقا لقانون دالتون ، يكون :

$$P_B = x'_B P_T \quad ; \quad x'_B = \frac{P_B}{P_T} \quad (5)$$

وبالتعويض عن قيمة P_B من العلاقة (5) ، وعن قيمة P_T من العلاقة (4) نجد أن

$$x'_B = \frac{P_B^\circ x_B}{(P_B^\circ - P_A^\circ) x_B + P_A^\circ} \quad (6)$$

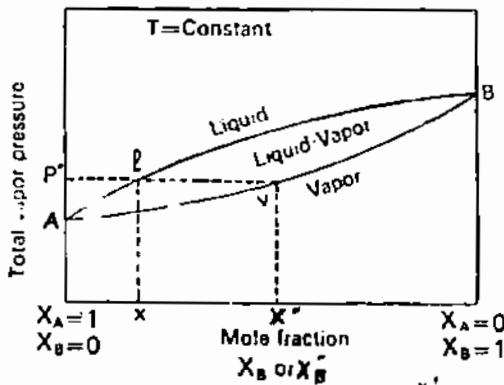
وتعطي المعادلة (6) العلاقة بين الكسر المولى للمكونة B (x'_B) في الطور البخارى ،

والكسر المولى للمكونة B (x_B) في المحلول . كما تقترح العلاقة (6) أن $x_B > x'_B$ ،

سوف يكونان مختلفين ، وأنهما يكونان متساويين فقط عندما تكون $P_B^\circ = P_A^\circ$ ، أى عندما

يكون لكل من السائل النقي A ، B ، نفس الضغط البخارى . ويمكن أيضا كتابة المعادلة (6)

بالصورة التالية



$$\frac{x'_B}{x_B} = \frac{\text{الكسر المولى للمكونة B في البخار}}{\text{الكسر المولى للمكونة B في المحلول}}$$

وحيث أن

$$x'_B = \frac{P_B}{P_T} = \frac{P_B^\circ x_B}{P_B^\circ x_B + P_A^\circ x_A}$$

فإن

$$\frac{x'_B}{x_B} = \frac{P_B^\circ}{P_B^\circ x_B + P_A^\circ x_A} = \frac{1}{x_B + (P_A^\circ / P_B^\circ) x_A} \quad (7)$$

شكل (٢) اتزان سائل - بخار ،

عند درجة حرارة ثابتة .

ونرى من العلاقة (7) ، أنه إذا كانت $P_A^\circ < P_B^\circ$ ، كانت المكونة A أقل قابلية

للتطاير ، بالمقارنة بالمكونة B ، حيث يكون المقام أقل من 1 صحيح ، وتصبح النسبة

$x'_B / x_B > 1$. ويعنى ذلك أن تركيز B يكون أعلى في الطور البخارى منه في المحلول .

والاستنتاج العام ، هو أنه بالنسبة لنظام يتبع قانون راؤولت ، يكون البخار أغنى بالمكونة

الأكثر تطايرا .

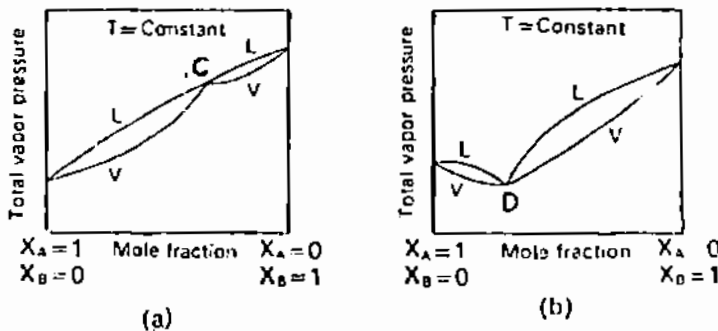
ويمكن ، بالاستعانة بالعلاقة (7) حساب تركيب البخار المتزن مع محلول ، يشتمل

على كسيتين معلومتين من المكونتين . وبمعرفة تركيب البخار المرادف لاي تركيب للمحلول ،

فانه يمكن تخطيط منحنى العلاقة بين الضغط البخارى - وتركيب البخار ، عند أى درجة

حرارة محددة . ويتضح هذا المخطط الخاص بمحلول مثالي في الشكل (٣) وفيه يعرف المنحنى العلوى ، بمنحنى تركيب السائل ، وهو يعطى الضغط الكلى فوق المحلول ، كدالة للكسر المولى x_B . ويعرف المنحنى السفلى بمنحنى تركيب البخار ، وهو يعطى تركيب البخار المتزن مع المحلول عند الضغط البخارى الكلى الموضح على المحور y . فمثلا نجد من الشكل (٣) ، أن تركيب البخار المرادف لمحلول تركيبيه $x_B = x$ ، وضغط كلى قدره P' (النقطة l على منحنى تركيب السائل هو $x'_B = y$) النقطة v على منحنى تركيب البخار) . ويعرف الخط lv ، بخط الربط (tie line) ، لانه يربط بين طورين فى حالة اتزان .

ومن الجدير بالذكر أن منحنيات العلاقة بين الضغط البخارى ، وتركيب البخار بالنسبة لمحاليل مثالية ، تبدى حيودا موجبا ، وحيودا سالبا عن قانون راؤولت (كما سوف يرد فيما بعد) يوضحها الشكل (٤ - a) ، (b) . ويلزم الاشارة إلى أنه بالنسبة لكل نوع من منحنيات تركيب البخار ، أنها تقع اسفل منحنى تركيب السائل ، موضحة أن البخار يكون أغنى بالمكونة الاكثر قابلية للتطاير .



شكل (٤) اتزانات سائل - بخار بالنسبة لمحاليل غير مثالية .

(a) حيود موجب . (b) حيود سالب . (l - منحنى تركيب السائل ، v - منحنى تركيب البخار)

ومرة ثانية ، فإنه فى مخططى المحاليل غير المثالية ، يتقابل زوجان من المنحنيات عند النقطتين C ، D على الترتيب ، حيث يرادفان نهاية عظمى للضغط البخارى ، ونهاية صغرى للضغط البخارى على التوالي . وبذلك ، فإنه عند هاتين النقطتين يكون للسائل ، والبخار المتزنان مع بعضهما ، نفس التركيب . كما أنه من الواضح أن كلامنا من مخططى

المحاليل غير المثالية ، يمكن فصله الى جزئين بواسطة خط رأسى ، يمر خلال النقطة C ، والنقطة D على الترتيب ، ويكون لكل جزء الشكل الخاص بنظام يتبع قانون راؤولت . وبذلك ، فإنه يمكن اعتبار كل جزء أنه مكون من منحنيين - أحدهما خاص بالمكونة النقية A / والمحلل C ، (ذى النهاية العظمى للضغط البخارى) ، أو المحلول D (ذى النهاية الصغرى للضغط البخارى) . والجزء الثانى خاص بالمحلل C ، أو D / والمكونة النقية B .

(I - ii) نقاط الغليان - مخططات تراكيب المحاليل المثالية .

تتعلق المخططات (٢ - ٤) السابقة ، بالتركيب مقابل الضغط البخارى عند درجة حرارة ثابتة . والحقيقة بأن البخار الموجود فوق أى محلول ، يكون دائما أغنى بالمكونة الأكثر تطايرا بالمقارنة بتركيب المحلول المتزن مع البخار ، تعتبر المفتاح لعملية تعرف بالتقطير التجزيئى (fractional distillation) ، والتي يمكن بواسطتها فصل مكونات محلول بسهولة ، كما سوف نوضحه فيما بعد . والمطلوب هو معرفة كيف ترتبط قيم نقاط الغليان ، لدى من محاليل (محضرة من نفس المكونتين القابلتين للتطاير) بتركيبات الطور السائل ، والطور البخارى .

إذ أنه بعد إزاحة الأبخرة الموجودة فوق محلول ، فإننا سوف نجد أن هذا المحلول قد أصبح أغنى بالمركبة الأثقل تطايرا .

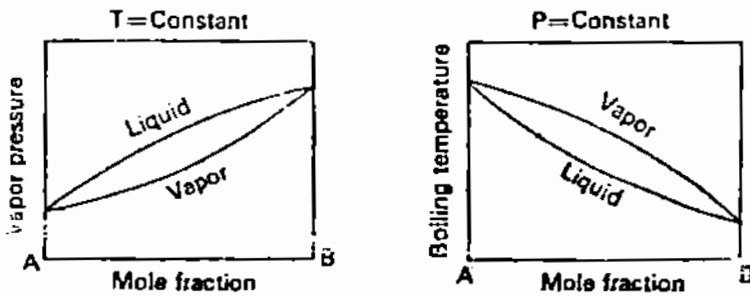
كما أنه إذا كثفت الأبخرة لتكوين محلول جديد فى الحالة السائلة ، فإن الأبخرة التى سوف تنتج من هذا المحلول الجديد ، سوف تصبح مرة ثانية أغنى بالمكونة الأكثر تطايرا ، بالمقارنة بالمحلول الذى نتجت منه .

وهكذا ، بتكرار عملية إزاحة الأبخرة الناتجة من كل محلول جديد يتكون ، وتكثيفها ، فإنه من الممكن أن نحصل من الطور البخارى على تركيز للسائل الأكثر تطايرا ، قريبا من مكوناته النقية ، وتركيز فى الطور السائل ، السائل الأثقل تطايرا قريبا من مكوناته النقية .

وتعرف عملية تركيز المكونات هذه بالتقطير التجزيئى الأيزوثيرمالى (isothermal fractional distillation) ، نظرا لأن العملية تحدث عند درجة حرارة ثابتة . وبدلا من اجراء عملية التقطير عند درجة حرارة ثابتة ، مع تغيير الضغط ، فإنه عمليا ، وبصفة عامة ، تجرى عملية التقطير عند ضغط ثابت ، حيث تتغير درجة الحرارة . وكما نعلم ، فإن نقطة غليان محلول ، هى تلك التى يكون عندها الضغط البخارى الكلى ،

مساويا للضغط الخارجى، والذي يساوى غالبا 1 atm . وبذلك، فإن محلولاً من مكونين A , B سوف يغلي عندما يصبح ضغطه البخارى الكلى ($P_A + P_B$) مساويا 1 atm . ونظراً لأنه ، طبقاً لقانون راؤولت ، يكون للتركيبات المختلفة من المحلول ضغط بخارية مختلفة ، فإنه ينتج أن المحاليل ذات التركيبات المختلفة سوف تغلى عند درجات حرارة مختلفة . ونتيجة لذلك ، فإن المحلول الذى يكون لمكوناته ضغط بخارية أعلى ، سوف يغلى عند درجات حرارة أدنى بالمقارنة بالمحلول الذى يحتوى على مكونات ذات ضغط بخارية أدنى. ويعزى ذلك إلى أن المحاليل عالية الضغط البخارى ، يمكنها أن تصل إلى قيمة ضغط خارجى قدره 1 atm عند درجات حرارة أدنى نسبياً ، وتبدأ فى الغليان ، بالمقارنة بالمحاليل ذات الضغوط البخارية الأدنى .

واعتماداً على هذه الحقيقة ، فإنه من الممكن تخطيط مخطط لنقاط الغليان يرادف مخطط الضغوط البخارية (الشكل هـ) .



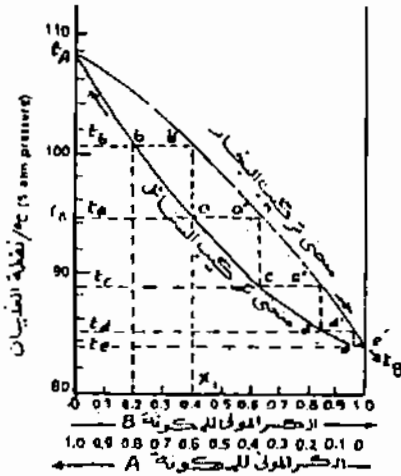
شكل (هـ) مخطط نقاط الغليان الذى يرادف مخطط الضغوط البخارية

لزوج مثالى من المحاليل الثنائية .

وبمقارنة مخطط نقاط الغليان ، بمخطط الضغط البخارى ، نجد أنه فى مخطط نقاط الغليان ، يقع منحنى تركيب السائل ، اسفل منحنى الضغط البخارى ويمكن تفسير ذلك ، بأنه عند ضغط ثابت ، توجد الحالة البخارية عند درجة الحرارة الأعلى .

كما نرى من الشكل (هـ) أن الضغط البخارى للمكونة النقية A هو الأدنى، وأن الضغط البخارى للمكونة النقية B هو الأعلى ، بينما تقع الضغوط البخارية للتركيبات الممكنة من A , B بين قيمتى المكونتين النقيتين . وبذلك ، فإنه فى مخطط نقاط الغليان ، تكون نقطة غليان A النقية هى الأعلى ، ونقطة غليان B هى الأدنى ، بينما تقع نقاط غليان جميع

التركيبات الممكنة بينهما بين هاتين القيمتين ، وأن النقص في نقطة الغليان يكون منتظما من A إلى B .



شكل (٦) مخطط العلاقة بين نقاط الغليان، وتركيب خليط ثنائي مثالي لسائلين.

ويوضح الشكل (٦) مخطط العلاقة بين نقاط الغليان ، والتركيب ، لمحلول ثنائي مثالي حيث نقطة غليان المكونة A أعلى منها بالنسبة للمكونة B . والعكس بالنسبة لضغطيهما البخاريين .

ولنفرض أننا سخنا محلولاً تركيبه x_1 ، فإن الضغط البخاري للنظام ، سوف يزداد حتى يصل إلى النقطة a . وعند هذه النقطة يكون الضغط البخاري للمحلول مساوياً للضغط الخارجي ، وحينئذ يبدأ المحلول في الغليان . أي أن t_a هي نقطة غليان المحلول ذي التركيب x_1 . وعند هذه الدرجة سوف يكون تركيب البخار الممثل بالنقطة a' على منحنى تركيب البخار ، أغنى بالمكونة B الأكثر تطايراً ، بالمقارنة بالمحلول الذي جاءت منه . وبعبارة أخرى ، سوف يصبح السائل المتبقى أغنى بالمكونة A الأقل

تطايراً ، وتمثل تركيبه النقطة b على منحنى تركيب السائل ، ونقطة غليانه t_b أعلى من t_a .

وبذلك يمكن القول بأن نقطة غليان السائل المتبقى سوف ترتفع بتوالي عمليات التقطير ، وإزاحة الأبخرة الناتجة متجهة نحو درجة غليان السائل الأقل تطايراً ، والأعلى في نقطة الغليان ، t_h حتى تصل في النهاية إلى سائل متبقى علي هيئة المكونة النقية A . والمحلول ذو التركيب b سوف يصبح في حالة اتزان مع بخاره (تركيبه b') الأغنى بالمكونة B . وإذا أزيح هذا البخار ، وانقصت درجة حرارته ، فإنه سوف ينتج محلولاً له نفس تركيب البخار b') تمثله النقطة a' . ومرة ثانية فإن هذا المحلول سوف يصبح في حالة اتزان مع بخار ، يكون أيضاً أغنى بالمكونة B (النقطة a') وتؤدي إزاحة هذا البخار ثم تكثيفه إلى تكوين محلول جديد تمثل تركيبه النقطة c ، وله نفس تركيب البخار a' . ومرة ثانية ، سوف يصبح هذا المحلول متزاناً مع بخار ، أغنى منه بالمكونة الأكثر تطايراً (عند

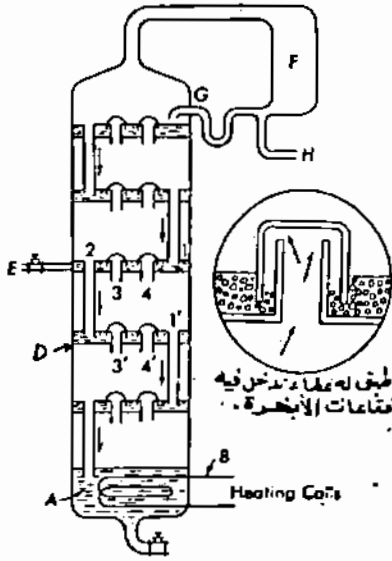
تركيب تمثله النقطة C') . وباستمرار عمليات إزالة القطير ، وتكثيفه ، ثم إعادة التقطير ، فإن القطير (distillate) الناتج يصبح أغنى فأغنى بالمكونة B ، بالمقارنة بالمحلول الأصلي ، حتى نصل في النهاية الى وضع يكون فيه القطير الناتج عبارة عن المكونة النقية B فقط ، ونقطة غليانه t_B . أى أنه من الممكن باستخدام عملية التقطير التجزيئى ، فصل المكونات المكونة لحاليل من هذا النوع الى مكوناتها النقية .

(iii - I) عمود الفصل التجزيئى The Fractionating Column

تعرف عملية فصل مكونات خليط بالطريقة التى وصفت أعلاه ، والتى يزاح فيها البخار المتزن مع الكتلة الكلية للمحلول الذى يغلى ، وإعادة تقطيره ، بالتقطير عند الاتزان (equilibrium distillation) . وهى تعتبر عملية معقدة ، ومرهقة ، ومستهلكة لوقت طويل ، كما أنها طريقة غير متواصلة . وبدلا من ذلك ، فإنه يمكن فى عملية متواصلة ، فصل مخاليط سائلة الى مكوناتها النقية ، بشرط أن تكون خصائص العلاقة بين نقاط غليانها ، والتركيب مشابهة لتلك التى نوقشت فى المخطط (٦) ، ويستخدم فى تلك العملية التى تعرف بالتقطير التجزيئى (fractional distillation) جهاز يعرف بعمود الفصل التجزيئى (fractionating column) ، وفيه تسمح الظروف بحدوث تدفق ، وتقليب . ويصمم جهاز التقطير التجزيئى البطيء أساسيا ، لضبط عملية التقطير ، بصفة متواصلة ، وتحقيق عمليات فصل تامة . والذى يحدد ارتفاع العمود ، هو الفرق بين نقاط غليان المكونات المطلوب فصلها . وكلما كان الفرق قليلا ، كلما أصبح ارتفاع العمود اللازم لتحقيق فصل جيد ، أكثر ارتفاعا (قد يصل الى 100 متر فى الصناعة) . ويشتمل العمود أساسا على متتالية من الأطباق لكل منها قنسوة أو غطاء فقائيع (bubble cap) . وأنابيب . ويتكون برج التقطير التجزيئى من ثلاثة أجزاء : الجزء A يشتمل على خليط مسخن يعمل كمقطر (still) ، والجزء D عباره عن جسم البرج ، يشتمل على الأطباق ذات الأغطيه والأنابيب ، والجزء الثالث F للتكثيف .

ويُدفع الخليط السائل المسخن من قبل فوق الأطباق ، خلال الفتحة E ، حيث يفيض الخليط خلال الفتحة 2 الى الطبقة السفلى . وعلى هذا الطبقة السفلى يصبح السائل ملامسا مع البخار الصاعد الى أعلى (من الخليط المسخن فى القاع) ، والذى ينفذ خلال أغطية الأطباق عبر الفتحتين 4' ، 3' . وقد صممت هذه الأغطية بحيث يجبر البخار على المرور

خلال طبقة السائل الموجودة فوق كل طبق ، قبل أن يهرب . وعندما يحدث ذلك ، فإن الجزء الأقل تطايرا من المكونات سوف يتكثف من البخار ، والجزء الأكثر تطايرا سوف يتبخر من السائل ، وإن البخار المستمر فى تحركه نحو الطبقة التالى الأعلى 3 ، 4 ، يكون أغنى بالمكونة الأكثر تطايرا ، بالمقارنة بالبخار الذى يصل الطبقة من أسفل ، فى حين أن السائل الذى يفيض نحو الطبقة الأسفل الذى يليه خلال الأنبويه (١) ، يكون أغنى بالمكونة الأقل تطايرا ، بالمقارنة بالسائل الذى يصل الطبقة من أعلى . وبذلك فإن المحصلة النهائية للتعامل المتبادل بين البخار ، والسائل عند الطبقة هى : إعادة توزيع مكونات الخليط ، بحيث تصبح فى صالح وجود وغرة من المكونة الأكثر تطايرا فى الطور البخارى ، وفى صالح وجود وغرة من المكونة الأقل تطايرا فى الطور



السائل . أى أن كل طبق يعمل كمقطر صغير . شكل (٧) رسم تخطيطى لعمود التجزئة .

وحيث أن تلك العملية تعيد نفسها عند كل طبق ، فإنه من الممكن ، عن طريق عدد كاف من الأطباق ، إجراء عملية فصل الخليط فى النهاية إلى جزئين : الجزء المتبقى عبارة عن المكونة الأقل تطايرا ، تذهب الى المقطر السفلى A ، حيث يمكن سحبها . والجزء الثانى عبارة عن بخار يمر من قمة البرج ، يحتوى أساسا على المكونة الأقل تطايرا والذى يدفع فى المكثف F ، ليتحول الى سائل . ويسحب جزء من هذا السائل خلال H ، بينما يدفع الجزء الآخر الى العمود خلال G ، لكى يدعم القطير النقى الموجود على الأطباق العليا .

وتستخدم أبراج التقطير التجزيئى مثلا فى التقطير التجزيئى للهواء المسال ، وخام زيت البترول . وفى تلك العملية الأخيرة يكون من المستحيل فصل مكونات البترول الخام الى العدد الهائل والمتعدد من الهيدروكربونات كل على حدة . وبدلا من ذلك يوجد عمليا أنابيب للخروج على طول عمود التجزئة ، يسحب خلالها ست قطيرات أساسية كمرحلة أولى فى عملية التقطير التجزيئى . ثم يجرى تقطير كل منها على حدة بعد ذلك إلى مكوناتها .

(II) المحاليل غير المثالية للسوائل قامة الامتزاج

Non Ideal Solutions of miscible liquids

سبق أن أوضحنا أن عددا قليلا من المحاليل الثنائية ، تطيع بصرامة قانون راؤولت . إلا أن هناك بعض الأزواج التي تحيد الى مدى أكبر أو أقل ، ويقال أنها محاليل غير مثالية. وهناك نوعان متميزان من الحيويد ، والذي يظهر بصفة أساسية عندما يكون الضغط البخارى، إما أعلى ، أو أدنى مما هو متوقع من قانون راؤولت ، ويشار إليها بالحيويد الموجب ، والحيويد السالب على الترتيب .

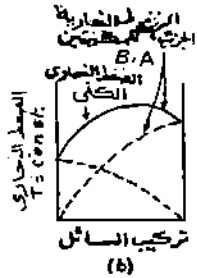
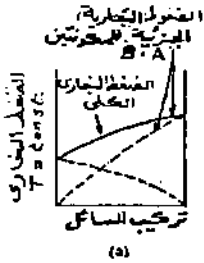
وفى مثل هذه المحاليل ، يكون للمكونتين A ، B ، فى المخاليط السائلة ، تركيبان جزئيان مختلفان . وحينئذ ، تختلف القوى بين الجزيئيه فى المحلول ، عنها فى أى من المكونتين ، النقيتين .

(i - II) الحيويد الموجب عن قانون راؤولت

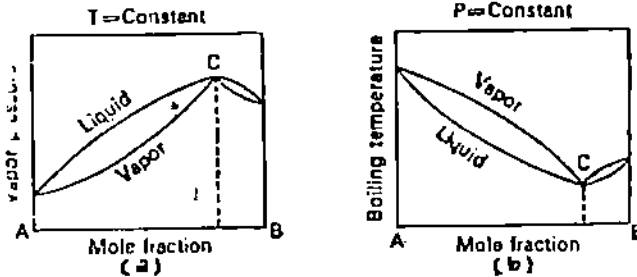
Positive deviations from Raoult's law

المخاليط الثنائية التى تبدي مثل هذا النوع من الحيويد فى السلوك ، لها منحنيات علاقة بين الضغط البخارى والتركيب ، يمثله الشكل (A). وان الحقيقة بأن الضغط الكلى ، يكون أكبر منه بالنسبة للمحلول المثالى ، تعنى بأن التجاذبات من النوع A...B تكون أقل منها بالنسبة للنوعين A.....A ، B.....B ، ويحدث عند خلط مثل هذا النوع من المكونات لتكوين محاليل ، زيادة فى الحجم ، وامتصاص للحرارة . ونتيجة لهذا النوع من التجاذب فى المحاليل . فان قابلية جزيئات كل مكونه للهروب ، سوف تكون أكبر من قابليتها فى كل من المكونتين النقيتين . وتكون الضغوط الجزئية لكل مكونة من المكونتين ، أكبر مما هو متوقع من قانون راؤولت . وبالتالي يبدي المحلول حيودا موجبا عن قانون راؤولت .

وهناك حيود موجب بسيط عن قانون راؤولت (شكل ٨ - a) بالنسبة لبعض المخاليط مثل خليط اتير / أسيتون حيث يكون الفرق بين قطبية السائلين ضئيلا للغاية ، أو عندما يكون كل منهما غير قطبى مثل رابع كلوريد الكربون / هبتان . وبالنسبة لخليط رابع كلوريد الكربون / سيكلوهكسان ، ذى الحيويد الموجب البسيط ، فإنه يمكن فصل مكوناته بالتقطير التجزيئى.



شكل (A) (a) نظام يبدي حيودا موجيا
بسيطاً. (b) نظام يبدي حيودا موجيا كبيرا.



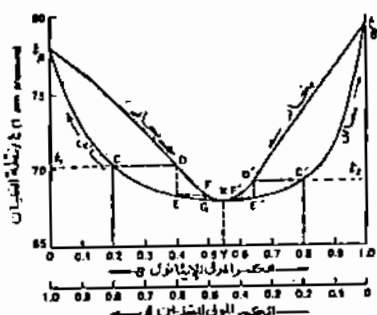
شكل (٩) مخططات العلاقة بين الضغط البخاري والتركيب (a) وبين درجة الغليان والتركيب (b) بالنسبة للمحاليل الثنائية ذات الحيود الموجب عن قانون راؤولت .

وحيث أن الضغط البخاري المرادف للتركيب C هو الأعلى (شكل ٩ - a) ، فإن المحلول المرادف لهذا التركيب سوف يغلي عند أدنى درجة غليان في مخطط العلاقة بين درجة الغليان والتركيب (الشكل ٩ - b) .

وبوضوح الشكل (١٠) مخططاً للعلاقة بين التركيب ودرجات الغليان لنظام ثنائي من بنزين / إيثانول . ويكون هذا النظام ما يعرف بالآزوتروب (azeotrope) - أي خليط له درجة غليان ذات نهاية صفري ، عند نقطة التركيب y (عند كسر مولى من الإيثانول قدره 0.55mole) ، وذلك عند الضغط الجوي .

وان التقطير التجزيئي لخليط ثنائي من مكونين سائلتين ، والذي يبدي نهاية عظمى للضغط البخاري ، وبالتالي نهاية صفري لنقطة الغليان ، يعطى قطيرا (distillate) له

تركيب الأزتروب . وهذا التركيب الثابت له درجة غليانه ثابتة . كما أن السائل المتبقى في قارورة التقطير ، عند نهاية عملية التقطير ، سوف يكون أحد المكونتين النقيتين .



شكل (١٠) مخطط العلاقة بين نقطة الغليان، والتركيب لمخيلط بنزين / ايثانول عند الضغط

عبارة عن مخططين بسيطين ، التحما مع بعضهما الجوى

على طول XY . ولكن الفرق هنا أنه لا يمكن فصل المكونتين النقيتين من نفس الخيلط .

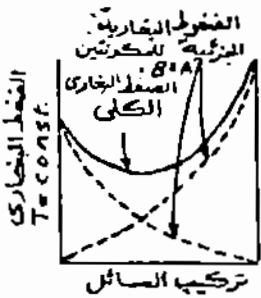
فإذا قطر خيلط تركيبه C مثلا ، بين A ، y ، فإنه سوف يغلى عند درجة حرارة t_1 ، وأن البخار المتزن مع هذا المحلول عند درجة الحرارة تلك سوف يكون تركيبه ممثلا بالنقطة D ، والأغنى بالمكونة B عن السائل المتبقى في القارورة . ويتوالى التقطير ، سوف يزاح تركيب السائل المتبقى نحو المكونة النقية A ، كما ترتفع أيضا نقطة غليانه ، لأنه أصبح أغنى بالمكونة الأقل تطايرا . ومن ناحية أخرى ، فإن تركيب القطير سوف يزاح نحو المحلول الأزتروبي ذى نقطة الغليان والتركيب الثابتين . ويتكرر عملية التكثيف ، والتقطير ، عدة مرات ، فإنه في آخر الأمر سوف نصل الى مرحلة ، يكون فيها السائل المتبقى عبارة عن السائل النقي A ، والبخار في القطير ذى التركيب X ، عند نقطة غليان النهاية الصغرى . وعندما يكثف البخار ذى التركيب X ثم يقطر ، فإنه سوف يعطى مرة ثانية بخارا تركيبه X . ويعنى ذلك أن الأبخرة الآتية من المحلول ذى التركيب X ، سوف يكون لها نفس تركيب المحلول ، دون حدوث أى عملية فصل للمكونات .

وسوف نصل إلى نفس الاستنتاج إذا قطر محلول تركيبية C' (بين X ، B) . إذ أن الأبخرة الناتجة تكون أغنى بالمكونة A ، بالمقارنة بالسائل المتبقى في القارورة ، الذى بدوره يقترب في تركيبه من المكونة النقية B . وإذا أعيدت عملية تكثيف القطير ، وتقطيره ، فإنه

يصبح أغنى بالخليط ذي درجة الغليان الصغرى . وفى آخر الأمر ، سوف ينتج عن التقطير المكونة النقية B فى قارورة التقطير. و القطير عبارة عن الخليط x ذى درجة الغليان الثابتة . ويكون الايثانول والماء خليطا ذا نقطة غليان نهاية صغرى ، يحتوى على 96% بالوزن إيثانول . وبذلك فإن التقطير التجزيئى لمحاليل مائية لايثانول ، ينتج قطيرا له ذلك التركيب ، يعرف بالكحول المكرر تقطيره (rectified spirit) وبذلك فإن تحقيق ازاحة الكمية المتبقية من الماء (4%) بتزكها فوق اكسيد الكالسيوم لعدة ساعات ، يليها عملية تقطير للحصول على الكحول المطلق (absolute alcohol) .

(ii - II) الحيوود السالب عن قانون راؤولت

Negative deviation from Raoult's law

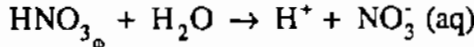


يكون لمخاليط السوائل الثنائية التى تبدى مثل هذا النوع من الحيوود ، علاقة بين الضغط ، والتركيب مشابهة لتلك الموضحة بالشكل (11 - a , b) . وفى المخاليط السائلة التى تبدى مثل هذا النوع من السلوك ، تحدث بين جزيئات المكونتين A , B ، تجاذبات متبادلة الى حد ما فيما بينها . أى أن التجاذبات B ---- A ، تكون اكبر من متوسط التجاذبات A ---- A ، B ---- B . كما أنه يحدث عند خلطهما نقص فى الحجم ، وانبعثات حرارة . وسوف تكون قابلية جزيئات كل مكونه للهروب أقل منها بالنسبة للسوائل النقية ونتيجة لذلك ، فإن الضغط البخارى الجزئى لكل مكونة ، سوف يكون أقل مما هو متوقع من قانون راؤولت . ويظهر النظام حيوودا سالباً عن

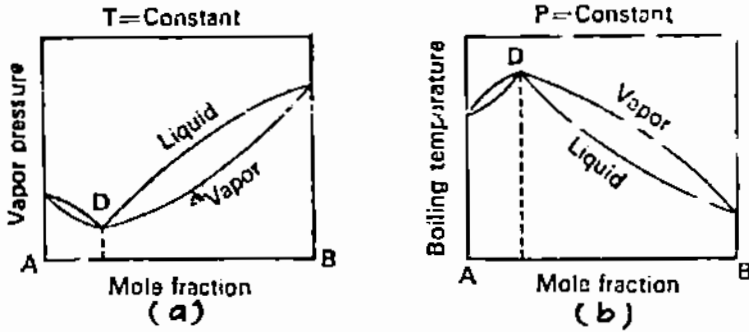
قانون راؤولت . وتبدى مخاليط ماء / ميثانول حيوودا بسيطا كما هو مبين بالشكل (11 - a) ، ويمكن فصل مكونات تلك المخاليط بالتقطير . ولكن تظهر بعض الأنظمة مثل

كلوروفورم / اسيتون ، وحمض النيتريك / ماء ، حيوودا سالباً كبيراً (شكل 11 - b) ذا نهاية صغرى فى منحنيات ضغوطها البخارية . فبينما تتكون روابط هيدروجينية بين

الاسيتون ، والكوروفورم ، فإن حمض النيتريك يتأين فى الماء طبقا للمعادلة



وحيث أن المحلول ذى التركيب D (فى الشكل 12) له أدنى ضغط بخارى ، فإنه يغلى عند درجة غليان ذات نهاية عظمى فى مخطط نقاط الغليان (شكل ١٢ - b) .



شكل (١٢) منحنيات العلاقة بين الضغط البخارى والكسر المولى (a). والمنحنيات المرابطة

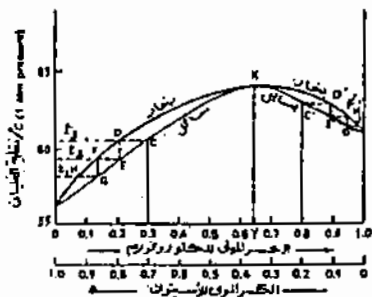
للضغط البخارى ، ونقطة غليان محاليل ازواج سوائل ذات نهاية صغرى للعلاقة بين الكسر المولى ، ونقطة غليان محاليل ازواج سوائل ذات نهاية صغرى للضغط البخارى ، ونقطة غليان لنتقة الغليان .

وبذلك نرى أن النهاية العظمى للضغط البخارى لآى نظام ، تعنى نهاية صغرى لنتقة الغليان . والعكس صحيح . وحينئذ ، فإن المخاليط السائلة ذات النهاية الصغرى للضغط البخارى ، لا يمكن فصلها تماما إلى المكونتين النقيتين عن طريق التقطير التجزيئى لنفس المحلول . ويمكن تفسير ذلك فيما يلى :

يوضح الشكل (١٣) مخطط العلاقة بين نقطة الغليان ، والتركيب لخليط ثنائى من سائلى الكوروفورم - اسيتون . واتساقا مع ما هو مبين فى الشكل (١٢) تحدث نهاية عظمى لنتقة الغليان فى الشكل (١٣) ، وبالنسبة لهذا الخليط عند تركيب يرادف النقطة y (عند كسر مولى للكوروفورم = 0.65 تقريبا) . يكون لكل من الخليط المتبقى فى القاروره ، والبخار الناتج نفس التركيب . ويعرف مثل هذا الخليط بالخليط

الازوتروپى (azeotropic mixture) ، أو الازوتروب أى خليط نودرجة غليان ثابتة (نهاية عظمى فى هذه الحالة) ، يعطى قطيرا دون أى تغير فى تركيبه . وهو يسلك بالنسبة لجميع الأغراض كما لو كان مركبا نقيا . ولكن الحقيقة أنه خليط ، يعتمد تركيبه على

الضغط الذي تجرى عنده عملية التقطير ، فمجرد تغيير الضغط الكلى ، فإن كلا من نقطتى غليان السائلين النقيين A ، B ، سوف تتغيران كما يتغير أيضا تركيب الأزتروب ، حيث لا يعتبر الأزتروب مركبا محمدا .



شكل (١٣) مخطط نقاط الغليان لمحول ثنائى من الكلوروفورم والاسيتون، عند الضغط الجرى .

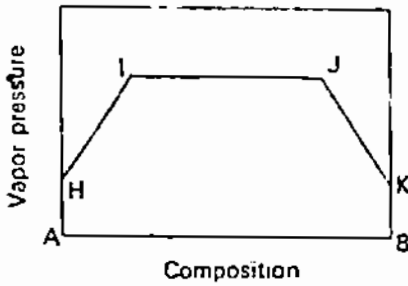
ولنعتبر لدينا تركيب لكسر مولى من الكلوروفورم قدره 0.3 mole (على يسار الخط الرأسى (xy)) . و إذا خضع هذا الخليط لتقطير تجزيئى ، فإنه فى نهاية الأمر ، سوف نحصل على اسيتون نقى (وتمثل الاتزانات - خطوط الربط CD , EF , GH ... الخ عند مسافات متزايدة الى أعلى عمود التجزئة) . وسوف ينتج عن إزاحة الاسيتون ، تكون خليط متبقى فى

قارورة التقطير ، يصير أغنى ، فأغنى بالكلوروفورم . وحالما يصبح الخليط فى قارورة التقطير مرادفا لذلك الخاص بالخليط الأزتروبى ، فإنه سوف يتقطر دون تغيير . أى أنه يكون من المستحيل تقطير (أو فصل) أى اسيتون نقى . وبالمثل ، فإن خليطا ذا تركيب الكسر المولى 0.8 من الكلوروفورم على يمين الخط الرأسى فى الشكل (١٣) عند تقطيره التجزيئى ، سوف يمكن الحصول منه فى النهاية على كلوروفورم نقى . (وتمثل الاتزانات خطوط الربط C'D' , E'F' , G'H' ... الخ التى تنتهى فى عمود التجزئة) . وتؤدى إزاحة الكلوروفورم الى الزيادة التدريجية فى الكسر المولى للاسيتون فى الخليط المتبقى فى قارورة التقطير . ومجرد الوصول الى تركيب الخليط الأزتروبى ، فإنه سوف يتقطر ، دون تغيير .

III. منحنيات الضغط البخارى لأزواج السوائل محدودة الإمتزاج ، وتقطيرها .

يوضح الشكل (١٤) مخطط العلاقة بين الضغط البخارى ، والتركيب بالنسبة لسائلين

A ، B ، يكونان زوجا محدود الامتزاج .



شكل (١٤) مخطط العلاقة بين الضغط

البخارى، والتركيب لسائلين محبوسى الامتزاج.

وبالمثل، فإنه بدأ بالمكونة النقية B، والتي يمثل ضغطها البخارى النقطة K، سوف يلاحظ زيادة فى الضغط البخارى الكلى للنظام، بتوالى إضافة المكونة A. وتستمر تلك الزيادة، حتى نصل الى النقطة J، حيث نحصل على محلول حقيقى من A فى B.

وحيث أنه على طول المنحنيين HI، KJ، توجد طبقة واحدة فقط من السائل، فإنه يكون لدينا طوران (أحدهما طور سائل، والآخر طور بخار). وبتطبيق قاعدة الأطوار ($F = C - P + 2$) حيث $F = 2 - 2 + 2 = 2$ ، نجد أن النظام ثنائى المتغير (له درجتان من الطلاقة، أو الحرية). وبذلك، فإن الضغط البخارى، يتغير بتغير التركيب، حتى ولو كانت درجة الحرارة ثابتة. أو أن درجة الغليان سوف تتغير بتغير التركيب عند ضغط ثابت.

وعند النقطتين I، J، يحدث تكوين طبقتين سائلتين، أحدهما من A فى B، الأخرى من B فى A. ويكون الضغطان البخاريان المرادفان للنقطتين I، J، متماثلين بالضبط.

وعلى طول المنحنى II، الذى يمثل مدى وجود طبقتين سائلتين، يبقى الضغط البخارى الكلى ثابتا، بصرف النظر عن التركيب. ويمكن الحصول على نفس النتيجة بتطبيق قاعدة الأطوار ($F = C - P + 2$)، ومنها $F = 2 - 3 + 2 = 1$ حيث نجد أنه بالنسبة لنظام مكون من طورين سائلين، وطور بخارى واحد، يكون النظام أحادى المتغير (له درجة طلاقة واحدة). ويعنى ذلك، أنه يكفى متغير واحد فقط، إما الضغط، أو درجة الحرارة، أو التركيب، لتعريف النظام تماما. وبذلك فإنه مادامت طبقتا السائلين موجودتين

وبدأ بالمكونة النقية A، ذات الضغط البخارى، الذى تمثله النقطة H، فإننا سوف نلاحظ زيادة فى الضغط البخارى الكلى للنظام بتوالى إضافة المكونة B. وتستمر هذه الزيادة حتى نصل الى النقطة I، وعندها نحصل على محلول مشبع من المكونة B فى المكونة A. وبذلك فإنه على طول المنحنى HI، يكون لدينا محلول حقيقى من B فى A.

بصرف النظر عن كمياتهما النسبية ، فإن الضغط البخارى الكلى للنظام ، عند درجة حرارة معينة ، يكون ثابتا .

ويمكن الاستفادة من الحقائق الموضحة أعلاه ، فى إجراء عملية تقطير أزواج سائلة محدودة الامتزاج ، فعندما توجد طبقة سائل واحدة فإن نقطة غليان الخليط ، سوف تتغير بتغير تركيب كل من السائل ، والبخار . وبذلك ، فإنه عندما يقطر مثل هذا السائل ، عند ضغط ثابت فإن المكونة الأقل تطايرا ، سوف توجد فى طور السائل . وأن المكونة الأكثر تطايرا سوف توجد فى طور البخار مثل ما هو الحال بالنسبة لأزواج السوائل تامة الامتزاج .

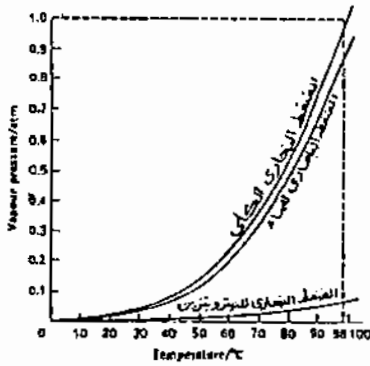
وعندما توجد طبقتان ، فإن النظام عند جميع التركيبات الممكنة بين A ، J سوف يغلى ، وينتظر ، عند درجة حرارة ثابتة وتركيب ثابت لكل من البخار الناتج ، والقطير . ومجرد أن ينتهى وجود احدى الطبقتين تماما ، فإن نقطة الغليان سوف ترتفع ، ويبدأ تركيب البخار ، والقطير الناتج ، فى التغير بصفة متواصلة ، كما هو الحال بالنسبة للسوائل تامة الامتزاج .

IV. السوائل عديمة الامتزاج تماما ، والتقطير البخارى

Completely Immiscible liquids , and steam distillation .

عندما يكون الصيود الموجب كبيرا لدرجة كافية ، فإنه سوف يحدث امتزاج محدود فى بعض الحالات ، تم عدم الامتزاج تقريبا الى أبعد حد فى الحالات الأخرى . وسوف نعى فى هذا الجزء بمخاليط أزواج السوائل ، التى يمكن اعتبارها ، فى جميع الأغراض ، عديمة الامتزاج ، مثل النيتروبنزين ، والماء . ففى خليط سوائل عديمة الامتزاج ، فإنه نظرا لعدم النويانية المتبادلة ، سوف يسلك كل سائل ، كما لو كان الآخر غير موجود . وبذلك ، فإنه فى خليط من سائلين عديمى الامتزاج ، سوف يمارس كل سائل ضغطه البخارى الخاص به ، والذى يرادف حالته النقية ، عند درجة الحرارة المعطاه ، مستقلا عن الآخر . وسوف يكون الضغط البخارى الكلى P_T ، فوق الخليط ، هو مجموع الضغطين البخاريين للسائلين النقيين عند تلك الدرجة من الحرارة . فإذا كانت P_A° ، P_B° هما الضغطان البخاريان ، على الترتيب للمكونتين النقيتين ، عديمتى الامتزاج تماما ، وعند درجة حرارة معينة ، فإن الضغط البخارى الكلى P_T ، يتحدد من العلاقة $P_T = P_A^\circ + P_B^\circ$

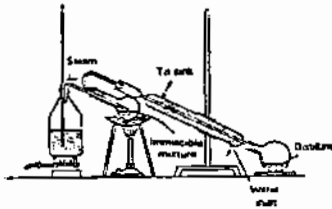
ومرة ثانية ، فإن نقطة غليان أى نظام ، هي درجة الحرارة التى يصبح عندها ضغطه البخارى الكلى مساويا للضغط الخارجى . وبذلك ، فإن خليطا من سائلين عديمى الامتزاج ، سوف يغلى ، أى يتقطر بحرية ، عند درجة حرارة أدنى من نقطة غليان المكونة الأكثر تطايرا . وذلك ، لأن السائلين ، معا ، يمكن أن يصل مجموع ضغطيهما البخاريين المشبعين الى قيمة الضغط الخارجى لمؤثر عند درجة حرارة ما ، أدنى من تلك الخاصة بالسائل الأكثر تطايرا .



شكل (١٥) منحنيات الضغوط البخارية

لسائلى البيروينزين، والماء، عديمى الامتزاج.

وانعتبر لدينا خليطا من البيروينزين والماء ، موضوعا فى وعاء حاوى ، أزيح منه الهواء من قبل ، ومتصل بمانومتر . وعند درجة حرارة ثابتة سوف يؤثر هذا النظام بضغط بخارى ، لا يعتمد على الكميات النسبية من المكونتين الموجودتين (ويلزم رج الخليط ، وذلك لاتاحة الفرصة للسائل الأكثر كثافة - البيروينزين فى هذا المثال - لكى يهيبء اتزاناً مع بخاره) فمثلا يغلى خليط من الماء (b.p. = 100°C) ، والبيروينزين (b.p. = 210°C) ، عند درجة حرارة ادنى من 100°C ، عند نفس الضغط الخارجى ، ويتضح ذلك فى الشكل (١٥) .



شكل (١٦) التقطير بالبخار

لسائلين عديمى الامتزاج .

وحيث أنه عند درجة حرارة معينة ، لا يعتمد الضغط البخارى الكلى على الكميات النسبية من المكونتين ، فإن نقطة غليان الخليط ، يجب أن تبقى ثابتة مادام كلا السائلين موجودين . ومجرد أن يتبخر أحدهما ، فإن نقطة الغليان سوف ترتفع مباشرة ، الى تلك الخاصة بالمكونة الأقل تطايرا .

ويوضح الشكل (١٥) منحنيين للضغط البخارى للبيروينزين ، والماء ، وأن الضغط البخارى

الكلى ، يصل إلى قيمة الضغط الجوى عند درجة حرارة 98°C ، وهى تلك الدرجة التى يقلى عندها الخليط .

ومن الممكن مما يلى حساب النسبة بين كتلتى السائلين فى القطير :

نعتبر أن P_n ، P_w - هما الضغطان الجزئيان للماء ، والنيتروبنزين على الترتيب ، والنااتجين عند نقطة غليان هذا الخليط . وأن n_n ، n_w هما عدد مولات الماء ، والنيتروبنزين فى

$$\frac{P_n}{P_w} = \frac{n_n}{n_w} \quad \text{وبذلك فإن القطير الناتج ،}$$

وحيث أن عدد مولات كل مكونة ، هو ببساطة عبارة عن الكتلة (بالجرامات) مقسومة

على الوزن الجزيئى النسبى (معبرا عنه بالجرامات) ، فإن :

$$P_n / P_w = \frac{W_n / M_n}{W_w / M_w} \quad ; \text{ or } W_n / W_w = P_n M_n / P_w M_w \quad (1)$$

وتربط العلاقة (1) بين النسبة بين كتلتى المكونتين فى القطير ، ووزنيهما الجزئيين بوضفطيهما البخاريين ، وبتكثيف الابخره الناتجه فإن كتلة القطير تعطى النسبة بين كتلتى المكونتين فى القطير .

ويوضح الشكل (١٦) عملية تقطير خليط سائلين عديمى الامتزاج ، تستخدم عادة فى المعامل ، وفى الصناعة ، لتنقية السوائل التى تغلى عند درجات حرارة عالية للغاية ، أو تتحلل إذا سخنت الى نقاط غليانها العادية . وعادة ما يفضل أن يكون السائل الأخر هو الماء (وحينئذ تعرف العملية بالتقطير البخار) وذلك لأن الماء يقوم بعملية رج الخليط ووصوله الى حالة الاتزان بسرعه بالنسبه لبخارى السائلين . وبالرغم من أن تقنية التقطير عند ضغوط منخفضة ، أصبحت حاليا هى المفضله للوصول الى نفس النتيجة ، نظرا لسهولةتها وقلة مشاكلها ، إلا أن عملية التقطير البخار تعتبر مفيدة ، خصوصا بالنسبة لاستخلاص الزيوت ، ذات الاصل النباتى (مثل الروائح) .

مثال (1) عندما تقطر هيدروكربون (A) بحرية مع بخار الماء (B) ، عند درجة حرارة 95°C ، وضغط خارجى قدره 744mm ، وكان الضغط البخارى للماء النقى عند هذه الدرجة هو 634mm ، اشتمل القطير على 55% من وزنه هيدروكربون - احسب وزنه

الجزئى .

(ج) $P^{\circ}A = 744 - 634 = 110 \text{ mm}$ ومن العلاقة (1) ، نجد أن

$$55/44 = \frac{110 M_A}{634 \times 18} ; M_n = \frac{634 \times 118 \times 55}{45 \times 110} = 127$$

V - مخاليط ثنائية الكونة ، تشمل على مذيب قابل للتطاير ، ومذاب غير**قابل للتطاير**

Two-Component mixtures comprising a volatile solvent , and a nonvolatile solute.

إن إضافة مذاب غير قابل للتطاير (أو ذلك المذاب الذى يبدى ضغطا بخاريا مهملا) إلى مذيب قابل للتطاير ، تؤدي الى حدوث انخفاض فى الضغط البخارى للمذيب . وكتفسير بسيط ، فإنه يمكن الاعتقاد بأن وجود مذاب غير قابل للتطاير ، سوف ينتج عنه بعض النقص فى تركيز المذيب . ومرة ثانية ، فإن قانون راؤولت ينطبق على مثل ذلك الوضع ، بشرط أن يكون المحلول مخففا جدا ، وأن يقترب إلى حد التلاصق من المحلول المثالى ، وتكون التفاعلات المتبادلة بين جسيمات المذاب ضئيلة لدرجة يمكن إهمالها .

وإذا افترضنا أن P° - الضغط البخارى لمذيب نقى ، عند درجة حرارة ما ، وأنه ينخفض الى P عند إضافة كمية معينة من مذاب غير قابل للتطاير ، عدد مولاته n_1 ، وكسرة المولى x_1 ، وكتلته w_1 ، واصبحت حينئذ كتلة المذيب w_2 ، وعدد مولاته n_2 ، وكسره المولى x_2 ، فإنه طبقا لقانون راؤولت يكون :

$$P = P^{\circ} x_2 \quad \text{وبالرغم من أن تلك العلاقة تنطبق فقط على المحاليل المثالية - إلا أن}$$

المحاليل غير المثالية تطيع أيضا تلك العلاقة بصفة جيدة ، بشرط أن تكون مخففة ، وبالنسبة لكسر مولى قدره x_1 من مذاب غير قابل للتطاير فى محلول ، فإن :

$$P = P^{\circ} (1 - x_1)$$

وبإعادة ترتيب هذه العلاقة ، نجد أن :

$$P^{\circ} - P = P^{\circ} x_1$$

وبقسمة الجانبين على P° ، ينتج أن :

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = x_1 \quad (2)$$

وبالنسبة لعدد قدره n_1 مول من مذاب غير قابل للتطاير ، n_2 مول من المذيب في المحلول ، فإنه يمكن كتابة العلاقة (2) بالصورة التالية :

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (3)$$

وبشرط أننا نقيّد أنفسنا لمحاليل مخففة ، فإنه ينتج أن $(n_1 + n_2)$ سوف تقترب من n_2 ، وحيث لا ينتج خطأ يمكن إدراكه ، عند إعادة كتابته العلاقة (3) بالصورة التقريبية التالية :

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} \approx \frac{n_1}{n_2} \quad (4)$$

وتعطي المعادلة (3) ، أو صيغتها التقريبية (4) ، المفتاح بالنسبة لتحديد الوزن الجزيئي النسبي لمذاب غير قابل للتطاير في محلول .
وتواصل مع العلاقة (3) فإنه من معرفة كتلتى المذاب الغير قابل للتطاير w_1 ، والمذيب w_2 في المحلول ، وبالمثل وزنيهما الجزيئيين النسبيين M_1 ، M_2 ، فإن :

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{w_1 / M_1}{(w_1 / M_1 + w_2 / M_2)} \quad (5)$$

ويمكن تحديد الانخفاض النسبي في الضغط البخارى $(P^\circ - P / P^\circ)$ بقياس الضغطين البخاريين للمذيب النقى ، والمحلول . ومن معرفة الكتلتين w_1 ، w_2 ، والوزن الجزيئي النسبي للمذيب ، فإنه يمكن تقدير قيمة الوزن الجزيئي النسبي للمذاب M_1 .
وباستخدام المعادلة التقريبية (4) ، فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي النسبي للمذاب ، M_1 من العلاقة :

$$M_1 = \left(\frac{P^\circ}{P^\circ - P} \right) \left(\frac{w_1}{w_2} \right) M_2 \quad (6)$$

حيث نجد أن الانخفاض النسبي في ضغط البخار لمذيب ، نتيجة لاضافة مذاب غير

قابل للتطاير ، يتناسب طردياً مع عدد مولات المذاب الموجودة في كمية محددة من المذيب (بشرط إمكانية اعتبار المحلول في جميع الحالات مخففاً) . أى أن الانخفاض النسبي في الضغط البخارى ، يعتمد على عدد جسيمات المذاب ، وليس على كتلته في كمية محددة من المذيب .

وإن الخواص التي تعتمد على عدد الجسيمات المذابة ، وليس على كتلتها الفعلية ، أو طبيعتها الكيميائية ، تعرف بالخواص التي يمكن الربط بينها لاستنباط مبدأ عام (colligative properties) ، وهي (i) انخفاض في الضغط البخارى للمذيب ، (ii) ارتفاع في نقطة غليان المحلول . (iii) انخفاض في نقطه تجمد المحلول . (iv) خاصية اسموزية ، وضغط أسموزي للمحلول . وترتبط الخواص الثلاث الأخيرة جميعها مباشرة ، بالانخفاض النسبي في الضغط البخارى . وهي تعدنا بوسائل ملائمة لتحديد الأوزان الجزيئية النسبية للمواد المذابة في المحلول والغير قابلة للتطاير . ويجب ألا يقوم المذاب الموجود بأى تجمع ، أو تفكك جزيئى .

أما إذا حدث تجمع لجسيمات المذاب ، فإن عدد الجسيمات ، سوف يصبح أقل من المضاف فعلاً ، وبالتالي ينخفض مقدار الخواص الثلاث الأخيره الموضحه أعلاه . وبالمثل ، فإنه إذا تفككت جسيمات المذاب ، كما هو الحال بالنسبة للإلكتروليات ، فإن عدد الجسيمات سوف يصبح أكثر من العدد المضاف عند البداية ، وبالتالي تزداد قيم الخواص الثلاث الأخيرة . وبذلك ، فإنه في حالة تلك المحاليل التي يحدث فيها تجمع ، أو تفكك للمذاب ، لا بد من إجراء بعض التعديلات الضرورية ، بالنسبة للقوانين المستنبطة لتلك المحاليل التي لا يحدث فيها تجمع أو تفكك لجزيئات المذاب .

وسوف نرى الآن ، أن ارتفاع نقطة الغليان ، أو انخفاض نقطة التجمد ، لمذيب قابل للتطاير ، عند إضافة مذاب غير قابل للتطاير هي أيضاً خواص يمكن الربط بينها ، لاستنباط مبدأ عام .

مثال (٢) عندما أذيب 18.04g من سكر كحول المانيتول في 100g من الماء ، انخفض الضغط البخارى للسائل الأخير عند 20°C من 17.535 mmHg إلى 17.226 mmHg . احسب الوزن الجزيئى للمانيتول .

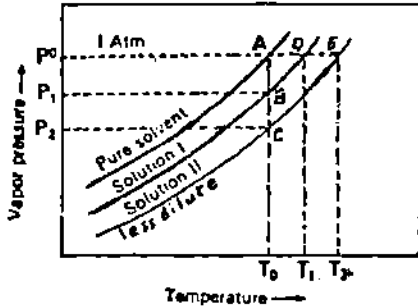
$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{w_1 / M_1}{(w_2 / M_2) + (w_1 / M_1)} \quad (\text{ج})$$

$$\frac{17.535 - 17.226}{17.535} = \frac{18.04 / M_1}{(100 / 18.02) + (18.04 / M_1)} , M_1 = 181$$

(i - V) نقاط غليان محاليل تختل على مذيب قابل للتطاير ، ومذاب غير قابل للتطاير .

من المعلوم أن الضغط البخارى لمذيب نقي يزداد ، كلما ارتفعت درجة الحرارة ، وأن السائل يغلى عندما تصل قيمة ضغطه البخارى الى تلك التى يؤثر بها الضغط الخارجى . وإن الضغط البخارى لمحلول مخفف ، مكون من مادة غير قابلة للتطاير ، مذابة فى مذيب قابل للتطاير ، سوف يسلك بطريقة مماثلة . ولكن عند كل درجة حرارة ، يكون الضغط البخارى للمحلول المخفف ، دائما أقل منه بالنسبة للمذيب النقي . وفى الحقيقه ، فإن

منحنيات الضغوط البخارية لكل من المذيب النقي ، والمحلول المخفف ، تكون عمليا متوازية . ويوضح الشكل (١٧) نوعية منحنيات العلاقة بين الضغط البخارى ، ودرجات الحرارة ، والمميزة للمذيب النقي ومحلولين مخففين ، عند تركيزين مختلفين .



ويمكن على المدى الضيق من درجات الحرارة، موضع الاهتمام، اعتبار المنحنيين CE , BD

تقريبا خطين مستقيمين متوازيين . وبذلك يعتبر شكل (١٧) منحنيات الضغط البخارى للمذيب المثالثان ABD , ACE قريبين جدا من حالة التشابه نقي قابل للتطاير، ومحاليله المخففة التى بينهما ، وبذلك يكون تحتوى على مذاب غير قابل للتطاير .

$$\frac{AD}{AB} = \frac{AE}{AC} = k$$

ونرى من المثلث ABD ، أن الضلع AD يمثل الارتفاع فى نقطة الغليان ، أى ΔT ، وأن الضلع AB - يمثل الانخفاض فى الضغط البخارى $(P^\circ - P)$ ، فإنه يمكن التعبير عن الثابت k ، بالعلاقة التالية :

$$\frac{\Delta T}{(P^\circ - P)} = k \quad (6 - a)$$

أى أن الارتفاع فى نقطة الغليان يتناسب طردياً مع الانخفاض فى الضغط البخارى.

وإذا عوضنا فى العلاقة (6) بالمقدار $\Delta T/k$ عن المقدار $(P^\circ - P)$ ، فإننا نحصل على العلاقة التالية :

$$M_1 = \frac{k w_1 M_2 P^\circ}{w_2 \Delta T} \quad ; \quad \text{and} \quad \Delta T = \frac{k w_1 M_2 P^\circ}{M_1 w_2} \quad (7)$$

وبالنسبة لمذيب معين ، يكون الوزن الجزيئى النسبى M_2 مقدارا ثابتا ، وأن الضغط البخارى (P°) ، هو واحد جو ، وبذلك ، فإنه يمكن تضمين تلك القيم فى مقدار ثابت جديد k' حيث $(k' = k M_2 P)$ ، وبذلك يمكن تبسيط العلاقة (7) كما يلى :

$$\Delta T = \frac{k' w_1}{M_1 w_2} \quad (8)$$

وعادة ما يتم اختيار كميته قدرها 1 kg (1000 g) من المذيب ، بالنسبة للمقدار w_2

وحيث أن عدد مولات المذاب يساوى w_1 / M_1 ، فإن عدد مولات المذاب فى 1000 g

من المذيب هو $(\frac{w_1}{M_1} \cdot \frac{1}{w_2} \times 1000)$ ، والنذى يعبر عن مولالية المحلول (m) (أى أن

$m = \frac{w_1}{M_1} \times \frac{1}{w_2} \times 1000$) ، وتصبح المعادلة النهائية كما يلى :

$$\Delta T_b = k_b m \quad ; \quad \text{or} \quad \Delta T_b = k_b \cdot \frac{w_1}{M_1} \cdot \frac{1 \times 1000}{w_2} \quad (9)$$

ويعرف الثابت k_b فى العلاقة (9) بثابت الارتفاع المولالى فى نقطة

الغليان (Molal boiling - point elevation constant) ، أو الثابت الابيوايوسكوبى

(Ebullioscopic constant) . وهو عبارة عن الارتفاع فى نقطة الغليان الذى يحدث ،

عند إذابة واحد مول من مذاب غير قابل للتطاير فى 1000 g من مذيب (وأحيانا ينسب الثابت

الايوليوسكوبى إلى 100g من المذيب . وفى هذه الحالة يكون الثابت مساويا لعشرة مرات قدر قيمة ثابت الارتفاع المولالى فى نقطة الغليان) . ولا تعتمد قيمة الثابت الايوليوسكوبى على المذاب الغير قابل للتطاير ، ولكنها تتغير من مذيب لآخر .

(V - ii) الطريقة التيرموديناميكية

من الممكن تيرموديناميكيا ، اثبات أن $k_b = \frac{RT_0^2}{h_v \times 1000}$ ، حيث

$R = 1.987$ cals - الثابت العام للغازات ، T_0 - نقطة غليان المذيب النقى على تدرج كلفن ، h_v حرارة تبخير واحد جرام من المذيب . وتعطى هذه العلاقة ، قيمة الثابت k_b ، بمعرفة خواص المذيب .

وبأخذ الشكل (١٧) بعين الاعتبار ، نجد أن النقطة B تمثل الضغط البخارى P_1 للمحلول عند درجة الحرارة T_0 . وأن النقطة D ، تمثل الضغط البخارى P° للمحلول عند درجة حرارة T_1 (والتي تساوى الضغط البخارى للمذيب النقى ولكن عند T_0) . ومن معادلة كلاوزيوس - كلايبيرون نجد أن

$$\ln \frac{P^\circ}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right)$$

حيث ΔH_v - حرارة تبخير واحد مول مذيب من المحلول . ونظراً لأن المحلول مخفف ، فإنه يمكن اعتبارها حرارة تبخير واحد مول من المذيب . وعلاوة على ذلك ، فإنه بالنسبة لمحلول مخفف ، فإن T_1 ، لا تختلف كثيراً عن T_0 ، ويمكن كتابة $T_1 T_0$ ، بالصيغة T_0^2 وأن $\Delta T_b = (T_1 - T_0)$ الإرتفاع فى نقطة الغليان .

وبالتعويض فى معادلة كلاوزيوس - كلايبيرون ، نجد أن

$$\ln \frac{P^\circ}{P_1} = - \ln \frac{P_1}{P^\circ} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \quad (10)$$

وإذا كانت x_2 الكسر المولي للمذيب ، x_1 الكسر المولي للمذاب في المحلول ، فإنه من

قانون راؤولت نجد أن

$$P_1 = P^\circ x_2 = P^\circ (1 - x_1) \quad ; \quad \frac{P_1}{P^\circ} = (1 - x_1) \quad (11)$$

وبالتعويض في العلاقة (10) نجد أن

$$-\ln(1 - x_1) = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_o^2} \quad (12)$$

$$\therefore \ln(1 - x_1) = -x_1 - \frac{x_1^2}{2} - \frac{x_1^3}{3} \dots\dots$$

وحيث أن x_1 صغيرة بالنسبة لمحلول مخفف

$$\therefore \ln(1 - x_1) \approx -x_1$$

وبذلك تصبح العلاقة (12) كما يلي

$$x_1 = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_o^2} \quad ; \quad \Delta T_b = \frac{RT_o^2}{\Delta H_v} \cdot x_1 \quad (13)$$

$$\therefore \Delta T_b = \frac{RT_o^2}{\Delta H} \cdot \frac{w_1}{M_1} \cdot \frac{M_2}{w_2} \quad ; \text{or } \Delta T_b = \frac{RT_o^2}{\Delta h_v} \cdot \frac{w_1}{M_1} \cdot \frac{1}{w_2} \quad (14)$$

حيث $\Delta h_v = \frac{\Delta H_v}{M_2}$ حرارة التبخير لكل جرام من المذيب .

وعملياً ، بالنسبة للإرتفاع في نقطة الغليان ، يعبر عن التركيز عن طريق المولية (

أي عدد المولات من المذاب لكل 1000g من المذيب) . وبالنسبة للمحلول الذي نحن بصدده ،

تعبر $\frac{w_1}{M_1}$ ، عن عدد مولات المذاب في w_2 g من المذيب

$$\therefore m = \frac{w_1}{M_1} \cdot \frac{1}{w_2} \times 1000 \quad , \therefore \quad \frac{w_1}{M_1} \cdot \frac{1}{w_2} = \frac{m}{1000}$$

والتعويض في العلاقة (14) ، نجد أن

$$\Delta T_b = \left(\frac{RT_o^2}{1000 \Delta h_v} \right) m \quad (15)$$

وبالنسبة لأي مذيب ، فإن جميع الكميات الموجودة بين قوسين ، تعتبر ثوابت ، ويمكن التعبير عن الحد الثابت ، بثابت آخر k_b

$$\therefore \Delta T_b = k_b m \quad (16)$$

$$\text{where , } k_b = \frac{RT_o^2}{1000 \Delta h_v} \quad (17)$$

وبذلك ، فإنه من العلاقة (17) يمكن أن يقال أن الارتفاع في نقطة غليان محلول (وهي خاصية يمكن ربطها بخواص أخرى لتلك المحاليل) تتناسب طرديا مع مولالية المذاب ، بشرط أن يكون المحلول مخففا ، ويطيع قانون راؤولت .

ومن معرفة قيم وزني المذاب ، والمذيب ، والإرتفاع في نقطة الغليان ، والثابت k_b ، فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي لمذاب من العلاقة التالية :

$$M_1 = k_b \cdot \frac{1000 w_1}{\Delta T_b \cdot w_2}$$

كما يمكن تحديد قيمة الثابت k_b من العلاقة التالية :

$$k_b = \frac{RT_o^2}{1000 \Delta H_v}$$

مثال (٣) محلول 2% بالوزن ، من مادة مذابة غير قابلة للتطاير ، مجهولة

الوزن الجزيئي ، في سائل الطلويون (ضغطه البخارى 752.4 mmHg عند 110°C) .
ونقطة غليان المحلول العادية 110.25°C ، ونقطة غليان الطلويون العادية 110°C .
الوزن الجزيئي للمذاب ، وحرارة التبخير لكل جرام من الطلويون $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3)$.
(ج) الإنخفاض في الضغط البخارى عند 110°C هو

$$760-752 = 7.6 \text{ mmHg}$$

$$0.01 = \frac{7.6}{760} = x_1 \quad \text{الكسر المولي للمذاب}$$

وحيث أن كمية مقدارها 100g من المحلول ، تحتوى على 2.0g من المذاب ، 98g

$$\left(\frac{98}{92} = 1.065 \text{ moles} \right) \text{ من الطولين ، فإن } 0.01 = \frac{n_1}{n_1 + 1.065} \text{ ، أو}$$

$$n_1 = 0.0106$$

$$189 = \frac{2}{0.0106} \quad \text{والوزن الجزيئى للمادة المذابة ، يساوى}$$

$$0.01 \times 10 \text{ g} = 0.109 \quad \text{ومولالية المحلول } m \text{ تساوى}$$

$$\Delta T_b = 110.25 - 110 = 0.25^\circ\text{C} \quad ; \quad T^\circ = 273 + 110 = 383.0^\circ\text{K}$$

$$\text{وبذلك ، فإن } \Delta T_b = \frac{RT_b^2 m}{1000 H_v} \quad \text{، وحرارة التبخير تساوى}$$

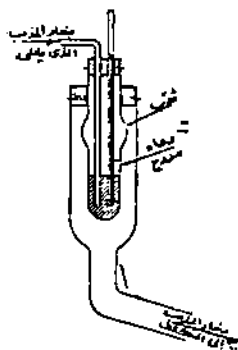
$$\Delta h_v = \frac{RT_b^2 m}{1000 \Delta T_b} = \frac{1.987 \times (383)^2 \times 0.109}{1000 \times 0.25} = 127 \text{ cal/g}$$

(iii - v) تحديد الوزن الجزيئى النسبى (R.M.M.) لمذاب غير قابل

للتطاير ، فى محلول باستخدام طريقة الارتفاع فى نقطة الغليان .

تعتمد هذه الطريقة على تحديد نقطتى غليان المذيب النقى ، ومحلوله المخفف . ومن معرفة تركيز المحلول ، وقيمة الثابت الايوليوسكوبى ، بالنسبة للمذيب ، فإنه ، يمكن حساب الوزن الجزيئى النسبى للمذاب .

ويمكن إجراء هذه التجربة باستخدام طريقة لانديسبرجر الموضحة بالشكل (١٨) . إذ توضع كمية صغيرة من مذيب نقى ، فى وعاء مدرج ، يمرر خلاله تيار بخار من المذيب النقى المسخن لدرجة الغليان . وبعد فترة من الزمن ، سوف يغلى المذيب فى الوعاء المدرج وتسجل أعلى درجة حرارة ثابتة ، بإستخدام ترمومتر مدرج إلى 1/10 من الدرجة . وسوف تمر الزيادة من بخار المذيب خلال ثقب صغير ، فى الجزء المنتفخ من الجهاز ، ثم يتكثف ويجمع ، ثم يزاح بعض من المذيب من الوعاء . وبعد ذلك يذاب كمية صغيرة معلومة الوزن من المذاب الغير قابل للتطاير فى الكمية المتبقية من المذيب فى الوعاء . ثم يمرر بخار المذيب الذى يغلى



شكل (١٨) طريقة لانصيرجر لتحديد

الارتفاع في نقطة الغليان .

خلال المحلول المخفف . وتسجل أعلى درجة حرارة يصل إليها الترمومتر ، بشرط إيقاف مرور البخار في نفس الوقت الذي تسجل فيه القراءة (من الضروري إيقاف سريان بخار المذيب عند قراءة درجة الحرارة ، نظرا لأن البخار الماء سوف يستمر في التكثف ، معطيا حرارته الكامنة لكي يغلي المحلول) .

ثم يزاح الترمومتر ، وأنبوبة توصيل بخار المذيب ،

مع الأخذ في الإعتبار ، ضرورة إضافة أى سائل يلتصق بهما إلى الوعاء ، ومن الضروري التأكد بأن حجم المحلول هو نفسه مثل حجم المذيب النقي ، حيث يعتبر أن المذاب لا يشغل حجما . وبذلك يمكن حساب كتلة المذيب بسهولة إذا عرفت كثافته .

ويمكن الحصول على نتائج تالية ، بإعادة توصيل أنبوبة أدخل البخار من المذيب الذي

يغلي ، وتسجيل قيم الإرتفاع في نقاط الغليان بالنسبة لمحاليل يجرى تحقيقها تباعا .

مثال ٤ - إذا كانت نقطة غليان الأسيتون النقي هي 56.2°C . وإذا أنيب

0.81g من مذاب غير قابل للتطاير في 10g من الأسيتون ، وكانت درجة غليان المحلول

58.5°C . إ حسب الوزن الجزيئي النسبي للمذاب إذا كانت قيمة الثابت الايبولويسكوبي

للاسيتون هي $1.71\text{K mol}^{-1}\text{kg}$.

يعطى 0.81g من المذاب في 10g من الأسيتون إرتفاعاً في نقطة الغليان قدره

$58.5 - 56.2 = 2.3^{\circ}\text{C}$ ، ويعطى وزن جزيئي نسبي بالجرامات (R.M.M.) من المذاب

في 1000g من الأسيتون أرتفاعاً في نقطة الغليان قدره 1.71°C .

$$\text{R.M.M} = 0.81 \times \frac{1000}{10} \times \frac{1.71}{2.3} = 60.(2) = 60$$

ومن الجدير بالذكر أن قيمة الإرتفاع في نقطة الغليان 2.3°C صغيرة للغاية ، ويلزم

دقة في القياس لا تتعدى $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. ومن المتوقع دقة كلية حوالى $10\% - 5\%$ في قيمة

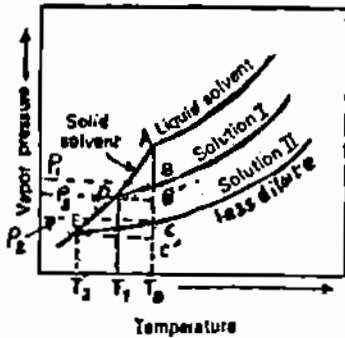
RMM . ولا يعتبر ذلك نقصاً في الطريقة، إذ أنها تستخدم فقط في تحديد الصيغة

الجزيئية للمذاب في المحلول، ما دامت صيغته الأولية قد تم تحديدها بطريقة أخرى أكثر دقة.

(iv - v) نقاط تجمد محاليل ، تشتمل على مذيب طيار ، ومذاب غير قابل

للتطاير

يوضح منحنى الضغط البخارى لمذيب نقي ، تغيراً فجائياً فى إتجاه مجرد تجمده . ويتضح ذلك فى الشكل (١٩) الذى يشتمل أيضا على منحنيات الضغط البخارى لمحلولين مخففين . وبالرغم من أن المذيب النقي الصلب ، يتفصل من المحلول المخفف ، عندما يتجمد ، إلا أن وجود مذاب غير قابل للتطاير يتسبب فى خفض نقطة تجمد المحلول . ولهذا السبب يضاف كلوريد الصوديوم إلى الطرق المغطاه بالثلج . كما يضاف الإيثيلين جليكول إلى راياتير السيارات فى فصل الشتاء .



وحيث أن $\triangle ABD$ ، $\triangle ACE$ متشابهان ، فإن

$$\frac{AB}{BD} = \frac{AC}{CE} \quad (18)$$

وكذلك $\triangle BB'D$ ، $\triangle CC'E$ متشابهان

$$\therefore \frac{BD}{B'D} = \frac{CE}{C'E} , \text{ and } BD = \frac{B'D \cdot CE}{C'E} \quad (19)$$

وبالتعويض فى العلاقة (18) ، والتبسيط ، نجد أن

$$\frac{B'D}{AB} = \frac{C'E}{AC} = \text{constant } k$$

وفى المثلثين $\triangle ABD$ ، $\triangle B'D$. يمثل الضلع $B'D$ ، الإنخفاض فى نقطة التجمد

ΔT ، ويمثل الضلع AB ، الإنخفاض فى الضغط البخارى $(P^\circ - P)$ ، وبذلك نجد أن

$$\frac{\Delta T}{(P^\circ - p)} = k \quad (20)$$

أى أن الإنخفاض فى نقطة التجمد ، يتناسب طردياً مع الإنخفاض فى الضغط

البخارى .

وحيث أن العلاقة (20) مشابهة لتلك التى سبق إستنباطها بالنسبة لإرتفاع

نقطة الغليان (المعادله 6 - a) ، ما عدا أن قيمتى الثابت k ، من الواضح أنهما تختلفان

فى الحالتين ، فإنه ينتج أن باقى المناقشة هو نفسه . وبذلك تصبح المعادلة النهائية كما يلي:

$$\Delta T_f = k_f m \quad (21)$$

ويعرف الثابت k_f في المعادلة (21) بثابت الإنخفاض المولالى فى نقطة التجمد . وهو عبارة عن الإنخفاض فى نقطة التجمد الذى يحدث عند إذابة واحد مول من مذاب غير قابل للتطاير فى 1000 g من مذيب . وأحيانا يعرف بالثابت الكريوسكوبى (Cryoscopic constant) (وقد يعرف الثابت الكريوسكوبى ، بالإشارة إلى 100g من المذيب ، وفى هذه الحالة ، فإنه يساوى عشره مرات قدر ثابت الإنخفاض المولالى فى نقطة التجمد) . ومثل الثابت الايبولايوسكوبى ، فإن قيمة الثابت الكريوسكوبى ، لا تعتمد على المذاب الغير قابل للتطاير ، ولكنه يختلف من مذاب إلى آخر .

الطريقة التيرموديناميكية : يمكن إستنباط العلاقة (21) تيرموديناميكيا ، باستخدام معادلة كلاوزيوس كلابيرون ، وقانون راؤولت للإنخفاض فى الضغط البخارى .

$$k_f = \frac{RT_0^2}{1000 \Delta h_f} \quad \text{وفى هذه الحالة يجب إثبات أن}$$

حيث T_0 - نقطة تجمد المذيب النقى، R - الثابت العام للغازات
 ΔH_f ، الحرارة الكامنة لإنصهار واحد جرام من المذيب ، (1.987 cal K⁻¹mol⁻¹)

وفى الشكل (19) تمثل p_1 الضغط البخارى للمحلول عند درجة حرارة T_0 ، P_s الضغط البخارى للمحلول I ، عند درجة حرارة T_1 .
 وتطبيق معادلة كلاوزيوس كلابيرون :

$$\therefore \ln \frac{P_s}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right) \quad (22)$$

حيث ΔH_v الحرارة المولارية لتبخير المذيب .

ومرة ثانية ، فإنه بالنسبة للصلب ، تمثل P^0 الضغط البخارى عند درجة حرارة T_0 ، p_s الضغط البخارى عند درجة حرارة T_1 وبذلك فإن :

$$\ln \frac{P_s}{P^0} = - \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right) \quad (23)$$

حيث ΔH_s الحرارة المولارية لتسامى المذيب الصلب .

وبطرح العلاقة (22) من العلاقة (23) ، نجد أن :

$$\ln P_S - \ln P^\circ - \ln P^\circ_S - \ln P_1 = \frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{T_s - T_1}{T_s \cdot T_1} \right) - \frac{\Delta H_S (T_s - T_1)}{R T_s \cdot T_1}$$

$$\therefore \ln P_1 - \ln P^\circ = - \frac{(\Delta H_S - \Delta H_V) (T_s - T_1)}{R T_s \cdot T_1}$$

$$\text{or } \ln \frac{P_1}{P^\circ} = \frac{\Delta T_f}{T_s \cdot T_1} \quad (24)$$

حيث الحرارة المولارية لانصهار المذيب هي $\Delta H_f = \Delta H_S - \Delta H_V$

والإنخفاض في نقطة تجمد المحلول هو $\Delta T_f = T_s - T_1$

وحيث أن المحلول مخفف ، فإن $T_s \cdot T_1 = T^2$

ومرة ثانية ، فإن P° - الضغط البخارى للمذيب عند درجة حرارة T° ،

P_1 - الضغط البخارى للمحلول l ، عند نفس درجة الحرارة .

$$\frac{P_1}{P^\circ} = x_B = (1 - x_1) \quad \text{ومن قانون راؤولت ، نجد أن}$$

حيث x_1 ، x_2 الكسران الموليان للمذيب ، والمذاب على الترتيب ، في المحلول .

ومن العلاقة (24) نجد أن

$$\ln (1 - x_1) = - \frac{\Delta H_f}{R} \cdot \frac{\Delta T_f}{T^2} \quad (25)$$

ولكن حيث أن x_1 صغيره جدا ، فإن

$$-x_1 = - \frac{\Delta H_f}{R} \cdot \frac{\Delta T_f}{T^2} \quad \text{وبذلك ، فإن}$$

$$\text{or } \Delta T_f = \frac{RT^2}{\Delta H_f} \cdot x_1 \quad (26)$$

ومن العلاقة (26) نجد أن

$$\Delta H_f = \frac{RT^2}{\Delta H_f} \cdot \frac{w_1}{w_2} \cdot \frac{M_2}{M_1} \quad ; \quad \text{or } \Delta T_f = \frac{RT^2}{\Delta h_f} \cdot \frac{w_1}{w_2 M_1} \quad (27)$$

حيث $(\Delta h_f = \frac{\Delta H_f}{M_2})$ الحرارة الكامنة لإنصهار واحد جرام من المذيب .

ومن تعريف مولالية المحلول $(m = \frac{w_1}{w_2 M_1} \times 1000)$ ، فإن العلاقة (27) تصبح:

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT^2}{1000 \Delta h_f} \right) m = k_f \cdot m \quad (28)$$

ولحساب الوزن الجزيئي من معرفة الإنخفاض في نقطة التجمد ، فإنه من معرفة .:

$$k_f = \frac{RT^2}{1000 \Delta h_v}$$

يمكن حساب الوزن الجزيئي للمذاب من العلاقة

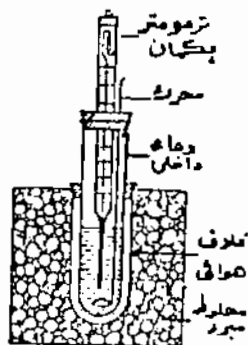
$$M_1 = k_f \frac{1000 w_1}{\Delta T_f w_2}$$

وبذلك فإن الإنخفاض في نقطة التجمد - هي خاصية يمكن الربط بينها وبين الخواص الأخرى لتلك المحاليل لإستنباط مبدأ عام ، وذلك نظرا لأن $\Delta T_f \propto m$ ، وأن m تعتمد على عدد مولات المذاب .

مثال (٥) : أذيب 0.911g من CCl_4 في 50.00g من C_6H_6 . وقد وجد أن الإنخفاض في نقطة التجمد $-0.603^\circ C$ - احسب الوزن الجزيئي لرابع كلوريد الكربون علما بأن $k_f = 5.12$.

$$M_1 = k_f \frac{1000 w_1}{\Delta T_f w_2} = \frac{5.12 \times 1000 \times 0.911}{0.603 \times 50.00} = 155 \quad (\text{جـ})$$

(V - V) تحديد الوزن الجزيئي النسبي (R.M.M) لمذاب غير قابل



للتطاير بطريقة الإنخفاض في نقطة التجمد .

تشتمل الطريقة على تحديد نقطة تجمد مذيب

نقى ، والإنخفاض في نقطة تجمد المذيب ، الذى يحدث عندما تذاب كمية معلومة من مذاب غير قابل للتطاير ، في كمية محددة من مذيب . ومن معرفة قيمة الثابت الكريوسكوبى الملائمة ، فإنه يمكن بسهولة تحديد الوزن

الجزيئي النسبي للمذاب. وفيما يلي الخطوات العملية: شكل (٢٠) جهاز لتحديد الإنخفاض في نقطة التجمد

توضع كمية صغيرة من مذاب في الوعاء الداخلى (شكل 20) ، ثم يبرد بغمسه في مخلوط مبرد مناسب . وعندما يتجمد المذيب ، يزاح الوعاء الداخلى ، ويحاط المذاب باليدين لمجرد حدوث إنصهاره بتأثير حرارة اليدين . ثم يوضع في الغلاف الهوائى ، ويعاد غمسه في الخليط المبرد . ويقلب المذيب بواسطة محرك . وفائدة الغلاف الهوائى هى تأكيد الإنخفاض البطيء لدرجة الحرارة . ويمكن أن تنخفض درجة الحرارة إلى ادنى من نقطة تجمد المذيب ، نون ظهور أى صلب - وهى ظاهرة تعرف بفوق التبريد . ولكن سوف يحقق التقليل المستمر ، حدوث إرتفاع فى درجة الحرارة فى النهاية ، ثم تبقى بعد ذلك ثابتة لبعض الوقت عند نقطة تجمد المذيب . وتسجل درجة الحرارة هذه ، بإستخدام ترمومتر مدرج الى 1/10 من الدرجة .

يزاح الجهاز بعد ذلك من الخليط المبرد ، ويصهر المذيب بتأثير حرارة اليدين . تضاف كتلة معلومة من مذاب ، ثم يعاد وضع الوعاء الداخلى فى الغلاف الهوائى ، ويوضع الكل فى مخلوط مبرد . ثم يقلب المحلول وتسجل درجة الحرارة عند بدء ظهور صلب . ويمكن الحصول على نتائج عديدة من نفس المحلول بصهره ، وإعادة تجمده . ويمكن أستخدام ترمومتر بكمان ، بدلا من الترمومتر العادى ، وتعرف هذه الطريقة بإسمه .

مثال (٦) إذا كانت نقطة تجمد السيكلوهكسان هى 6.5°C . وقد وجد أن محلولاً من 0.65g من النفتالين فى 19.2g من السيكلوهكسان ، يبدأ فى التجمد عند درجة حرارة 1.2°C . أوجد الوزن الجزيئى النسبى للنفتالين ، إذا علم أن الثابت الكريوسكوبى للسيكلوهكسان هو $20.1\text{ mol}^{-1}\text{kg}$.

(جـ) 0.65 g من النفتالين ، فى 19.2 g من السيكلوهكسان تعطى انخفاضا قدره 5.3°C .

R.M.M. من النفتالين بالجرامات فى 1000 g من السيكلوهكسان تعطى انخفاضا قدره 20.1°C .

$$\therefore \text{R.M.M} = 0.65 \times \frac{1000}{19.2} \times \frac{20.1}{5.3} = 128 (4) = 128$$

ومن الجدير بالذكر أن قيم RMM المحددة بطريقة الإنخفاض فى نقطة التجمد تكون أكثر دقة من القيم التى تحدد بطريقه الإرتفاع فى نقطة الغليان ، وذلك ، لأن الثابت

الكريوسكوبى لمذيب معين ، يكون عادة أكبر من الثابت الايبولايوسكوبى (فمثلا قيمة k_f ، k_b للسيلكوهكسان هما 2.79 ، 20.1 K مول⁻¹ كجم على الترتيب) .

والكافور (Camphor) مادة صلبة $m. p. = 179.5^\circ C$ ، له قيمة $k_f = 40.0 \text{ kmol}^{-1} \text{ kg}$ كبيرة للدرجة أنه يمكن ملاحظة قيما كبيرة للإنخفاض فى نقطة التجمد ، بإستخدام الكافور المنصهر كمنيب .

وتحدد نقطة إنصهار الكافور أولا ، ثم يصهر كمية صغيرة معلومة من المذاب فى كمية أكبر معلومة من الكافور ، ويسمح للخليط بالتجمد . ثم يسحق بعد ذلك إلى مسحوق ، وتحدد نقطة انصهار الخليط (وتسجل درجة الحرارة مجرد إختفاء الأثار الأخيرة من الصلب) . ويمكن تحديد قيمة R.M.M باستخدام ترمومتر عادى مدرج الى درجات . وتعرف هذه الطريقة ، بطريقة راست Rast's method .

(vi - V) الخاصية اسموزية ، والضغط الاسموزى

Osmosis , and osmotic pressure

عندما يكون محلول منفصلا عن مذيبه النقى ، بواسطة غشاء نصف نفاذ (semipermeable membrane) ، أى غشاء يسمح للمذيب بالمرور خلاله ، ولكنه لا يسمح للمذاب ، فإنه سوف يحدث سريان للمذيب إلى داخل المحلول . وتعرف هذه العملية بالاسموزية (Osmosis) . وتلاحظ هذه الظاهرة أيضا ، عندما يكون محلولان لنفس المذيب ، ولكن بتركيزين مختلفين ، ومنفصلين عن بعضهما بواسطة غشاء نصف نفاذ . وفى مثل تلك الحالات ، يسرى المذيب من المحلول الأقل تركيزا ، إلى الأعلى تركيزا .

وبالرغم من المدى العريض من المواد التى استخدمت كأغشية ، إلا أنه وجد أن أيا منها لم يكن غير منفذ تماما لجسيمات المذاب . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن الغشاء الذى يقترب من خاصية كغشاء نصف نفاذ مثالى ، بالنسبة للمحاليل التى تشتمل على جزيئات كبيرة لمذاب ، قد تكون عديمة الفائدة تماما ، بالنسبة للمحاليل التى تشتمل على جسيمات أصغر من المذاب ، والذى يتحكم بالنسبة لاختيار الغشاء ، هو حجم جسيمات المذاب فى المحلول ، وطبيعتها .

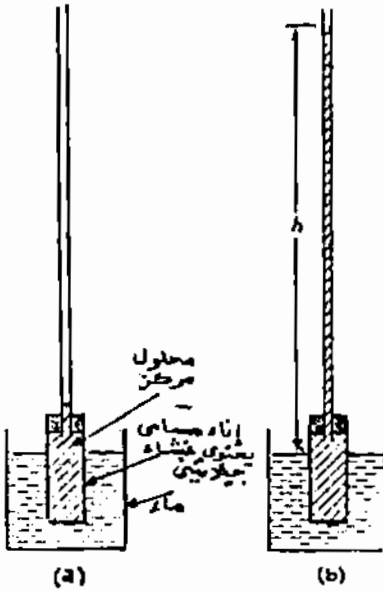
وان مرور مذيب من أحد المحلولين (أو من مذيب نقى) ، إلى داخل محلول أكثر تركيزا ، خلال غشاء شبه منفذ ، يكون باعثا على حدوث ضغط اسموزى ، يمكن توضيحه

فيما يلي:

يغمس وعاء مسامي في محلول مائي دافئ من الجيلاتين ، لعدة ساعات ، ثم يزاح الوعاء .

وعند تركه ليسكن ، يتكون جل (gel) في الثقوب ، والذي يعمل حينئذ كغشاء نصف نفاذ . ثم يملأ الوعاء المسامي بمحلول مركز من السكروز ، وتسد فوهته بسدادة من المطاط ، يتفذ منها أنبويه زجاجية طويلة ، ورفيعة ، كما بالشكل (٢١ - a) .

ثم يوضع الوعاء رأسيا في حوض به ماء . وبعد فترة قصيرة يبدأ السائل في الارتفاع إلى أعلى في الأنبوية الزجاجية ، ويشترط عدم تمزق الغشاء فإن سطح السائل ، سوف يصل أخيرا إلى مستوى يثبت عنده (شكل ٢١ - b) . وسوف يؤثر عمود السائل ذو الارتفاع h ، بالضغط اللازم لمجرد منع استمرارية الاسموزية . وذلك يساوي الضغط الاسموزي للمحلول المخفف النهائي (وليس المحلول



شكل (٢١) جهاز لتوضيح الضغط الاسموزي

الابتدائي الأكثر تركيزا) .

وكما سوف نرى فيما بعد ، فإن التعريف (a) عند بداية التجربة (b) عند نهاية التجربة .

المفضل للضغط الاسموزي ، هو ذلك الضغط الذي يجب أن يؤثر على محلول ، لكي يمنع حدوث الاسموزية ، وذلك عندما يكون المحلول مفصولا عن مذيبه النقي ، بواسطة غشاء شبه نفاذ .

(vii - V) قوانين الضغط الاسموزي

The Laws of Osmotic Pressure

يعتبر "بفر" (Pfeffer) أحد الرواد الأوائل الذين درسوا الخاصية الاسموزية .

فقد استخدم أغشية من سداسي سيانو حديدات (II) النحاس $Cu_2 Fe (CN)_6$ (II)

ترسبت على جدران أوعية مسامية ، حيث ملئت تلك الأوعية بمحلول كبريتات انحاس (II) ، ثم غمست في محلول سداسى سيانوحيديرات-(II) البوتاسيوم . وقد نتج عن انتشار أيونات $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ ، وأيونات $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ من اتجاهين متضادين ، خلال جدران الأوعية ، تكون أغشية عند تقابل الأيونات متضادة الشحنة .

وقد أجرى "بقر" تجاربه ، مستخدما محاليل مخففة للسكروز ، عند تركيزات مختلفة ، وأمكنه ملاحظة ضغوط اسموزيه ، حتى 25atm ، مستخدما جهازه الذى صممه .

ومن النتائج التى تم الحصول عليها ، أمكن "بقر" أن يعلن أن محاليل السكروز المخففة تطيع القواعد التالية بصفة جيدة :

أ - يتناسب الضغط الاسموزى لمحلول ، مع تركيزه ، إذا أبقيت درجة الحرارة ثابتة

أى أن $\frac{\pi}{C} = \text{const.}$. وحيث أن $C \propto \frac{1}{V}$ (حجم المحلول الذى يحتوى

على واحد مول من المذاب ، وبالنسبة لعدد n_1 مول من المذاب ، فإن التركيز المولارى للمحلول

يساوى $C = \frac{n_1}{V}$) ، وبذلك ، فإن الضغط الاسموزى لمحلول يتناسب عكسيا مع حجمه

عند درجة حرارة ثابتة :

$$\pi \propto \frac{1}{V} \quad (29)$$

ب - عند تركيز ثابت ، يتناسب الضغط الاسموزى لمحلول ، تناسبا طرديا مع درجة

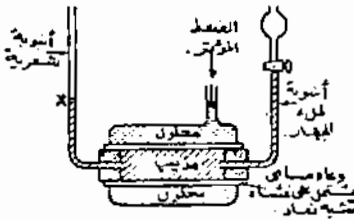
حرارته المطلقة .

$$\frac{\pi}{T} = \text{const.} \quad (30)$$

وضمن التعديلات التى أدخلت فيما بعد على طرق قياس الضغط الاسموزى ، صمم بركلى ، وهارتلى (Berkeley and Hartley) الجهاز الموضح بالشكل (٢٢) الذى أمكنهما بواسطة قياس ضغوط اسموزية حتى عدة مئات من الضغط الجوى ، كما يتميز هذا الجهاز بإمكانية إجراء قياسات أسرع بكثير من الطرق السابقة .

ويتركب الجهاز من إناء مسامى ، ترسب على ثقوبه غشاء نصف نفاذ من سداسى سيانوحيديرات (II) النحاس (II) . يوضع الإناء المسامى فى غلاف معدنى ، مزود بذراع جانبي ، يمكن عن طريقه التأثير بضغط خارجى .

ويملا الوعاء المسامي بالمذيب ، حتى يصل
مستواه الى العلامة (x) فى الأنبوبة الشعرية . ثم
يوضع المحلول المخفف ، تحت الدراسة فى الغلاف
الخارجى . ويوضع الجهاز ككل فى ترموستات عند
درجة حرارة ثابتة .
وان حركة المذيب خلال الغشاء نصف النفاذ ،



إلى داخل الغلاف الخارجى ، سوف يتمتعها الضغط
المؤثر على المحلول . ويجب أن يكون الضغط المؤثر كافيا
بالكاد ، لكى يبقى على مستوى المذيب فى الأنبوبة الشعرية عند العلامة الثابتة (x) . وهذا
الضغط ، هو عبارة عن الضغط الاسموزى للمحلول .

وباستخدام نتائج " بغير " ، أمكن ثبات هوف ، أن يوضح أنه توجد علاقة وثيقة بين
الضغط الذى يؤثر به غاز ، والضغط الاسموزى الناتج عن محلول مخفف ، ومثل معادلة
الغاز المثالى $PV = nRT$ ، فإنه يمكن بالنسبة لمحاليل مواد غير قابلة للتطاير (مثل
السكروز) فى مذيب غير قابل للتطاير التعبير بالعلاقة (31) التالية

$$\pi V = nRT \quad ; \text{ or } \pi = \frac{n}{V} RT = CRT \quad (31)$$

وقيمة R فى العلاقتين هى $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، أو $1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
وبالرغم من أننا نتعامل مع محاليل مخففة ، فإنه يمكن استخدام قياسات الضغط
الاسموزى ، فى تحديد قيمة الوزن الجزيئى النسبى لمذاب غير قابل للتطاير فى محلول .
وتوضح العلاقة (31) أنه عند درجة حرارة معينة ، يعتمد الضغط الاسموزى ، على تركيز
المذاب ، وليس على طبيعته ، وبذلك ، فإن الضغط الاسموزى ، خاصيه يمكن الربط
بينها (colligative property) ، وبين الخواص الأخرى للمحاليل .

مثال (٧) وجد أن محلولاً للسكر 10 g/l يعطى ضغطاً اسموزياً قدره 703 atm عند
 20°C - احسب الوزن الجزيئى النسبى للسكر ، علماً بأن $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
(ج) يجب أن نحول الضغط الى Nm^{-2} ، والحجم الى m^3 ، ودرجة الحرارة الى تدرج كلفن
[293 K هى 20°C ، $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Nm}^{-2}$ ، $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$]

وبالتعويض في العلاقة (31) ، نجد أن

$$0.703 \times 101325 \times 10^{-3} = n \times 8.314 \times 293$$

$$n = \frac{0.703 \times 101325 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293} = 0.0292$$

وحيث أن 10g من السكر ، عبارة عن 0.0292 mole ، فإن RMM للسكر ، تساوى

$$\frac{10}{0.0292} = 342. (5) = 343$$

(ii) نظريات شبه الانفاذ : تقترح إحدى النظريات المبكرة التي قدمت لتفسير فعل لغشاء شبه النفاذ ، بأن الغشاء يعمل كمصفاة (sieve) ، تسمح لجزيئات المذيب . وهى الاصغر - بالمرور خلاله ، ولكنه يعمل فى نفس الوقت كحاجز بالنسبة لجزيئات المذاب . وهى الاكبر . وقد يمكن لهذه النظرية أن تفسر الانفاذية العالية لبعض الأغشية البيولوجية ، والتي تتكون من جزيئات ليبيدات (lipid or fat) بها ثقب مملوء بالماء . ولكن من الواضح ، أنه يستحيل تفسير الخاصية شبه الانفاذية للأغشية التي تعمل كحاجز لجزيئات المذاب الصغيرة ، عن طريق مثل هذا الفعل البسيط للمصفاة .

وقد قدمت نظرية أخرى ، تعتمد على النوبانية الاختيارية (selective solubility) . فمثلا يمكن للغشاء الذى يذيب الماء وليس المذاب ، أن يكون قادرا على نقل الماء من محلول مخفف إلى محلول أكثر تركيزاً ، وفى نفس الوقت ، يبقى غير منفذ لجسيمات المذاب .

والنظرية الثالثة ، تناقش نصف الانفاذية ، عن طريق الفرق فى الضغط البخارى على جانبي الغشاء . فإذا اعتبرت الثقب فى الغشاء على أنها خاليه من السائل ، فإنه يتوقع بالنسبة للبخار ، أن ينتشر من ناحية المذيب (حيث الضغط البخارى أعلى) الى ناحية المحلول (حيث الضغط البخارى أدنى) .

وبذلك فإننا نرى أنه بينما قدمت تلك النظريات الثلاث بعضا من التفسيرات الخاصه بشبه الانفاذية لأغشية معينة إلا أنه لازال هناك طريق طويل لتفسير الطريقة التي تعمل بها .

(V - viii) الاموزية فى الانظمة البيولوجية

يحيط بالخلايا الحيوانية ، غشاء شبه منفذ من البلازما . فإذا غمرت مثل هذه الخلية

فى الماء ، أو فى محلول مخفف للملح ، تركيزه أقل من تركيز مائع الخلية ، فإن الماء سوف يمر داخل الخلية ، التى تنتفخ تبعا لذلك . وبالعكس ، فإن الخلية المغمورة فى محلول للملح أكثر تركيزا سوف تنكمش نتيجة لخروج الماء من الخلية إلى داخل المحلول المركز للملح .

وإذا احتفظت الخلية الحيوانية بشكلها ، فإنها يجب أن تكون موجودة إما فى جو محيط أيزوتونى (isotonic) (أى جو محيط يكون فيه تركيزا المائع ، داخل الخلية ، وخارجها ، بحيث لا يحدث عندهما أى ظاهرة أسموزية) ، أو لابد أن تكون هناك ميكانيكية ما تسمح للخلايا بأن تتكيف مع المائع المحيط . فمثلا هناك أنواع من الأميبا التى يمكنها أن تعيش فى كل من الجو المحيط من ماء مالح ، وماء عذب . وإن النوع الذى يعيش فى الماء المالح ، يشتمل على مائع فى الخلايا ، أيزوتونى مع وسطها المحيط ، وبذلك سوف لا تحدث أسموزية . ومن ناحية أخرى ، فإن النوع الذى يعيش فى الماء العذب عليه أن يناضل بالنسبة لدخول الماء المتواصل الى داخل الخلية نفسها . ويشتمل هذا النوع على ما يعرف بمضخة (حويصلة قابلة للانقباض contractile vacuole) ، والتى تقوم دوريا بتفريغ هذا الماء ، وبذلك تمنع الخلية الحيوانية من الانفجار .

(ix - V) الأسموزية المضادة Reverse Osmosis

إذا كان الضغط المؤثر على محلول مفصول عن مذيبه النقى بواسطة غشاء شبه منفذ ، مساويا بالكاد لضغطه الأسموزى فإنه سوف لا تحدث أسموزية . أما إذا أزيد الضغط المؤثر ، فإن المذيب سوف يجبر على المرور من المحلول ، عبر الغشاء شبه المنفذ الى داخل المذيب النقى . أو بعبارة أخرى سوف يسترجع المذيب من المحلول . وتعرف هذه العملية بالأسموزية المضادة . وقد اعتبرت وسيلة للحصول على مياه الشرب من مياه البحار . ولكن هذه العملية لازالت تحت الدراسة نظراً لأستهلاكها كمية كبيرة من الطاقة .

(x - V) العلاقة بين الخواص المتعددة التى يمكن الربط بينها

Relation between various colligative properties

نظرا لأن جميع الخواص التى يمكن الربط بينها ، تعتمد على الكسر المولى للمذاب ، وليس على الخواص الفردية للمذاب ، فإنه يمكن أن تنتمى جميع تلك الخواص ، إلى

بعضها البعض عن طريق تعبير وحيد :

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = \Delta T_b \frac{\Delta H_v}{RT^2} = \Delta T_f \frac{\Delta H_f}{RT^2} = \frac{\pi v}{RT} = x_1 \quad (32)$$

ويمكن إستخدام هذا التعبير ، فى حساب أحد تلك الخواص الأخرى التى يمكن الجمع بينها ، إذا عرف إحداها .

مثال (A) إذا كان الضغط الاسموزى لمحلول من السكروز 18.0g/l هو 2.472atm عند 30°C ، وكان الحجم المولارى للماء عند تلك الدرجة هو 18.1cc ، وحرارة تبخير الماء 9720 calmol⁻¹ - إحسب نقطة غليان المحلول .

$$(ج) \text{ من العلاقة (32) حيث أن } \pi = \frac{\Delta H_v T}{V T^2} \Delta T_b \text{ ، فإن ، } \pi$$

$$\pi = 2.472 \times 76 \times 13.6 \times 981 \text{ dynes/cm}^2 \quad ; \quad \Delta H_v = 9720 \times 76 \times 13.6 \times 981 \text{ dynes/cm}^2$$

$$T_b = 100 + 273 = 373K \quad , \quad T = 30 + 273 = 303K$$

$$V = 18.1 \text{ cc} \quad ; \quad T_b = ?$$

$$\Delta T_b = \frac{(2.472 \times 76 \times 13.6 \times 981) (18.1) (373)^2}{(9720 \times 4.18 \times 10^7) (303)} = 0.05126^\circ$$

نقطة غليان المحلول تساوى

$$T_b + \Delta T_b = 100 + 0.05126^\circ = 100.05126^\circ C$$

(VI) الخواص التى يمكن الربط بينها لمعايير تحتوى على أكثر من مذاب .

إذا احتوى محلول على مذيبين أو أكثر ، فإن الخواص التى يمكن الربط بينها تتحدد

من العلاقات التالية :

(أ) الإنخفاض النسبى فى الضغط البخارى

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = \left(\sum \frac{w_i}{M_i} \right) \frac{M_2}{w_2} = \frac{\sum m_i \cdot M_2}{1000} \quad (33)$$

حيث w_i وزن كل مذاب ، M_i وزنه الجزيئي ، $\sum m_i$ المولالية الكلية للمحلول .
 w_2 ، M_2 كتلة المذيب ووزنه الجزيئي على الترتيب .

(ب) الإرتفاع فى نقطة الغليان :

$$\Delta T_b = k_b \sum m_i \quad (34)$$

(ج) الانخفاض فى نقطة التجمد

$$\Delta T_f = k_f \sum m_i \quad (35)$$

(د) الضغط الاسموزى

$$\pi = \sum C_i RT \quad (36)$$

حيث C_i التركيز الكلى للمحلول .

(Vii) الخواص التى يمكن الربط بينها لمحاليل الألكتروليتات .

لقد ناقشنا الخواص الأربع السابقة على أساس أننا اعتبرنا أن المذاب يداوم على بقائه فى المذيب على نفس صيغته الجزيئية . ومثل هذه المحاليل ، تطيع العلاقات العديدة التى أستنبطت بالنسبة لها . ومن ناحية أخرى ، هناك بعض المواد المذابة ، التى تتجمع أو تتفكك فى المذيب ، وتعطى نتائج شاذة عند تطبيق العلاقات المتعددة السابقة عليها فمثلا وجد أن الوزن الجزيئى النسبى لحمض الاسيتيك فى البنزين ، يساوى تقريبا ضعف المتوقع بالنسبة للصيغة CH_3COOH وذلك عند تحديده بطريقه الانخفاض فى نقطة التجمد . ويقال حينئذ أنه يداوم على بقائه فى مثل هذا المذيب على هيئة دايمر (dimer) نتيجة لحدوث تركيب به ترابط هيدروجينى بالنسبة لذلك المركب .

كما أنه فى محاليل الألكتروليتات مثل محلول مائى لحمض قوى أو أحد أملاحه ، يكون للألكتروليت ميل لكى يتفكك إلى أيونات ، مما يزيد من عدد الجسيمات الموجودة فى المحلول ، ونتيجة لذلك ، فإنه بالنسبة لهذه المحاليل ، فإن قيم الانخفاض فى نقطة التجمد ، والإرتفاع فى نقطة الغليان ، والإنتخفاض فى الضغط البخارى ، والضغط الاسموزى ، تكون أعلى منها بالنسبة لمحاليل المواد غير الألكتروليتية عند نفس التركيزات . فبالنسبة للألكتروليت مثل كلوريد الباريوم $Ba^{2+}(Cl^-)_2$ ، وهو أساسا مركب أيونى فى الحالة الصلبة ، فإنه من المتوقع أن يبدي خواصا يمكن الربط بينها ، تتفق مع العدد الكلى للأيونات فى المحلول . فمثلا يمكن التوقع لكلوريد الباريوم فى محلول مائى أن يعطى إرتفاعا فى نقطة الغليان ،

قدر المتوقع بالنسبة للمادة الوحيدة $BaCl_2$ بمقدار ثلاث مرات . وبعبارة أخرى فإنه يتوقع أن تكون القيمة المحسوبة للوزن الجزيئي لكلوريد الباريوم في المحلول تساوى $\frac{1}{3}$ القيمة المرادفة للصيغة $BaCl_2$.

وإن الملاحظات الى أجريت على محاليل الالكتروليتات تؤيد أن تلك الافكار صحيحة ، بالرغم من أن العدد الفعال للأيونات يميل دائما إلى أن يكون أقل من عدد الأيونات الفعلى الموجود . ويؤدى هذا التعارض إلى التداخلات الأيونية ، (أنظر الباب القادم) التى تصبح أقل ، فأقل كلما ازداد تخفيف المحلول .

ولكى يمكن تفسير تلك الحالات الشاذة ، والتعبير عن الخواص التى يمكن الربط بينها بالنسبة للالكتروليتات باستعمال التعبيرات الخاصة باللالكتروليات ، فقد أدخل فانت هوف (Van't Hoff) المعامل (i) الذى يعرف بمعامل فانت هوف ، ويعرف هذا المعامل بأنه النسبة بين الخواص التى يمكن الربط بينها ، والناجئة عن تركيز محدد من الالكتروليت الى التأثير الملاحظ بالنسبة لنفس التركيز من اللالكتروليت ، أى أن :

$$i = \frac{\Delta T_b}{(\Delta T_b)_0} = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} = \frac{\pi}{(\pi)_0} = \frac{\Delta P}{(\Delta P)_0}$$

حيث $(\Delta T_b)_0$ ، $(\Delta T_f)_0$ ، $(\pi)_0$ ، $(\Delta P)_0$ الإرتفاع فى نقطة الغليان ، والإخفاض فى نقطة التجمد ، والضغط الأسموزى ، والإخفاض فى الضغط البخارى ، على الترتيب ، بالنسبة للمحاليل اللالكتروليتية ، كما استعملت جنود مماثله فى البسط ، بالنسبة لمحاليل الكتروليتية لها نفس التركيز .

ويمكن حساب قيمة (i) من معطيات عملية لكل الكتروليت . عند تركيزات مختلفة . وقد وجد أن القيمة المحسوبة لكل تركيز معين للإلكتروليت ، بالنسبة لإحدى الخواص التى يمكن الربط بينها ، تكون هى نفسها ، ويمكن تطبيقها على الخواص الأخرى عند نفس التركيز ، وبذلك ، فإنه بالنسبة للمحاليل الالكتروليتية ، يكون :

$$\Delta P = i (\Delta P)_0 = iP^0 x_1$$

$$\Delta T_F = i (\Delta T_F)_0 = ik_f m$$

$$\Delta T_b = i (\Delta T_b)_0 = i k_b m$$

$$\pi = i (\pi)_0 = i \frac{nRT}{V}$$

ومن الممكن بتطبيق نظرية أرهينيوس للتفكك الإلكتروليتي ، أن نحسب درجة التجمع ، أو درجة التفكك ، إذا عرف مقدار معامل فانت هوف .

(Viii) درجة التجمع Degree of association

يحدث التجمع ، عندما يتحد جزيئان ، أو أكثر لتكوين جزيء واحد . ودرجة التجمع هي عبارة عن الكسر من العدد الكلي للجزيئات التي تتحد لتكوين جزيء واحد . ولنعتبر لدينا مذابا A في حجم محدد من مذيب لتكوين محلول . وأن α هي درجة التجمع ، وأن n - هو عدد الجزيئات من A ، التي تتحد لتكوين جزيء متجمع . وإذا كانت m - المولارية الابتدائية في المحلول ، فإنه يمكن التعبير عن الاتزان كما يلي :



المولارية عند البداية 0.0

عدد الجزيئات عند الاتزان $m \alpha / n$

العدد الكلي للجسيمات m_1 في المحلول هو :

$$m_1 = m (1 - \alpha + \alpha / n) \quad (37)$$

وبالنسبة للمولارية الكلية m_1 ، فإن الإنخفاض في الضغط البخاري يتحدد من

العلاقة:

$$\Delta T_f = k_{f,m_1}$$

وبذلك تصبح العلاقة (37) كما يلي :

$$\Delta T_f = k_f m \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{n} \right) \quad (38)$$

وعلاوة على ذلك ، يتحدد معامل فانت هوف (i) من العلاقة :

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} ; \text{ or } \Delta T_f = i (\Delta T_f)_0 = i k_f m \quad (39)$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في العلاقة (38) ، نجد أن :

$$i k_f m = k_f m \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{n} \right)$$

or

$$i = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{n}$$

وبالتبسيط ، بالنسبة للمقدار α ، نجد أن

$$\alpha = i - 1 / \frac{1}{n} - 1 \quad (40)$$

ومنها يمكن حساب α بسهولة ، إذا علمت قيم i ، n ، وذلك بتطبيق العلاقة (40) .

(IX) درجة التفكك Degree of dissociation

تعرف درجة التفكك بأنها ذلك الكسر من العدد الكلى للجزيئات الذى يتفكك الى جسيمات مشحونة كهربيا ، تعرف بالأيونات . نعتبر لدينا الكتروليت $A_x B_y$ مذاب ، وإذا فرضنا أن m - مولالية المحلول ، α درجة التفكك فإنه ، يمكن التعبير عن حالة الإتران كما يلي :



المولية عند البداية

$$m \quad 0 \quad 0$$

عدد الجسيمات عند الأتران

$$m(1 - \alpha) \quad mx \alpha \quad my \alpha$$

العدد الكلى من المولات m_t لجميع الأنواع فى المحلول هو

$$m_t = m(1 - \alpha) + mx \alpha + my \alpha$$

$$= m [1 + \alpha (x + y - 1)] \quad (41)$$

وإذا اعتبرنا أن n - العدد الكلى للأيونات الناتجة من جزيء واحد

للكتروليت (أى أن $n = x + y$) ، فإن العلاقة (41) تصبح كما يلي :

$$m_t = m [1 + \alpha (n - 1)]$$

ومرة ثانية يتحدد الإنخفاض فى نقطة التجمد ، بالنسبة لمولارية كلية m_i ، من العلاقة : $\Delta T_f = k_f m_i$ ، وبذلك ، فإن :

$$\Delta T_f = k_f m [1 + \alpha (n - 1)] \quad (42)$$

وبالإضافة ، إلى ذلك فإن العلاقة $\Delta T_f = i k_f m$ ، تصبح :

$$i k_f m = k_f m [1 + \alpha (n - 1)] \quad ; \text{ or}$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (43)$$

ويمكن إستنباط العلاقتين (40) ، (43) بالنسبة لدرجة التجمع ، ودرجة التفكك على الترتيب ، من الإرتفاع فى نقطة الغليان ، والإنخفاض فى الضغط البخارى ، أو الضغط الاسموزى . وفى كل مرة نجد أن قيمة α تكون هى نفسها .

مثال (أ) : يحدث جزيء مادة XY ($M.W = 180$) تجمعا من المرتبة الثانية فى الماء . وإذا كانت قيمة معامل فانن هوف للمادة هى $i = 0.88$ ، أحسب درجة تجمع المادة .

(ج) : بالنسبة للإتزان $2XY \rightleftharpoons (XY)_2$ ، إذا كانت α هى درجة التجمع ، فإنه عند الإتزان يكون عدد المولات من XY الغير متجمعه $2 - 2\alpha$ ، وعدد مولات $(XY)_2$

$$2 - 2\alpha + \alpha = 2 - \alpha \quad \text{والعدد الكلى للمولات عند الإتزان يساوى}$$

$$\text{وحيث أن } \alpha = \frac{i - 1}{\frac{1}{n} - 1} \text{ ، فإنه بالتعويض نجد أن}$$

$$\alpha = \frac{0.88 - 1}{1/2 - 1} = \frac{-0.12}{-0.5} = 0.24$$

أى أن درجة التجمع هى 24% .

(X) تحديد الأوزان الجزيئية النسبية للبولمرات باستخدام الخاصية الأسموزية

يمكن بصفة عامه تحضير الأغشية التى تقترب من الحالة المثالية الخاصة بنصف الإنفاذ (semi - permeability) بشرط ألا تكون جسيمات المذاب صغيره للغاية . ومثاليا ،

تعتبر العملية الاسموزية أفضل العمليات ملاسة ، فى تحديد الأوزان الجزيئية النسبية للبوليمرات فى محلول . وقد أستخدمت الاسموزية بنجاح كتقنية ، فى تحديد الأوزان الجزيئية النسبية فى المدى من 10^4 - 5×10^5 . ومن الجدير الإشارة إلى أن أيا من طريقة الإرتفاع فى نقطة الغليان ، أو الانخفاض فى نقطة التجمد تعتبر غير كافية ، نظرا لأن التغيرات فى درجات الحرارة ، تكون بسيطة ، بحيث يصعب قياسها بدقة .

مثال (٩) : محلول لبوليمير يحتوى $5g/l$ ، يعطى ضغطا اسموزيا قدره 600 Nm^{-2} (4.5 mmHg) عند 15°C أحسب الوزن الجزيئى النسبى للبوليمير .
(جـ) من العلاقة $\pi V = nRT$ ، نجد أن

$$600 \times 10^{-3} = n \times 8.314 \times 288$$

$$\therefore n = \frac{600 \times 10^{-3}}{8.314 \times 288} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

وبحسب أن $5g$ من البوليمير عبارة عن $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ، فإن الوزن الجزيئى

$$\text{النسبى يتحدد من العلاقة} \quad \text{R.M.M.} = \frac{5}{2.5 \times 10^{-4}} = 2.0 \times 10^4$$

(XI) اتزانات بعض أطوار أنظمة ثنائية المكونات

(Phase - equilibria Involving some Two Component Systems)

سوف نعتنى فى هذا الجزء الأخير من ذلك

الباب بالسلوك الذى تبيته مخاليط سائلة ثنائية المكونة .

عندما تبرد ويسمخ للصلب بالإنفصال . وإن الدراسات

التفصيلية لمثل هذه الأنظمة ، عندما تكون المكونات

فلزية ، يجريها المتخصصون فى علم المعادن . وتعتبر

مثل هذه الدراسة ذات أهمية بالنسبة للأبحاث التى

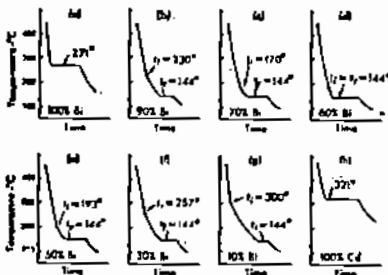
تعنى بتطور السبائك التى لها بعض الخصائص

النوعية المميزة . وسوف نحصر دراستنا بالنسبة

لنوعين مختلفين من السلوك (بالرغم من ضرورة

التأكيد على أنه توجد أنواع أخرى جديرة بالإهتمام)

ذلك سوف تقتصر دراستنا على نوعين هما ما يلى :



شكل (٢٢) منحنيات التبريد لنظام

بزموت-كاديوم

أ - النوع I - تنفصل فيه المكونات النقية فقط على هيئة صلب عند التبريد .

ب - النوع II - ينفصل فيه مركب صلب عند التبريد

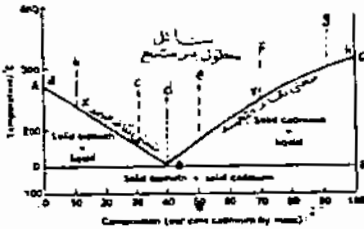
النوع I- تنفصل المكونات النقية على هيئة صلب بالتبريد

Pure Solid components separate out on cooling .

المخطط النموذجي لمثل هذا النظام يوضحه الشكلان (٢٣ ، ٢٤) وهما يشيران إلى

مخاليط بزموت - كاديوم عند تركيبات مختلفة .

إذ تشير النقطة A إلى محلول مشبع بالبزموت (في الشكل ٢٤) ، والمنحنى (a) (في الشكل ٢٣) إلى نقطة انصهار البزموت النقي (271°C) . ويمثل الخط AB ، إنخفاض نقطة الانصهار بالنسبة للبزموت ، نتيجة لإضافة كميات متتابة ، ومتزايدة من الكاديوم (المنحنيات a , b , c , d ، في الشكل ٢٣) .



شكل (٢٤) مخطط الأطوار لخليط

بزموت-كاديوم (نظام تصليدي بسيط).

وتمثل النقطة C - نقطة إنصهار الكاديوم

النقي (321°C) (المنحنى h في الشكل ٢٣) .

ويوضح المنحنى cB تأثير كميات متزايدة من البزموت على نقطة انصهار الكاديوم (المنحنيات

d , e , f , g على الترتيب) . ويعتبر المنحنى

AB أنه يشير إلى وجود حالات إتران بين Bi

الصلب ومحلول Cd في Bi . بينما يشير المنحنى

CB إلى حالات إتران بين Cd الصلب ومحلول Bi في Cd .

ويمكن الحصول على مخطط الأطوار الكامل ، بأخذ عدد من المخاليط المختلفة ، والتي

تصهر ، ثم يسمح لها بأن تبرد . ويخطط منحنى تبريد لكل خليط ، وإن درجة الحرارة ، التي عندها يبدأ الطور الصلب في الإنصهار ، يوضحها تغير في ميل المنحنى .

ويوضح الشكل ٢٣ ، ثمانية منحنيات تبريد ، وهي تشير إلى مخاليط ، تحتوي بالترتيب

على نسب مئوية للكاديوم قدرها :

(a) 0.0% ، (b) 10% ، (c) 30% ، (d) 40% ، (e) 50% ، (f) 70% ، (g) 90% ، (h) 100% .

ويشير منحنى التبريد (a) إلى تغير في ميل المنحنى عند 271°C ، حيث ينفصل

البزموت النقي فقط ، وحينئذ تقل نسبة البزموت في الخليط . وبالنسبة للمنحنى (b) يحدث

تغير في ميل المنحنى عند 230°C . وعندما يبدأ انفصال البزموت الصلب (عند النقطة x على المنحنى) ، سوف تقل نسبته في الخليط . وبالنسبة للخليط (c) ، يحدث انكسار عند 170°C ، حيث يستمر انفصال البزموت ، وتستمر نسبته المنوية في الخليط في النقص . ثم يحدث انكسار كبير يرادف 144°C في المنحنى (d) (شكل ٢٣) الذي يرادف النقطة B في الشكل (٢٤) حيث ينفصل الخليط ككل على هيئة صلبة (40% Bi , 60% Cd) ويمكن بطريقه معاملة تفسير المنحنى الآخر على يمين النقطة B في الشكل (٢٤) ، والمنحنيات الأخرى h - e (في الشكل ٢٣) . ومن الجدير بالذكر أنه ينتج عن انفصال الصلب من السائل ، إنبعاث الحرارة الكامنه ، ولهذا السبب ، فإن معدل التبريد يتوقف جزئيا ، أو كلية لبعض الوقت .

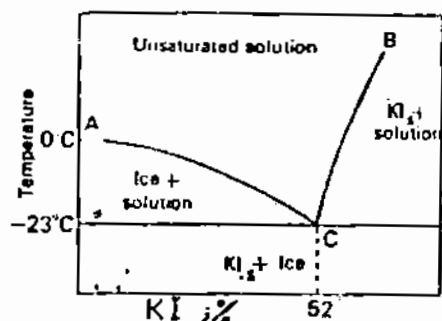
وبدراسة مخطط الأطوار (شكل ٢٤) يتضح أنه فوق المنحنيين ABC يكون النظام سائلا غير مشبع . وفي المساحة ABD ، يوجد البزموت الصلب في الخليط السائل ، بينما في المساحة BCE ، يوجد الكاديوم الصلب في الخليط السائل . وأسفل الخط DBE ، يكون النظام كلية عبارة عن خليط صلب من البزموت ، والكاديوم . وتعرف درجة الحرارة المرادفة للنقطة B بنقطة التصلد (eutectic point) ، وهي أدنى درجة حرارة يمكن الحصول عليها قبل أن يحدث التصلب التام . ويعرف الخليط الممثل بالنقطة B (40%Bi ، 60% Cd بالوزن) بخليط التصلد (eutectic mixture) .

وقد أوضح الفحص الميكروسكوبي على الصلب الناتج من تبريد السائل ، ذى التركيب التصلدى ، وجود نوعين من البلورات ، أى أن خليط التصلد الصلب هو بالتأكيد عبارة عن خليط ، وليس مركب .

وإذا برد السائل الممثل بالنقطة x ، بالتدرج ، فإن الفحص الميكروسكوبي للصلب الناتج ، سوف يوضح وجود بلورات من البزموت مطمورة في خليط تصلدى دقيق التجزئة . كما يوضح فحص مماثل للصلب الناتج عن التجمد البطيء للسائل ذى التركيب y ، وجود بلورات من الكاديوم منتشرة فيما بين خليط تصلدى .

وطبقا لقاعدة الأطوار ، يكون المنحنى AB ، أو BC الذى يمثل كل منهما اتزان طور صلب مع محلول سائل ، أحادى المتغير . وتمثل نقطة التصلد B نظاما من ثلاثة أطوار عديمة المتغير ، فى حين تكون المساحة ثنائية المتغير .

نظام تصدأ آخر يشتمل على ملح وماء (مخطط الأطوار لخليط من يوديد البوتاسيوم والماء) .



شكل (٢٥) نظام يوديد بوتاسيوم - ماء .

يعتبر مخطط الأطوار بالنسبة للأنظمة التي تشتمل على ملح ، وماء مشابهة تقريبا لمخطط الأطوار لأنظمة بسيطة التصلد ، التي تشتمل على فلزين ، أو ملحين . ولكن يتلخص الفرق الأساسي في أنه في حالة نظام ملح - ماء ، لا يمكن تحقيق نقطة انصهار الملح عمليا في مخطط الاتزان . ويعزى ذلك الى حقيقة أن نقطة انصهار عادة ما تكون أعلى بكثير من النقطة الحرجة للماء في المحلول . ويوضح الشكل (٢٥) مخطط الاتزان لنظام يوديد بوتاسيوم - ماء .

وتمثل النقطة A نقطة انصهار الثلج (أو نقطة تجمد الماء) . ويمثل المحنى AC التناقص في نقطة تجمد الماء (أو في نقطة انصهار الثلج) بزيادة كمية يوديد البوتاسيوم المضافة .

ويعرف هذا المنحنى بمنحنى نقاط تجمد الماء (أو منحنى نقاط انصهار الثلج) . وعلى طول الخط AC ، ينفصل الثلج من محلول يوديد البوتاسيوم - ويكون النظام أحادي المتغير .

وبالمثل ، يمثل المنحنى BC منحنى أحادي المتغير ، لنويانية يوديد البوتاسيوم في الماء . وعلى طوله يكون KI في حالة اتزان مع المحلول . ويوضح انحدار المنحنى BC أن نويانية يوديد البوتاسيوم تزداد ببطء بزيادة درجة الحرارة .

ويتقابل المنحنيان عند 23°C - (النقطة C) ، حيث يوجد عندها ثلاثة أطوار : الثلج ، KI_2 ، والمحلول في حالة اتزان مع بعضها . وبذلك فإنها نقطة تصلد عديمة المتغير (eutectic point) ، وهي أدنى درجة حرارة ، يمكن أن يوجد عندها محلول KI في الماء ، عند ضغط قدره 1 atm . ويتبريد جميع محاليل KI في الماء ، فإنها في النهاية ، تبدى توقفا عند هذه النقطة ، حتى يتجمد الطور السائل .

وبالمثل إذا سخن خليط صلب له نفس تركيب خليط التصلد ، فإنه سوف ينصهر

بحدة عند تلك النقطة . وقد كان يظن في وقت ما أن هذا الخليط من الملح - و الماء المترسب عند هذه النقطة ، عبارة عن مركب محدد على هيئة ملح معاء ، مبرد تبريدا شديدا على هيئة صقيع (cryohydrate) . ولكن ثبت بالفحص الدقيق أن الخواص الفيزيائية للصلب المتصلد ، مثل حرارة النوبان ، والكثافة تساوي متوسط القيم لهذين المركبين ، الملح ، و الماء . كما ثبت التركيب غير المتجانس للصلب المتصلد أيضا ، عند فحصه تحت المجهر ، وتؤكد بذلك أن الصلب المنفصل عند نقطة التصلد عبارة عن خليط ، وليس مركبا .

المخاليط المبردة Freezing Mixtures

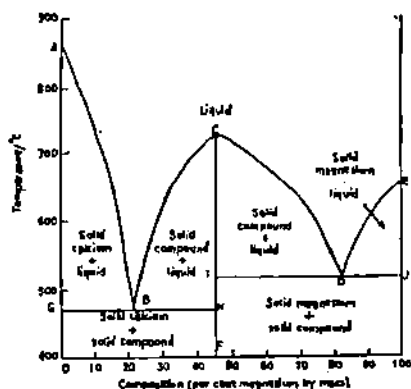
يمكن بسهولة تفسير الحقيقة بأنه عند إضافة ملح الى الماء ، ينتج عنها انخفاض كبير في درجة الحرارة ، وذلك بدراسة مخطط اتزان من نوع أنظمة المخاليط الثنائية ، كما في حالة نظام يوريد البوتاسيوم - ماء .

ولنفترض أن بعضا من الملح ، مثل يوريد البوتاسيوم ، موجود في تلامس مع كمية صغيرة من الماء عند 0°C . وعندما ينوب بعض من الصلب في الماء ، فإن عدد الأطوار سوف يصبح ثلاثة ، وهي ملح - ثلج ، ومحلول في حالة اتزان مع بعضها البعض . ولكن كما سبق أن رأينا ، فإن الأطوار الثلاث ، يمكنها أن توجد في حالة اتزان فقط عند نقطة التصلد (النقطة C) ، والتي هي أدنى بكثير من نقطة انصهار الثلج . وبالتالي ، سوف تنصهر زيادة من الثلج ، وينوب الملح في الماء ، ويزاح التركيز على طول AC ، وحيث أن عملية نوبان الثلج ، ونوبان الملح ، يتضمنان امتصاص حرارة ، فإن درجة حرارة النظام سوف تنخفض (إذا لم يوجد أي مصدر خارجي آخر للحرارة) ، على طول المنحنى AC . وسوف يستمر ذلك ، حتى الوصول الى نقطة التصلد ، بشرط أن يضاف الملح ، بقدر ما ينوب منه .

وبالمثل ، فإنه يمكن الوصول الى درجة حرارة التصلد ، بإضافة ثلج الى نظام ملح - محلول (المنحنى BC) . هذا وتختلف درجة حرارة التصلد من نظام الى آخر .

النوع II تكوين مركب ذي نقطة انصهار متطابقة ، وانفصاله بالتبريد

Formation of compound with congruent melting point , and its separation on cooling .



شكل (٢٦) مخطط الأطوار لخليط كالسيوم /

ماغنيسيوم .

يقال إن للمركب درجة انصهار متطابقة ، إذا كان ينصهر عند درجة حرارة ثابتة ، ويكون سائلا له نفس تركيب الصلب . والنظام الذي يبدى مثل هذا النوع من السلوك هو كالسيوم / ماغنيسيوم . ويوضح الشكل (٢٦) سلوك مثل هذا الخليط . وتمثل النقطة A نقطة انصهار الكالسيوم النقي ، والمنحنى AB - يوضح انخفاض نقطة انصهار الكالسيوم ، بإضافة كميات متزايدة من الماغنيسيوم .

وبالمثل ، فإن النقطة E ، تمثل نقطة انصهار الماغنيسيوم النقي، ويوضح المنحنى

ED تأثير كميات متزايدة من الكالسيوم ، على نقطة انصهار الماغنيسيوم.

وترادف النهاية العظمى عند النقطة C ، تكوين مركب تركيبه % 55.5 ماغنيسيوم

(أى عند نسبة مولارية $Ca/Mg = 3/4$) ، وبذلك فإن صيغة هذا المركب هي

Ca_3Mg_4 . ويوضح المنحنيان CB ، CD - تأثير كميات متزايدة من الكالسيوم ،

والمغنيسيوم على الترتيب ، على نقطة انصهار ذلك المركب .

ويمكن النظر الى مخطط الأطوار لهذا النظام ككل ، باعتباره نظامين منفصلين ،

فالمخطط على يسار الخط الرأسى CF يشير الى النظام Ca/Ca_3Mg_4 ، بينما يشير

المخطط على اليمين الى النظام Mg/Ca_3Mg_4 . ويكون النظام صلبا تماما فى المنطقة

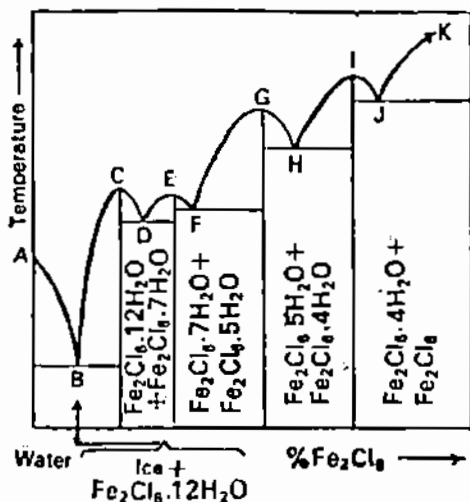
أدنى الخط GH ، ويتكون من خليط من الكالسيوم ، والمركب . وبالمثل ، يوجد الماغنيسيوم

الصلب والمركب الصلب اسفل الخط II . ويجب الإشارة الى أنه يوجد فى النظام نقطتان

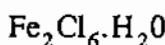
للتصلد أحدهما النقطة B ، والأخرى النقطة O . أما عند نقطة التطابق C فإنه يكون

للطور السائل ، والطور الصلب للمركب ، نفس التركيب ، وعندها تكون مكونات النظام ، عبارة

عن مكونة واحدة (لأن كلا من الصلب ، والسائل له نفس التركيب . وطبقا لقاعده الاطوار
 $F = 1 - 2 + 1 = 0$ ، فإنها نقطة عديمة المتغير) . وبذلك ، فإن النقطة D ، تمثل درجة
 حرارة محددة ، مثلها مثل نقطتي انصهار المكونتين النقيتين A ، E . وعند تبريد أى مصهور
 له تركيب يقع بين تركيبى نقطتى التصلد ، فإن أول صلب يترسب هو المركب دائما . كما أنه
 لا يشترط فى أنظمة أخرى أن تكون نقطة انصهار المركب أعلى من نقطتى انصهار
 المكونتين .



شكل (٢٧) مخطط الأطوار للنظام



وهناك أيضا بعض الحالات المعروفة
 التى يتكون فيها أكثر من مركب واحد من
 المكونتين . وبالنسبة لهذه الحالات ، توجد
 نهاية عظمى لكل مركب ، كما يوجد له أيضا
 فى مخطط الاتزان ، منحنى يرادف المنحنى
 BCD فى الشكل (٢٦) . وعادة ما يتضمن
 مثل هذا النوع من الحالات أملاح ، وماء
 يمكنها أن تكون أملاح معاهة (هيدراتات
 متعددة) . والمثال المعروف لهذا النوع من
 الحالات هو نظام كلوريد الحديدك -
 ماء (شكل ٢٧) .

وقد لوحظ فى هذا النظام تكون أربع مركبات (هيدراتات) ثابتة لكل منها درجة

انصهار متطابقة ، وهى :

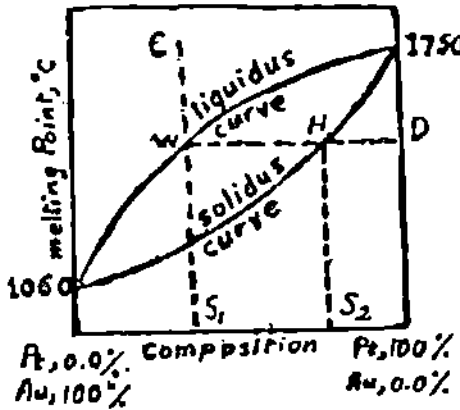
do - decahydrate	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (i)
hepta hydrate	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (ii)
penta - hydrate	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (iii)
tetra - hydrate	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (iv)

وتمثل النهايات العظمى فى الشكل (٢٧) نقاط انصهار متطابقة لهيدراتات متعددة

لمركب Fe_2Cl_6 (C , E , G , and I) . أما النهايات الصغرى (B , D , F , H , J)

فهى تمثل نقاط تصلد .

(XII) أنظمة مكثفة ذات مركبتين وليس لها نقاط تصلد .



وجدنا في الفقرات السابقة أنه عند تبريد مخلوط لمنصهر من فلزين مثلا ، فإن أحد هذين الفلزين ينفصل أولا في حالة نقية . ولكننا سنبحث الآن في نوع من الأنظمة ينفصل منها دائما مخلوط صلب متجانس (solid solution) . ويلاحظ في هذه الحالة أمران : أولهما أنه من الممكن أن تزيد درجة انصهار المخلوط بإضافة أحد المركبتين . وثانيهما أنه ما دامت المادتان

الصلبتان A , B تتوب إحداهما في الأخرى نوبانا شكل (٢٨) محاليل صلبة ، تامة الامتزاج بجميع النسب .

تاما (كسائلين تامي الامتزاج كما سبق ذكره) ، فإنه لا يمكن أن يكون لدينا سوى صنف واحد مهما كانت نسبة وجود المادتين A , B في النظام . وبما أنه ليس لدينا سوى صنف سائل واحد فإن النظام المكثف في هذه الحالة لا يمكن أن يحتوي إلا على صنفين أحدهما صلب والأخر سائل . ومن قاعدة الصنف المعدلة نرى أن عدد درجات الطلاقة :

$$F = C - P + 1 = 2 + 1 = 1$$

أي أن النظام تكون له دائما درجة طلاقة واحدة . وما دامت لا توجد في هذا النظام حالات عديمة التغير فإن منحنيات الاتزان تكون دائما متصلة إذ لا يوجد أي نقطة تصلد . ومن الأمثلة التي ينطبق عليها هذا القول في نظام الذهب - البلاتين . وفيه ترتفع درجة تجعد المحلول بانتظام بزيادة نسبة البلاتين كما هو موضح بشكل (٢٨) . ويمثل منحنى السيولة (liquidus curve) في الشكل تركيب الصنف المنصهر . أما منحنى الصلابة (solidus curve) فيمثل تركيب الصنف المنفصل عند تبريد المنصهر ، والذي يكون معه في حالة اتزان . فمثلا عند درجة D يكون الصنف السائل الممثل بالنقطة w والذي تركيبه S_1 في حالة اتزان مع الصنف الصلب الممثل بالنقطة H والذي تركيبه S_2 . وبعبارة أخرى ، إذا برد محلول تمثله النقطة C على الشكل ، فإنه يبدأ في التجمد عند نقطة w درجة حرارتها "D" . وتمثل النقطة H تركيب للصلب المنفصل في هذه الحالة .

أسئلة ، وتمارين :

- ١ - أ - أشرح بالاستعانة بمخططات العلاقة بين نقطة الغليان ، والتركيب. ماذا تعنى (أ) بالتقطير التجزيئى (ب) الخليط الأزوتروپى. تنبأ - موضحا الاسباب ، بما إذا كان خليط بنزين / طولوين يعطى سلوكا مثاليا ، أو غير مثالى .
- ب - يغلى رابع كلوريد الكربون عند 77°C ، وكلوريد القصدير (iv) عند 114°C وذلك عند الضغط الجوى . ويمكن فصل خليط هذين السائلين بالتقطير التجزيئى .
- (i) ارسم مخططا يوضح (أ) كيف تتوقع ، بأن الضغط البخارى الكلى لهذا الخليط ، يعتمد على تركيبه ، عند درجة حرارة معينة (ب) العلاقة بين نقطة الغليان ، عند ضغط ثابت ، و تركيب طورى السائل ، والبخار .
- (ii) على اساس المخطط فى اجابتك عن (أ - ب) اشرح عملية التقطير التجزيئى.

٢ - ناقش الأنواع المتعددة ، الممكنة ، عندما تخطط منحنيات العلاقة بين الضغط البخارى لخليط سائلين قابلين للتطاير ، تامى الامتزاج ، مقابل التركيب معبرا عنه بالكسر المولى - ويجب الإشارة الى الحالة المثالية ، وكذلك إلى حالتين أخريتين غير مثاليتين . وبالنسبة لكل حالة تذكرها ، ارسم أيضا مخطط العلاقة بين نقطة الغليان ، والتركيب . وضح بالنسبة للحالة المثالية ، أنه يمكن استخدام المنحنى لشرح عملية التقطير التجزيئى ، وبالنسبة لحالة واحدة غير مثالية ، وضح أن المنحنى يمكن استخدامه لشرح وجود خليط أزوتروپى .

٣ - اشرح ، باستخدام مخطط العلاقة بين الضغط البخارى ، والتركيب ، مع ذكر التفاصيل العملية الهامة كيف يمكن بالتقطير التجزيئى - فصل سائلين يمتزجان مثاليا . وضح - باستخدام منحنى آخر ، أن مخطط خليط ايثانول - ماء - يختلف عن المنحنى السابق الذى شرحتة .

٤ - تعتبر مخاليط ميثانول - ايثانول تقريبا مثالية . وإذا كان الضغطان البخاريان للميثانول ، والايثانول على الترتيب هما 8.1×10^4 ، 4.5×10^4 (N.m^{-2}) ، عند 335K - احسب التركيب الحجمى للبخار فوق خليط من 64g من الميثانول ، 46g من الايثانول عند

335K - باعتبار المثالية [78.3% CH₃ OH, 21.7% C₂H₅ OH].

ه - عند ضغط جوى قياسي ، يكون حمض النيتريك (b.p. 87°C) ، والماء ، خليطا له درجة غليان ثابتة عند 122°C وتركيب 65% بالوزن - حمض نيتريك .

أ - عرف الخليط - ثابت نقطة الغليان .

ب - ارسم مخططا للعلاقة بين نقطة الغليان ، والتركيب لنظام حمض نيتريك / ماء .

ج - اشرح قانون راؤولت - ووضح ماذا تعنى بأن خليط حمض نيتريك / ماء ، يبدى

حيودا سالبا عن القانون .

د - ماهى التغيرات التى تحدث عندما يضاف حمض النيتريك الى الماء .

ه - اشرح وصفا ، ماذا يحدث لدرجة الحرارة ، وتركيب خليط متبقى ، اثناء تقطير

خليط حمض نيتريك / ماء يشتمل فى بادىء الامر على 20% بالوزن حمض

نيتريك .

و - اذكر زوجا من السوائل ، الذى يعطى حيودا موجبا عن قانون راؤولت ، وزوجا آخر

يطيع قانون راؤولت الى حد كبير .

٦ - أ - من تخطيط العلاقة بين الضغط البخارى - والتركيب ، وبين نقطة الغليان -

والتركيب - اشرح ماذا يحدث اثناء تقطير خليط مثالى من سائلين تامى الامتزاج -

وماذا يحدث عندما يحدث حيود عن قانون راؤولت .

ب - يختلط حمض الفورميك (b.p. 101°C) ، والماء بجميع النسب - ووضح منحنى

العلاقة بين نقطة الغليان - والتركيب نهاية عظمى بالنسبة لخليط يحتوى 73%

بالوزن حمض فورميك - ومن ناحية اخرى يكون كحول ما (b.p. 97°C) والماء

خليطا تام الامتزاج ، ولكنه يعطى نهاية صغرى بالنسبة لخليط يحتوى 80% بالوزن

كحول - ماهى نتيجة التقطير التجزيئى لمخلوطين منفصلين يحتوى كل منهما 50%

بالوزن من المكونات .

٧ - سائلان A , B يمتزجان بجميع النسب ، ويمكن معاملة خليطهما على أنه مثالى (يطيع

قانون راؤولت . وعند 350K ، كان الضغط البخارى للمكونة A النقية هو

وإذا قطر 24.0 kPa (180 mmHg) ، والمكونه B النقية هو 12.0 kPa (90 mmHg) . وإذا قطر خليط يحتوى 60% من A ، 40% من B عند 350K ، ماهو الضغط الناتج فى جهاز تقطير مغلوق ، فرغ من الهواء . وإذا جمعت كمية صغيره من القطير ، واعيد تقطيرها عند نفس الدرجة ، ما هو تركيب القطير الناتج [85.7%A, 14.3%B]

٨ - أ - ماذا يعنى (i) ضغط بخار مشبع (ii) الضغط الجزئى .

ب - اشرح عملية التقطير بالبخار ، ووضح لماذا يستعمل فى تحضير الأنيلين (فينيل امين) من النيتروبنزين .

ج - الضغوط البخارية للماء النقى A ، والأنيلين النقى B عند درجة الحرارة الموضحة

هى

درجة الحرارة °C	85	90	95	100	105
P_A° mmHg	434	526	634	760	906
P_B° mmHg	22.9	29.2	36.5	45.7	55.0

مستعينا بالمخططات المناسبة :

(i) أوجد أقرب درجة حرارة التى يمكن عندها تقطير خليط من الانيلين ، والماء ،

بالبخار عند ضغط جوى قياسى .

(ii) احسب النسبة المئوية بالوزن للأنيلين ، التى يتوقع وجودها فى القطير .

٩ - البروموبنزين ، والماء - سائلان عديما الامتزاج .

(i) ارسم مخططات توضح كيف يتغير الضغط البخارى للنظام بتغير (i) التركيب (ii)

درجة الحرارة ، موضحا فى كل حالة ، الاسهامات التى تحدث من كل مكونة على

حده ، واشرح باختصار ما تذكره من اجابة .

استنبط تعبيراً يربط النسبة بين $\frac{\text{كتل المكونات الناتجة}}{\text{اوزانها الجزيئية}}$ والضغط البخارية ،

اشرح لماذا يعتبر التقطير بالبخار هاما فى المعامل .

(ب) اشرح باختصار كيف يختلف سلوك النظام إذا كان السائلين تامى الامتزاج .

(ج) مركب اروماتى ينقطر بالبخار عند 98°C ، وضغط 731.9 mmHg ، ونسبة كمية المركب الى كتلة الماء فى القطير هى 0.188 . احسب وزنه الجزيئى ، إذا علم أن ضغط بخار الماء المشبع عند 98.2°C هو 712.4 mmHg ، مع ذكر وحدات التعبير عنها $(\text{H}_2\text{O} = 18)$ [123.6] .

10 – 1 – ارسم مخططا لجهاز مناسب لتنقية سائل باستخدام التقطير بالبخار .
 (ب) ينقطر الكلوروينزين بواسطة البخار ، وعندما كان الضغط الجوى 101.0 kPa عند 364 K والتي هى درجة الحرارة التى يكون عندها الضغط البخارى للكلوروينزين 29.0 kPa – احسب كتلة القطير الذى يحتوى 10 g من الكلوروينزين (13.97 g) .

11 – (أ) ان ارتفاع نقطة غليان مذيب بتأثير مذاب ، تعرف بالخاصية التى يمكن الربط بينها ، وبين خواص اخرى لاستنباط مبدأ عام (colligative property) ، ماذا يعنى هذا التعريف – اذكر مثالين لتلك الخاصية .

(ب) كيف يمكن تحديد الوزن الجزيئى لمركب فى مذيب معلوم ، باستخدام تجربة تتضمنها احدى هاتين الخاصيتين ، واذكر تفاصيل التجربة .

(ج) اشرح مع ذكر الاسباب، لماذا يستخدم الماء فى قياس الارتفاع فى نقطة الغليان، للحصول على الوزن الجزيئى لليوريا ، ولكن ليس لحمض الخليك .

(د) محلول ليوريد الكاديوم (CdI_2) 2.8 g فى 20 g من الماء ، اقلى عند درجة حرارة أعلى بمقدار 0.20 K من نقطة غليان الماء النقى عند نفس الظروف من الضغط . احسب الوزن الجزيئى للمذاب ، وعلق على النتيجة ، (ثابت الارتفاع فى نقطة غليان الماء 0.52 K kg/mol) [364 g.]

12 – (أ) اشرح بالاستعانة بمخطط للجهاز المستعمل ، كيف تحدد الارتفاع فى نقطة غليان مذيب ، يتأثير مذاب معلوم التركيز .

(ب) اشرح كيف تستخدم هذه القياسات فى تقدير الوزن الجزيئى النسبى لمذاب .

(ج) اشرح بالتفصيل ، ما هي العوامل . والظروف التي تؤدي إلى إجابة مضللة في مثل هذا التحديد للوزن الجزيئي النسبي .

(د) أدخل 0.600g من كلوريد الحديد (II) في وعاء حجمه الداخلي 200 cm^3 . وإذا

أفرغ الوعاء من الهواء ، واغلق ثم سخن الى 600K ، فتبخر كلوريد الحديد (II)

تماما ، ووجد أن الضغط في الوعاء يساوي $4.60 \times 10^4 \text{ Pa}$. احسب الوزن

الجزيئي لكلوريد الحديد (II) في الطور البخارى عند تلك الدرجة من الحرارة ،

وعلق على النتيجة [325] .

13 - اشرح بالتفصيل قانون راؤولت للانخفاض في الضغط البخارى .

أ - إن الانخفاض في الضغط البخارى ، والارتفاع في نقطة الغليان ، والانخفاض

في نقطة التجمد ، والضغط الاسموزي تعتبر جميعها خواصا للمحاليل مرتبطة

ببعضها ارتباطا وثيقا - علق على تلك العبارة ، ووضح لماذا تكون الطرق المختلفة

لتحديد الوزن الجزيئي ، والمعتمدة على تلك الخواص ، هي المفضلة طبقا للظروف .

ب - اشرح كيف يمكن تحديد الوزن الجزيئي لمركب ما في المعمل ، عن طريق قياس ،

إما الارتفاع في نقطة الغليان ، أو الانخفاض في نقطة التجمد ، وذلك بالنسبة

لمذيب مناسب ، يكون محلولاً للمركب . ويجب أن تتضمن الإجابة مخطط العلاقة

بين الضغط البخارى ، ودرجة الحرارة ، المرادف ، وارتبطها بقانون راؤولت .

(ج) محلول يحتوى %4.0 من مادة غير قابلة للتطاير في الماء (4g في 100g محلول) ،

له نفس نقطه الغليان مثل محلول %4.5 جلوكوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$) في الماء

- احسب الوزن الجزيئي للماده الاولى [160] .

(د) اذا كانت درجة التآين الظاهرة لكلوريد البوتاسيوم ($\text{KCl} = 47.5$) في الماء عند

290K هي 0.86 . احسب كتلة كلوريد البوتاسيوم التي يمكن تخفيفها الى II من

محلول مائي ، لكن يكون له نفس الضغط الاسموزي مثل محلول الجلوكوز عند تلك

الدرجة [10.01g] .

14 - (أ) اشرح ماذا يعنى تعبير ثابت الانخفاض في نقطه تجمد مذيب .

(ب) اشرح كلا من الملاحظات التالية:

(i) 0.1 mole من كلوريد الصوديوم ، يخفض نقطة تجمد كتلة معينة من الماء ، بمقدار ضعف ما يؤدي اليه 0.1 mole من الجلوكوز .

(ii) 0.1 mole من حمض الاسيتيك يخفض نقطه تجمد كتلة معينة من البنزين ، بمقدار نصف ، ما يؤدي اليه 0.1 mole من النفتالين .

(iii) 0.1mole من كلوريد الألومنيوم ($AlCl_3$) يخفض نقطة تجمد كتلة معينة من البنزين ، بمقدار نصف ما يؤدي اليه 0.1 mole من النفتالين .

(ج) إذا أعلى خليط من مادتين عديمتي الامتزاج ، وكانت نقطة الغليان أدنى من كل من نقطتي غليان السائلين النقيين .

(i) اشرح سبب حدوث ذلك .

(ii) إذا كان السائلان هما الماء ، والنيتروبنزين، وأعلى الخليط عند 372K وكانت

قيمتا الضغط البخارى عند تلك الدرجة من الحرارة هما 97.7 kN m^{-2} (للماء)،

3.6 kNm^{-2} (لّالنيٲروبٲنزين) - احسب النسبة المئوية للنيٲروبٲنزين فى البخار

(الوزن الجزيئى للماء ، والنيٲروبٲنزين 18 ، 123 على الترتيب) [20.11%] .

15 - (أ) باعتبار أن الضغط البخارى للماء - عند أى درجة حرارة ثابتة - سوف ينقص

عند إضافة مذاب غير قابل للتطاير ، مثل السكر ، بمقادير تتناسب مع تركيز

المذاب ، وضع ، بالاستعانة بمخطط ، أن الارتفاع فى نقطة غليان مثل هذا

المحلول تتناسب مع تركيز المذاب .

(ب) ارسم مخططا للجهاز المستخدم فى تحديد الانخفاض فى نقطة تجمد محلول

السكر .

(ج) نقطة تجمد البنزين النقى هى 5.533°C ونقطة تجمد محلول 6.40g من

النفتالين ($C_{10}H_8$) فى 1000g من البنزين هى 5.277°C . ، فى حين نقطة

تجمد محلول 15.25g من حمض البنزويك $C_7H_6O_2$ فى 1000g من البنزين

هى 5.175 . ماهى الاستنتاجات التى يمكن أن تستنبطها من تلك المعلومات ؟

(16) اشرح كيف تحدد الوزن الجزيئى لمذاب من قياسات الانخفاض فى نقطة تجمد الماء -

اذكر الاحتياطات الواجب اتخاذها لتحقيق دقة النتائج .

عندما أذيب 0.775g من الفسفور الأبيض في 50.0g من البنزين - تجمد المحلول عند 4.89°C ماهى قيمة تلك النتيجة بالنسبة لتعيين الوزن الجزيئى للفسفور الابيض - ما هو تفسيرك لتلك النتيجة ؟

نقطة تجمد البنزين النقى 5.53°C الثابت الكريوسكوبى للبنزين يساوى $5.12^{\circ}\text{C mol}^{-1}\text{kg}$ أو $5.12^{\circ}\text{C mole}^{-1}/1000\text{g solvent}$ [124] .

17 - اشرح ماذا يعنى تعبير الخواص التى يمكن الربط بينها لاستخلاص مبدأ عام (colligative property) - اشرح الطريقة العملية لتحديد واحده من تلك الخواص . كيف تستخدم تلك القياسات لتحديد الوزن الجزيئى - اذكر حالتين تعطى فيهما تلك الطريقة ، نتائج غير متوقعةه .

محلول 0.10M من Hg Cl_2 فى الماء يتجمد عند 0.186°C - ، فى حين يتجمد محلول 0.10M من $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ عند 0.558°C ، استنبط الحالات التركيبية لهذين المركبين . وإذا علمت أن نقطة انصهار كلوريد الزئبق (ii) هى 280°C ، ما هو النوع السائد من الترابط فى هذا المركب (ثابت الانخفاض فى نقطة تجمد الماء فى 1.86K لكل واحد مول من المذاب فى لتر من المحلول) .

(18) أ - وضع بيانيا العلاقات بين الانخفاض فى الضغط البخارى ، والارتفاع فى نقطة الغليان ، والانخفاض فى نقطة التجمد .

ب - ماذا تعنى بتعبير الانخفاض المولالى فى نقطة التجمد . اوجد العلاقة بين كل خاصية ، وتركيز المحلول . محلول مائى لمذاب x يغلى عند درجة حرارة اعلى بمقدار 6.13°C من نقطة غليان الماء - احسب (i) نقطة التجمد .

(ii) الضغط الاسموزى عند 13°C للمحلول (الانخفاض المولالى فى نقطة التجمد = 1.85°C ، والارتفاع المولالى فى نقطة الغليان $0.52^{\circ}\text{C}/1000\text{g}$) [5.87 atm (ii) , - 0.4625^{\circ}\text{C}(i)] .

(19) ناقش الاسس التى يتبنى عليها تحديد الاوزان الجزيئية لمواد مذابة فى محلول . ما هى الطرق التى تعتبرها أكثر ملاءمة لتحديد الوزن الجزيئى للسكروز ، البولى ستايرين ،

حمض البنزويك في محلول - اذكر اسباب اختيارك ، وما هي العوامل التي تحدد اختيار المذيب في كل حالة .

(20) (i) ماذا نعني بالظاهرة الاسموزية ، وضع كيف يرتبط الضغط الاسموزي لنظام بكل

من (i) تركيز المذاب (ii) درجة الحرارة (iii) الوزن الجزيئي للمذاب .

(ب) اشرح طريقة لتحديد الوزن الجزيئي لمذاب باستخدام الاسموزية ، ما هو نوع

المذاب الأكثر ملاءمة لمثل هذه القياسات ؟

(ج) محلول مائي لمادة x عند 27°C ، يبدي ضغطاً اسموزياً قدره 779 KPa

(7.69 atm) . ما هي نقطة تجمد نفس المحلول عند ضغط جوي قياسي . ثابت

الانخفاض الجزيئي للماء هو 1.86 Kg / mol (علماً بأن x لا يتجمع ، أو يتفكك

في المحلول المائي) . (-0.58°C)

(20) (أ) تعطى المعطيات التالية قيم الضغط الاسموزي عند 25°C لتركيزات متعددة من

النفتالين في الطولوين .

التركيز ، g/l 6.0 5.0 4.0 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5

الضغط الاسموزي ، kPa 110.0 74.0 92.0 56.0 46.0 37.0 28.0 20.0 10.0

ارسم علاقة بيانية للضغط الاسموزي مقابل التركيز ، واستنبط من المخطط ، الوزن

الجزيئي للنفتالين .

(ب) أنبوتان رأسيان A ، B كل منهما مسدودة بسداد تنفذ منه أنبوية توصيل

بين الأنبويتين ، وإذا كانت A تحتوي محلولاً من مادة y تركيزه 2 mol / l ،

والثانية B تحتوي محلولاً من المادة x تركيزه 0.5 mol / l .

ترك الجهاز فترة من الزمن عند درجة حرارة ثابتة ، وباعتبار المذابين في الحالة

أحادية الجزيئية في الماء .

(i) ماذا تلاحظه أثناء هذه الفترة من الزمن - اشرح لماذا .

(ii) ما هو الفرق الذي قد يحدث إذا أعيدت التجربه عند درجة حرارة أعلى .

(22) ماذا تفهم من التعبير : تعدد الشكل البلورى - السبيكة - خليط التصلد ، كيف تفرق بين خليط التصلد ، ومادة نقية .

خليط مكون من ذهب 27% ، ثالا يوم 73% ، ينصهر ، ويتجمد عند 131°C كما لو كان مادة نقية ، ارسم مخططا للاطوار بالنسبة للنظام ذهب - ثاليوم - موضحا ماذا تعنى كل مساحة ، وكل خط .

ارسم مخططات العلاقة بين درجة الحرارة والضغط ، التى يمكن أن تحصل عليها عند تلك المخاليط التالية لى تبرد عند درجة حرارة الغرفة بدءا من 1000°C .

الذهب 60%

الثاليوم 40%

اشرح ماذا يحدث فى النظام ، عند تبريد الخليط الاول .

(23) اشرح الخواص التى يمكن الربط بينها بالنسبة لمحاليل الالكتروليتات .

اكتب نبذه عن درجة التجمع ، ودرجة التفكك ، وكيف يمكن تحديد كل منهما بمعرفة معامل قنانت هوف .

اشرح نظام بزموت - كادميوم ، نظام يوديد بوتاسيوم - ماء ، ونظام ماغنيسيوم - كالسيوم ، ونظام كلوريد حديدك - ماء ، ونظام بلاتين - ذهب ، موضحا مخطط الاطوار لكل منها .



الباب الثالث عشر

الأيونات فى المحاليل المائية Ions In Aqueous Solutions

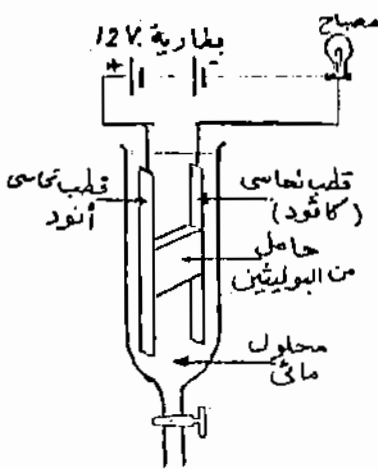
سوف نعى فى هذا الباب بالتحويلات الكيميائية التى تحدث نتيجة لمرور تيار كهربى فى محلول مائى ، وان الحقيقة بأنه يمكن الحصول على تيار كهربى عن طريق تفاعلات كيميائية ، قد أدت ، إلى امكانية تخزين طاقة كهربية على هيئة مواد يمكنها أن تتفاعل فيما بعد كيميائيا ، لانتاج طاقة كهربية فى أى وقت ، أو أى مكان ملائمين . كما سوف نعى أيضا ببعض الظواهر مثل التحليل الكهربى ، وميكانيكية ، وقوانينه ، وبعض تطبيقاته . كما ندرس أيضا التوصيل الكهربى ، وقوانينه ، وتطبيقاته ، وكذلك نظرية الالكترونات القوية ، والتفاعلات المتبادلة بين الأيونات فى المحلول ، سواء مع بعضها البعض أو مع المذيب . ثم ندرس اعداد الانتقال فى المحاليل .

أولاً - توصيل المواد للكهربية

يبدأ علم الكيمياء الكهربائية منذ اكتشاف فولتا عام ١٨٠٠ لطريقة أمكنه بها الحصول على تيار كهربى موحد الاتجاه (direct current) . ولقد كان لاكتشافه الخلية الجلفانية (voltaic cell) التى تتكون من الواح من النحاس ، فى تبادل مع الواح من الخارصين ، ومعزولة عن بعضها البعض بواسطة الواح من الكرتون ، مندأة بمحلول مائى لكوريد الصوديوم ، اثر كبير فى فتح مجالات لدراسة تأثير الكهربائية على المادة . وبالرغم من أن كثيرا من المواد الصلبة لاتسمح بمرور الكهرباء خلالها على الإطلاق ، إلا أنه يمكنها أن توصل الكهرباء ، إذا كان الصلب مبللا بالماء . وقد بينو ذلك غريبا ، نظرا لأن الماء موصل رديء للكهربية . إلا أن الدراسات التى تلت ذلك ، أوضحت أن كثيرا من محاليل المواد الصلبة غير العضوية توصل الكهرباء ، بالرغم من أنها فى جميع الحالات أقل فعالية فى توصيلها من الفلزات .

ويوضح الشكل (١) جهازا نمونجيا يفيد فى دراسة توصيل الكهرباء فى محلول مائى . ونتيجة لتطبيق فرق الجهد عبر مواد صلبة ، أو عبر قطبين فلزين موضوعين فى عدد من المحاليل المائية ، فإنه من الممكن أن نوضح القواعد التالية :

١ - تقوم جميع المواد الفلزية ، وبعض المواد الأخرى مثل الجرافيت ، بتوصيل الكهرباء ، دون أن يطرأ عليها أى تغيير ، وهى تعرف بالموصلات (conductors) .



شكل (١) توصيل الكهربية خلال المحاليل المائية .

2 - كثير من اللافلزات ، أو المركبات سواء كانت

صلبة ، أو منصهرة (مثل الشمع ، والسكر) لاتوصل التيار الكهربى . وهى تعرف بالمواد غير الموصلة الحقيقية .

3 - السائل الذى لا يوصل التيار الكهربى ، ولا يتحلل به ، يعرف باللاالكتروليت (nonelectrolyte) .

4 - السائل الذى يوصل التيار الكهربى ، ويتحلل به عند الأقطاب يعرف بالالكتروليت القوى (strong electrolyte) . ومن الجدير بالذكر ، أن بعض

المركبات ، مثل يوديد الفضة ، لاتوصل التيار الكهربى ، وهو في الحالة الصلبة ، ولكنه جيد التوصيل للكهربية فى

حالته المنصهرة ، ويتحلل عند القطبين بتأثير مرور التيار ، وهو لذلك الكتروليت قوى .

5 - المحاليل المائية للأحماض غير العضوية ، والقلويات ، والأملاح ، الكتروليتات قوية ، توصل التيار الكهربى ، ويتحلل به .

6 - الاملاح عديمة النوبان ، ومعظم المواد العضوية ، سواء كانت نقية ، أو فى محلول مائى ، لاتسمح بمرور تيار كهربى خلالها ، وتعرف باللاالكتروليتات . ومن الممكن ، باستخدام جهاز أكثر حساسية من الموضح بالشكل (١) ، أن نفرق بين الالكتروليتات الضعيفة ، والالكتروليتات القوية . والالكتروليتات الضعيفة النموذجية التى توصل التيار الكهربى توصيلا ضعيفا ، ويكون تحللها الكيميائى عند القطبين بسيطا ، هى محاليل مائية للامونيا ، وحمض الاسيتيك .

بعض التعريفات

الالكتروليت - (electrolyte) هو عبارة عن مركب مذاب فى محلول ، أو مركب منصهر ، يقوم بتوصيل التيار الكهربى ، مع حدوث تحلل عند القطبين .

اللاالكتروليت (non- electrolyte) هو ذلك المحلول ، أو المركب المنصهر الذى لا

يمكنه أن يتحلل بتأثير تيار كهربى .

الالكترودات (القطبان) (electrodes) هما عبارة عن قطبين من الكربون ، أو أى فلز. وعندهما يحدث دخول التيار الى الالكتروليت أو تركه له (على هيئة فيض من الالكترونات) .

الانود (anode) هو القطب الموجب الذى عنده تدخل الالكترونات فى الدائرة الخارجية .

الكاثود (cathode) هو القطب السالب الذى عنده تترك الالكترونات الدائرة الخارجية .

النظرية الأيونية The ionic theory

كان فاراداي (١٨٣٠) هو أول من أطلق تعبير الأيونات على الجسيمات الأساسية المتورطة فى عملية التحليل الكهروكيميائى ، بالرغم من أنه لم تكن لديه فكرة عن طبيعتها . ثم افترض كلاوزيوس (١٨٧٥) وجود تركيز بسيط من الأيونات فى الالكتروليت . ثم اقترح العالم السويدى أرهينيوس (١٨٨٧) نظريته الأيونية ، التى اعطت تفسيراً مقبولاً للتحليل الكهربى ، وإن الالكتروليتات القوية توجد بصفة كلية (تماماً) على هيئة جسيمات مشحونه كهربياً تعرف بالأيونات (ions) . وتأتى الأيونات من الذرات (أو المجاميع الذرية) ولكنها تختلف عنها فى أنها تحمل شحنات كهربية . وتكون هذه الشحنات موجبة بالنسبة لأيونات الهيدروجين ، وأيونات الفلزات ، ومجموعة الأمونيوم (NH_4^+) . وتكون سالبة بالنسبة لأيونات اللافلزات ، أو الشق الحمضى . وعدد الشحنات التى يحملها الأيون تساوى تكافؤ الذرة ، أو المجموعة الذرية .

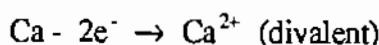
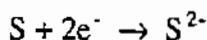
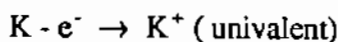
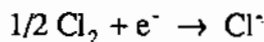
الأيونات	Compound	المركب
$2H^+$ SO_4^{2-}	sulphuric acid	حمض الكبريتيك
Na^+ Cl^-	sodium chloride	كلوريد الصوديوم
Na^+ OH^-	sodium hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم
Cu^{2+} SO_4^{2-}	copper (II) sulphate.	كبريتات النحاس
Pb^{2+} $2NO_3^-$	lead (II) nitrate.	نترات الرصاص
H^+ Cl^-	hydrochloric acid.	حمض الهيدروكلوريك

ومن المهم جداً الإشارة إلى أن الأيون ، يختلف جداً عن الذرة المرادفة . فأيون الفلز ،

يتكون عن طريق فقد الذرة لعدد من الالكترونات ، يساوى تكافؤ الفلز ، وبالمثل ، يتكون أيون اللافلز من الذرة المرادفة عن طريق اكتسابها لعدد من الالكترونات يساوى تكافؤ الذرة .

لافلز (non - metal)

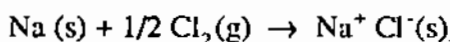
فلز (metal)



وان هذه التعبيرات الالكترونية ، تعطى للأيونات خواصا مختلفة تماما عن خواص الذرات المرادفة والمتعادلة كهربيا .

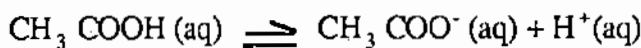
فمثلا عند إذابة جزيئات الكلور العادية ، وهى متعادلة كهربيا ، فى الماء ، سوف يتكون محلول أصفر اللون ، يزيل الالوان بعنف ، فى حين نجد أن المحلول الذى يحتوى على أيونات الكلوريد لا يكون له مثل هذه الخواص .

وبالمثل ، فإن الصوديوم الفلزى العادى ، والذى يتكون من ذرات الصوديوم المتعادلة ، يهاجم الماء محررا الهيدروجين ، ولكن لا يكون لأيونات الصوديوم Na^+ مثل هذا التأثير على الماء .
وأثناء التغيير



يحدث فقد الكترون بواسطة Na ، واكتساب الكترون بواسطة Cl ، يتسبب فى أن يكتسب الجسيمايان الايونيان Na^+ ، Cl^- حالة ثابتة جدا ، وخاملة ، وبالتالي عدم فعاليتها . وفى الالكترونليات القوية يكون التأين تاما . وبذلك فإنه يوجد فى محلول ملح الطعام فقط أيونات Na^+ ، Cl^- ، ولكن لا يوجد جزيئات . وجميع الالكترونليات القوية مثل الاملاح ، والاحماض العضوية ، والقلوياى الكاوية تكون فى هذه الحالة من التأين التام فى المحلول المخفف .

وفى الالكترونليات الضعيفة ، يكون التأين ضعيفا ، ويكون معظم الالكترونليات موجودا فى المحلول على هيئة جزيئات غير متأينة ، فمثلا فى محلول (2M) من حمض الاسيتيك ، فإنه من ضمن كل (1000) جزيء موجودة ، يكون أربعة فقط متأينه ، والباقى (996) غير متأينة .



ويكون محلول الأمونيا فى الماء الكتروليتا ضعيفا أيضا ، يحتوى على نسبة صغيرة من أيونات الأمونيوم ، والهيدروكسيل .

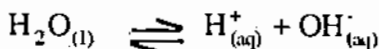


ومعظم الأحماض العضوية الكتروليتات ضعيفة مثل أحماض الطرطريك ، والستريك ، والكاربونيك . وليس من الممكن رسم خط مطلق واضح يفصل بين الالكتروليتات القوية ، والضعيفة . فمثلا يكون حمض ثلاثي كلورو حمض الخليك (CCl₃ COOH) أكثر تأينا بكثير من حمض الخليك (CH₃ COOH) ، ولكنه أقل تأينا بكثير من حمض الهيدروكلوريك (HCl) ، ولذلك فإنه يقع بينهما من حيث القوة .

اللاإلكتروليتات (Non-electrolytes) توجد فقط على هيئة جزيئات ، وهي غير قابلة للتأين ، فمثلا ثلاثي كلورو الميثان (CHCl₃) ، وسكر القصب (C₁₂H₂₂O₁₁) والكحول مثل الايثانول (C₂H₅ OH) ، واليوريا (CON₂H₄) لا تتأين في المحاليل المائية .

الماء كإلكتروليت (Water as electrolyte)

الماء الكتروليت ، ولكنه ضعيف جدا



وتوضح القياسات الدقيقة في الماء النقي ، أنه لكل جزيء ماء متأين ، مكونا أيون هيدروجين واحد ، وأيون هيدروكسيل واحد ، فإنه يوجد ٦٠٠ مليون جزيء من الماء غير المتأين . ويكون التوصيل الكهربى ، الناشئ من هذه الكمية من الأيونات ، صغيرا جدا ، وبالرغم من ذلك ، فإنه يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار أن الماء الكتروليت ، له توصيل كهربى صغير ولكن يمكن قياسه .

وعلاوة على ذلك ، فإنه إذا أزيلت أيونات الهيدروجين ، أو الهيدروكسيل بواسطة طريقة كهربية ، أو كيميائية ، فإنه يمكن لجزيئات أخرى من الماء أن تتأين . وبذلك فإنه بينما نجد أنه فى أى لحظة يكون تركيز أيونات H⁺ ، OH⁻ فى الماء صغيرة جدا ، إلا أن الماء قادر تلقائيا على إعطاء أيونات من أى من النوعين طبقا لمتطلبات الظروف الخاصة بالعملية .
والوضع الحقيقى هو :

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

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

وإذا سحب H⁺ ، أو OH⁻ ، فإن الماء سوف يتأين تأينا إضافيا لى يحتفظ بقيمة K_w

وعندما يكون

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

فإن السائل يصبح في نفس الشرط الخاص بالماء النقي ، أى متعادل .

وإذا كانت $[H^+]$ اكبر من 10^{-7} فإنه يكون حمضيا .

وإذا كانت $[H^+]$ أقل من 10^{-7} فإنه يكون قلويا .

ولكن حاصل الضرب $[H^+] \times [OH^-]$ يكون دائما $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. وهناك عدد كبير

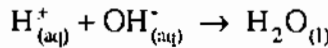
من الإثباتات التي تؤيد رأى أرهينيوس ، وفيما يلي بعض منها :

(أ) يمكن اثبات تفسير الخواص ، التي يمكن الربط بينها (colligative properties)

للمحاليل المخففة للإلكتروليتات ، على أساس التأين التام .

(ب) إن القيم الثابتة تقريبا لإنتالبي التبادل بين محلول مائى لحمض قوى ، وقاعدة قوية،

يجد تفسيرها جاهزا بتعبير التفاعل الاساسى التالى :

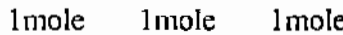
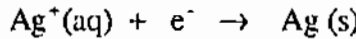


(ج) أوضحت التحاليل باستخدام الأشعة السينية (x - rays) أن كثيرا من الأملاح مثل

كلوريد الصوديوم تكون تامة التأين وهى فى الحالة الصلبة .

ويمكن بتعبير النظرية الأيونية ، توضيح ترسيب واحد مول من الفضة أثناء التحليل الكهربى

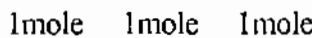
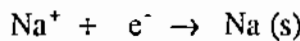
لمحلول مائى من نترات الفضة ، وذلك بالمعادلة التالية :



وليس من المهم سواء كانت المادة التي يعترها تحليل كهربى ، هى فى محلول مائى ، أو

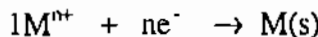
ببساطة فى الحالة المنصهرة . فمثلا يمكن تمثيل تكون واحد مول من الصوديوم أثناء

التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم بالمعادلة التالية :



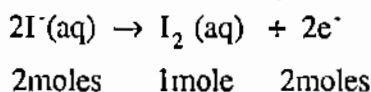
وبصفة عامه ، فإنه يمكن تمثيل عملية تفريغ 1mole من الأيونات M^{n+} من

شحناتها بالمعادلة التالية:





وبذلك ، فإنه يلزم (n) فاراداي من الكهربية لترسيب 1mole من عنصر تكافؤ ه .
(n) ويكون الوضع مشابها إذا أخذنا بعين الاعتبار تفريغ شحنة الأنيونات عند الأتود ،
فمثلا:



ومن المعلوم أن واحد مول من الأيونات أحادية التكافؤ ، والالكترونات ، والذرات
يحتوى على عدد يساوى ثابت أفوجادرو من الجسيمات ، وأن الشحنة على أيون أحادى
التكافؤ هى نفسها فى القيمة مثل الشحنة على الإلكترون . وبذلك فإن العلاقة بين ثابت
فاراداي (F) ، وثابت أفوجادور (N) والشحنة الالكترونية هى $F = Ne$.

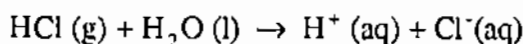
ميكانيكية التحليل الكهربي بتعبير النظرية الايونية

Mechanism of electrolysis in terms of ionic theory .

إن الأيونات التى تكون حرة الحركة ، والتى تبعاً لذلك يمكنها أن تنقل الشحنة
الكهربية ، يمكن أن تنتج عن طريق ثلاث طرق :

- (أ) كسر البلورة الأيونية نتيجة لصهرها .
- (ب) كسر البلورة الأيونية بإذابتها فى الماء .
- (ج) السماح للمواد غير الأيونية بالتفاعل مع الماء .

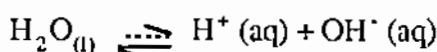
وإذا كانت الطاقة المنطلقة نتيجة لتفاعل مادة ، غير أيونية ، مع الماء ، اكبر من الطاقة
اللازمة ، لكسر الروابط ، وفصل الأيونات المتكونه ، فإن المادة ، قد تتأين عند تلامسها مع
الماء . ويعتبر كلوريد الهيدروجين فى الحالة الغازية مثالا لذلك :



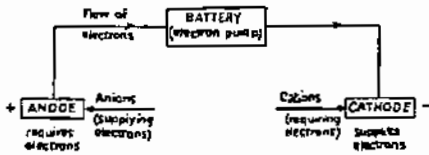
فالمحلول المائى للأمونيا الكتروليت ضعيف ، ويمكن تمثيله بالاتزان التالى :



وبالرغم من أن الماء النقى نفسه الكتروليت ضعيف جدا ، إلا أن الاتزان التالى له أهمية نظرا
لأن التحليل الكهربي يجرى عادة فى محلول مائى .



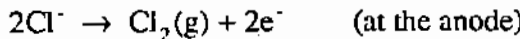
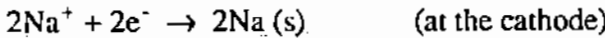
وعندما يجرى تحليل كهربى لسائل ، يحتوى على أيونات موجبة ، وأيونات سالبة بتأثير تيار موحد الاتجاه ، فإن سريان الالكترونات من البطارية ، التى يمكن اعتبارها مضخة للالكترونات ، سوف يكون متاحا عند الكاثود ، وذلك لتحويل الكاتيونات ، إلى الحالة الفلزية الحرة (أو لهيدروجين) . وعند الأنود ، فإن الأيونات المشحونة بكهربية سالبة ، تعطى الكتروناتها



شكل (٢) ميكانيكية التحليل الكهربى .

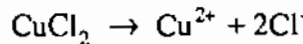
للقطب الموجب . وبذلك سوف يسرى تيار كهربى . ولكن من المهم التحقق من أن أى الكترون لا يمكنه أن يمر بصفة متواصلة حول الدائرة من أحد الاقطاب الى الاخر وبالعكس . ويتضح ذلك الوضع بالشكل (٢) .

وعند التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم ، مثلا ، فإن الالكترونات المزود بها الكاثود ، تستخدم فى تحويل أيونات الصوديوم Na^+ إلى فلز الصوديوم Na ، بينما تقوم أيونات الكلوريد Cl^- ، بتزويد الأنود بالالكترونات ، وتنتج جزيئات الكلور Cl_2 .

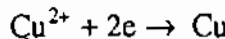


وهكذا نرى أن الخلايا الالكتروليتيية هى عكس الخلايا الجلفانية . ففي الخلايا الجلفانية يحدث تفاعل التأكسد ، والإختزال فى نفس الإتجاه الذى يتخذه التفاعل تحت الظروف العادية ، حيث تتحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربية . فمثلا يختزل Zn ، أيونات النحاس فى محاليلها $Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$ كما فى خلية دانيل .

وفى الخلايا الالكتروليتيية ، يحدث عكس الاتجاه الطبيعى للتفاعل ، بتأثير الطاقة الكهربائية من المصدر الخارجى حيث تتحول الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية . فعند امرار تيار كهربى فى محلول مائى لكلوريد النحاس (II) من مصدر خارجى ، حيث



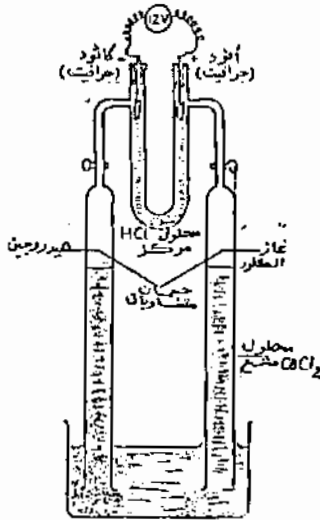
نجد أن نتيجة لمرور التيار تحدث عملية اختزال عند الكاثود :



وتحدث عملية تأكسد عند الأنود : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2e$ والتفاعل الكلى حينئذ هو :
 $Cu^{++} + 2Cl^- \rightarrow Cu \downarrow + Cl_2 \uparrow$ نتيجة لمرور التيار الكهربى .

ميكانيكية التحليل الكهربى ، التحليل الكهربى لحمض الهيدروكلوريك المركز

Mechanism of electrolysis , electrolysis of conc. hydrochloric acid



شكل (٢) التحليل الكهربى لمحلول مركز
 لحمض الهيدروكلوريك

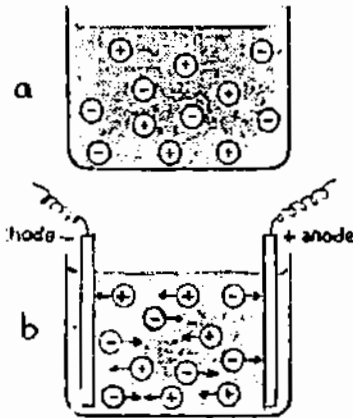
الجهاز المستعمل موضح بالشكل (٢) وفيه تجمع النواتج فوق محلول مشبع من كلوريد الكالسيوم ، لأن كلاهما لاينوب فيه . ويتجمع الغازان بحجمين متساويين فى الفرعين . وعندما تتجمع كمية كافية من الغاز ، تفصل الانبوبة على شكل حرف U بعد قطع التيار . وعند الكاثود يتجمع غاز عديم اللون يمكن اختباره بتقريب لهب إليه ، نجده يشتعل فى الهواء ، مما يدل على أن الغاز هو الهيدروجين . وعند الأنود ، ينتج غاز أخضر - مصفر ، يمكن اختباره بوسطة ورقة عباد الشمس مبللة ، والتي سوف يزول لونها ، مما يدل على أنه كلور .

شرح التحليل الكهربى بتطبيق النظرية الأيونية

Explanation of electrolysis by the ionic theory .

رأينا أن حمض الهيدروكلوريك يحتوى أيونات هيدروجين ، وأيونات كلوريد . وحيث أن تركيز أيون الهيدروكسيل ضئيل جدا . فإنه لايقوم بأى دور ذى أهمية فى هذا التحليل الكهربى .

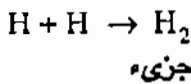
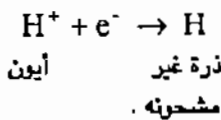
وعندما لايمر أى تيار ، فإن الأيونات تتجول عشوائيا فى المحلول (الشكل ٤ - a) . وعندما تغلق الدائرة ، فإنه فى الحال سوف يصبح الكاثود سالب الشحنة ، والأنود موجب الشحنة . وسوف يجذب الكاثود اليه الأيونات الموجبه (أى أيونات H^+) ، بينما



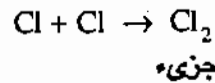
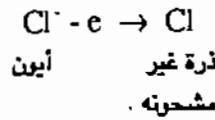
يجذب الأنود اليه الأيونات السالبة (أي أيونات Cl^-) وبعد أن تتجه الأيونات إلى القطبين فإن أيونات الهيدروجين تصطدم بالقطب السالب وتكتسب منه الإلكترونات التي تجعلها متعادلة كهربيا . وبهذه الطريقة سوف تتجمع ذرات الهيدروجين مع بعضها البعض في أزواج إلى جزيئات ويصبح هيدروجين غازي عادي .
ويلاحظ أن الإلكترون من الكاثود هو الذي

يعادل أيون الهيدروجين ويحوله إلى ذرة بدلا من أيون . شكل (٤) (a) تتجول أيونات الهيدروجين ، وبالمثل ، فإن أيون الكلوريد ، سالب الشحنة ، سوف والكلوريد بحرية في كل مكان من المحلول . يكون في تلامس مع الأنود ، حيث يفقد الكترونه ، (b) تشير الاسهم الى اتجاه الأيونات عندما ويصبح ذرة كلور ، ثم أزواج من هذه الذرات ، توضع أقطاب مشحونة في المحلول .
وتصبح جزيئات لغاز الكلور العادي ، الذي يتصاعد على هيئة غاز مخضر . وبذلك يمكن تلخيص العملية كما يلي :

يعطى كلوريد الهيدروجين أيونات H^+ ، Cl^- عند ذوبانه في الماء . وذلك عند عدم مرور تيار . ثم يبدأ التحلل الكهربى عند مرور التيار .



عند الكاثود : هيدروجين (احجم)



عند الأنود : كلور (احجم)

تجربة لدراسة حركة الأيونات أثناء التحليل الكهربى

إذا وضعت شريحة من الورق مغطاه بطبقة رقيقة جدا من الماء تحت الميكروسكوب ثم يوضع فى وسطها بلورة صغيرة من برمنجات البوتاسيوم ، ووصل طرفا الورقة بمصدر جهد

كهرى (٢٠ فولت D.C) ثم نلاحظ الورقة فى مدى ١٥ دقيقة فاننا نشاهد مايلى:
تحرك اللون ناحية أحد القطبين يدل على أن المركب ذى الرابطة الكهرىبة وهو $K^+MnO_4^-$
قد انفصل عن بعضه الى قسمين وذلك ، من طريق هجرة الأيونات الموجبه ناحية القطب
السالب (الكاثود) ، وهجرة الأيونات السالبة ناحية القطب الموجب (الأنود) . ومن المعروف
أن الأيون الملون هو MnO_4^- .

جهد التحلل ، Decomposition potential

هو أقل جهد يمكن أن يحدث التحلل الكهرى لمحلول ، وتتوقف قيمة جهد التحلل ، على نوع
المادة المذابة ، وتركيزها ، وكذلك على نوع الاقطاب المستخدمة . فإذا أثرنا بفرق فى الجهد
أقل قليلا من ١ فولت على محلول $CuCl_2$ بين قطبين خاملين ، سوف ينحرف مؤشر الأميتر،
قور إغلاق الدائرة ، دلالة على مرور التيار . ولكن سرعان مايتناقص ، ثم يصل الى الصفر
خلال لحظات ، مما يدل على توقف مرور التيار الكهرى . ويقال إن الخلية مستقطبة . فعند
إغلاق الدائرة تتجه أيونات النحاس نحو الكاثود ، لكى يختزل ، ويترسب على القطب السالب
 . كما تتجه أيونات الكلوريد نحو الأنود لكى تتأكسد ، ويتصاعد غاز الكلوريد . وبذلك يمر
التيار . وبعد لحظات يصبح الكاثود مغطى بطبقة رقيقة من النحاس ، كما يصبح الأنود
محاطا بغلاف من غاز الكلور الذى يتجمع على سطحه ، مما يؤدى إلى تكوين خلية جلفانية
لها جهد مضاد للجهد الخارجى، وحينئذ يتوقف مرور التيار . فيصبح الكاثود كأنه قطب من
النحاس المغمور فى محلول يحتوى على أيونات النحاس تركيزه 1M . وجهد القطب يساوى
0.34v . فى حين يصبح الأنود كأنه قطب من الكلور المغمور فى محلول يحتوى على
أيونات الكلوريد تركيزه 2M ، والقوة الدافعة الكهرىبة لهذه الخلية الجلفانية تساوى الفرق بين
جهدى القطبين أى (0.3421v - 1.34) . فإذا أردنا إجراء تحليل كهرى لكلوريد النحاس
فى هذا المحلول ، فإن التيار لابد أن يمر فى الخلية بصفة مستمرة . ومن الواضح أن ذلك
يستلزم استخدام فرق فى الجهد لايقبل عنه ، بل يجب أن يكون أكبر من واحد فولت ، حتى
يتغلب على القوة الدافعة الكهرىبة المضادة . وتسمى هذه العملية بجهد التحلل . ويحسب
جهد التحلل بطرح جهد القطب للمادة التى تنفصل عند الكاثود من جهد القطب للمادة التى
تنفصل عند الأنود .

$$\text{جهد التحلل} = \text{جهد الأنود} - \text{جهد الكاثود}$$

$$E_{\text{Decomposition}} = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}}$$

$$E_d = E_a - E_c$$

وبالنسبة لمحلول 1M من كلوريد الخارصين ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ = -1.36\text{v}$, $E_{\text{Zn}}^\circ = 0.76\text{v}$)

$$E_d = -1.36 - (-0.76) = 2.1\text{v}$$

إزالة الشحنتات اختياريا من الأيونات عند الكاثود

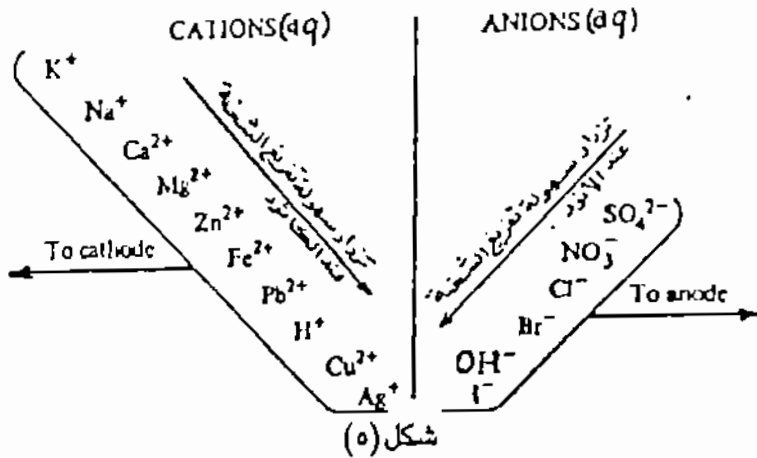
Selective discharge of ions at the cathode

إذا كان الالكتروليت ملحا منصهرا ، فإنه يوجد نوع واحد من الكاتيونات ، والذي يجرى تفريغ (أو إزالة) شحنته عند الكاثود .

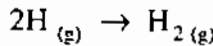
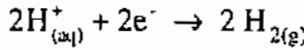
ولكن تنشأ تعقيدات إذ وجد نوعان أو أكثر من الكاتيونات مثل H^+ , Na^+ ، أو الأنيونات مثل OH^- , SO_4^{2-} ، متشابهة الشحنة عند ظروف مماثلة ، حيث أن واحدا سوف يكون منفصلا عن الآخر في عملية إزالة الشحنة . وبصفة عامة فإن الكاتيون الذي يحدث إزالة شحنته (أو تفريغها) هو الذي يمكنه اكتساب الالكترونات بأقصى سهولة . وبالنسبة للمحاليل المائية التي تحتوى أيونات بتركيزات يمكن مقارنتها ببعضها ، فإن سهولة تفريغ الشحنة ، أو عملية اختيار الأيون الذي سوف تزال شحنته تعتمد على العوامل التالية :

١ - موقع الفلز ، أو المجموعة في السلسلة الكهروكيميائية .

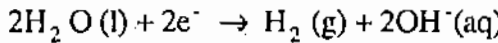
فإذا أخذنا في الاعتبار الترتيب الموضح في الشكل (هـ) والذي يماثل ترتيب السلسلة الكهروكيميائية وأن جميع العوامل الأخرى الموضحة أدناه كانت ثابتة ، فإن أى أيون سوف تزال شحنته من المحلول ، منفصلا عن الأيونات الأخرى الموجودة فوقه ، بحيث تزال الشحنتات من الأيونات الموجبة عند الكاثود بومن الأيونات السالبة عند الأنود . فمثلا في محلول الصودا الكاوية الذي يحتوى أيونات H^+ (من الماء) ، Na^+ ، الموجبة بفان أيون H^+ هو الذي يكون مفضلا في تفريغ شحنته عن Na^+ .



وإن إنتاج الهيدروجين عند الكاثود ليستحق أن يؤخذ في الاعتبار إلى مدى أبعد .
وإن التحليل الكهربى لمحاليل مائية للاملاح تشتمل على فلزات توجد فوق الخارصين فى
سلسلة جهد الالكترود غالبا مايتسبب فى تصاعد الهيدروجين عند الكاثود . وذلك بالرغم من
الحقيقة بأن جزيئا واحد ا من كل 5×10^8 جزيء ماء ينفصل إلى أيونات . ولازالت
ميكانيكية هذه العملية موضع مجادلة ، بالرغم من أن التفسير الشائع هو التالى :



وكلما حدث تفريغ الشحنة لأيونات الهيدروجين ، فإن أعدادا أكثر من جزيئات الماء تستمر
فى التأين لكى تحتفظ بالتركيز الثابت (ولكنه صغيرا جدا) من أيونات $H_{(aq)}^{+}$. ولكن هناك
اقتراح بأن التعامل المتبادل المباشر بين جزيئات الماء ، والالكترونات ، قد يحدث عند
الكاثود ، خصوصا بالنسبة للمحاليل القلوية ، والتي فيها يكون تركيز أيونات $H_{(aq)}^{+}$ أيضا
أقل .



وفى حالات خاصة ، فإن هناك عاملان يتدخلان فى ذلك النظام البسيط لتفريغ شحنات
الكاتيونات فى محاليل مائية ، والموضح بمسلسلة جهد الالكترود ، وهذان العاملان هما :

(أ) تأثير التركيز The concentration effect

إذا وجد أيون فلزى $X_{(aq)}^{m+}$ بتركيز أعلى بكثير من أيون فلزى آخر $Y_{(aq)}^{n+}$ ، فإن $X_{(aq)}^{m+}$ قد
تتفرغ شحنته فى نفس الوقت مثل $Y_{(aq)}^{n+}$ ، بالرغم من أنه عند الظروف العادية قد يحدث
فقط تفريغ شحنة $Y_{(aq)}^{n+}$. فمثلا النحاس الاصفر (brass) - وهو عبارة عن سبيكة من
النحاس ، والخارصين . قد يترسب من محلول مائى ، باستخدام الكتروليت يحتوى على
تركيز من أيونات $Zn_{(aq)}^{+2}$ اعلى بكثير من أيونات $Cu^{2+}(aq)$.

(ب) تأثير فوق الجهد The overvoltage effect

فوق الجهد Overvoltage :

دلت التجارب على أن جهد التحلل الفعلى اللازم لتحلل مايفوق أحيانا القيمة النظرية لجهد
تحلل المحلول . ويسمى الفرق بين القيمتين " فوق الجهد " . وتتوقف قيمته على نوع المواد
المنفصلة عند الأقطاب ، وظروف التحلل . فبالنسبة لمحاليل NaOH ، أو $Na_2 SO_4$ ، أو

H_2SO_4 نجد أن ناتج تحللها هما O_2 , H_2 . أى أن الماء هو الذى يتحلل . وقيمة جهد التحلل المحسوبة لمحلول حمضى H_2SO_4 IM هى

$$E_d = E_a - E_c = 1.23 - 0.0 = 1.23 \text{ v.}$$

حيث $E_a - E_c$ هى $E_{O_2/2H^+}^\circ$ ، و E_c هى $E_{H_2/2H^+}^\circ$

إلا أنه وجد عمليا أن القيمة الفعلية لجهد تحلل هذا المحلول تساوى 1.7 v ، وذلك عند استخدام أقطاب من Pt ، وبالتالي فإن فوق الجهد فى هذه الحالة يساوى 0.47 v . ويعنى فوق الجهد عند الأنود الى تصاعد O_2 على سطح Pt . وقد ينتج فوق جهد من التفاعل عند الكاثود ، أو عند الأنود . وعلى هذا الاساس فإن معادلة جهد التحلل يجب أن توضع فى الصيغة التالية

جهد التحلل = (جهد الأنود + فوق جهد الأنود) - (جهد الكاثود + فوق جهد الكاثود)
 $E_d = (E_a + E_{0,a}) - (E_c + E_{0,c})$ ولسهولة حساب قيم جهد التحلل الكهربى لمحلول مائى لمادة الكتروليتية ، يجب أن نأخذ فى الاعتبار أن جميع المحاليل المائيه تحتوى على أيونات الهيدروجين ، وأيونات الهيدروكسيل . وعند مرور التيار الكهربى فى المحلول تتجه أيونات الهيدروجين نحو الكاثود ، مع كاثيونات الالكتروليت . كما تتجه أيونات الهيدروكسيل نحو الأنود مع انيونات الالكتروليت ، وبالتالي يكون هناك عدة احتمالات للتفاعلات التى يمكن أن تحدث عند الأقطاب

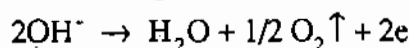
عند الأنود

عند الكاثود

(١) يمكن لكاثيون الالكتروليت أن يختزل . (١) يمكن لأنيونات الالكتروليت أن تتأكسد .

(٢) كما يمكن لأيونات الهيدروجين أن تختزل أيضا . (٢) كما يمكن لأيونات الهيدروكسيل أن تتأكسد .

تتأكسد ، ويتصاعد O_2



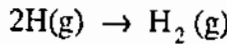
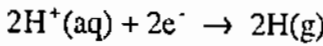
(٣) بالإضافة الى ذلك ، يمكن أن ينوب

الأنود نفسه (يتأكسد) إذا كان

مصنوعا من فلز قابل للذوبان .

ومن المعلوم أن التفاعل الذى يحدث فعلا ، هو الذى يحتاج إلى بذل أقل قدر من الطاقة الكهربائية . فالمادة الأكثر قابلية للاختزال (ذات الجهد الأكبر) سوف تنفصل عند الكاثود .

والمادة الأكثر قابلية للتأكسد (ذات الجهد الاقل) سوف تنفصل عند الأنود .
 عند سطح قطب بلاتين لامع ، يحدث تفريغ لشحنات أيونات الهيدروجين الى حد أبعد مما
 هو متوقع من مفهومية تعبير سلسلة الجهد الالكترودى . ولكن عند أقطاب أخرى - مثل
 الرصاص ، الخارصين ، القصدير ، الالومنيوم ، وخصوصا الزئبق ، فإن أيونات الهيدروجين
 لا تتفرغ شحنتها بتلك السهولة التى يوضحها موضع $H^+(aq)$ فى تلك السلسلة . وتعرف
 هذه الظاهرة بتأثير فوق الجهد ، نظرا لأنه لكى يحدث تفريغ لشحنات أيونات الهيدروجين
 عند هذه الكاثودات الغلزية فإنه يلزم فرق فى الجهد اكبر مما هو الحال عند استعمال
 الكترود بلاتينى لامع . وقد اقترح أن هذا التأثير يعزى إلى طاقة تنشيط عالية بالنسبة لإحد
 التفاعلين ، أو لكليهما .



والمعلوم أن البلاتين عامل مساعد (حافز) فعال جدا بالنسبة لاعادة اتحاد
 (recombination) ذرات الهيدروجين .

٢ - طبيعة الأقطاب (Nature of the electrodes)

قد يؤثر هذا العامل أحيانا على اختيار الأيون لعملية ازالة الشحنة . والتضارب الأكثر
 أهمية هو التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم باستخدام كاثود الزئبق . وأيضا
 باستخدام كاثود البلاتين .

ففى حالة كاثود البلاتين ، تزال الشحنة من H^+ طبقا للترتيب الموجود فى السلسلة
 الكهروكيميائية ، نظرا لأن Na^+ موجود فى مكان أعلى فى السلسلة الكهروكيميائية . والمنتج
 المتكون عند الكاثود هو غاز الهيدروجين .

وإذا استعمل كاثود الزئبق ، فإنه يوجد إمكانية ازالة الشحنة من Na^+ لتكوين مملغم
 الصوديوم مع الزئبق . وذلك يتطلب طاقة أقل منها فى حالة ازالة شحنة H^+ إلى غاز
 الهيدروجين ، وبذلك سوف يفضل تكوين مملغم الصوديوم كمنتج .

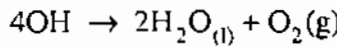
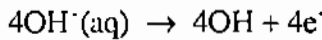
العمليات الإلكترودية عند الأنود Electrode processes at the anode.

إذا وجد أنيونات أو أكثر فى محلول مائى ، فإن شحنتها سوف تتفرغ إختياريا
 طبقا للترتيب الموضح بالشكل (ه) . ففى محلول كبريتات النحاس الذى يحتوى أيونات

OH^- (من الماء) ، SO_4^{2-} كأيونات سالبة ، سوف يكون OH^- مفضلا في إزالة الشحنة بالمقارنة بأيون SO_4^{2-} .

وكذلك عند التحليل الكهربى لمحلول مائى من يوديد البوتاسيوم ، فإن اليود سوف تزال شحنته مفضلا عن أيونات OH^- .

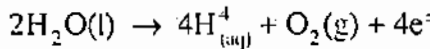
وكما هو الحال بالنسبة لتصاعد الهيدروجين عند الكاثود (انظر الشكل ه) فإنه لازال هناك عدم تأكد كبير بالنسبة لميكانيكية انتاج الاكسجين عند الأنود ، بالرغم من أن التفسير المفضل هو كما يلى :



وينتج عن تفريغ شحنات أيونات الهيدروكسيل ، تأين جزيئات أكثر من الماء لكى تحتفظ بالتركيز الضئيل جدا لأيونات الهيدروكسيل .

ومن ناحية أخرى ، فقد اقترحت ميكانيكية بديلة لتصاعد الاكسجين ، خصوصا من محلول حمضى حيث يكون تركيز أيونات $\text{OH}^-(\text{aq})$ أقل بمقدار يمكن ادراكه من قيمتها الضئيلة جدا فى المحاليل المتعادلة .

وهناك تصور عن التورط المباشر لجزيئات الماء عند الكاثود ، ويمكن توضيح العملية ككل فى الخطوات التالية



(أ) تأثير التركيز The concentration effect

إن زيادة تركيز الأيون تميل إلى تعزيز إزالة شحنته (discharge) . فمثلا فى محلول مركز من حمض الهيدروكلوريك ، الذى يحتوى OH^- (من الماء) Cl^- كأيونات سالبة، فإن تركيز أيون Cl^- يكون هو الأكبر الى حد ساق . وفى هذه الظروف فإن Cl^- هو الذى يكون مفضلا فى عملية إزالة الشحنة .

ولكن ، إذا كان الحمض مخففا جدا ، فإنه سوف يحدث بعض إزالة لشحنته OH^- ، وباستمرار تخفيف الحمض ، فإنه سوف لا توجد نقطة يقف عندها تصاعد الكلور ، لكى يحل محله الاكسجين . وبدلا من ذلك ، فإن خليطا من الغازين سوف يتصاعد ، مع تزايد نسبة الاكسجين فيه بالتدرج .

وتلك فى الحالة الوحيدة التى تقابلنا حاليا ، والتى يعكس فيها الترتيب الخاص بإزالة

الشحنة طبقا للسلسلة الالكتروكيميائية بواسطة تأثير التركيز . وينشأ نفس الوضع فى التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم ، نظرا لأن نفس الايونات تكون مشتركة فى العملية . فمثلا ، ينتج عن التحليل الكهربى لمحلول مخفف جدا من كلوريد الصوديوم تحرر الاكسجين عند الأتود ، فى حين ينتج عن زيادة تركيز المحلول ، تصاعد غاز الكلور على حساب الاكسجين .

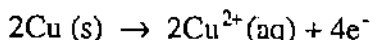
(ب) تأثير نوع الجهد The Overvoltage effect

عند التحليل الكهربى لمحاليل قلوية يحدث التفريغ الكهربى لشحنه الاكسجين بسهولة أقل مما هو متوقع ، حتى على اقطاب بلاتين لامعة ، ولكن من ناحية أخرى ، فإن تأثير فوق الجهد عند الأتود قد لا يكون له أهمية .

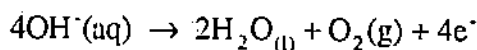
(ج) عملية الكترودية تبادلية عند الأتود

Alternative electrode process at the anodes

إذا أمكن لذرات الأتود أن تفقد الكترونات ، وتدخل فى المحلول على هيئة أيونات مماءة . وبسهولة أكثر من امكانية تفريغ شحنات الانيونات المماءة . فإنها سوف تقوم بذلك . وبذلك فإنه عند التحليل الكهربى لمحلول مخفف من كبريتات النحاس (ii) ، فإن التفاعل عند أتود النحاس يكون :



بدلا من



الأهمية الصناعية لعمليات التحليل الكهربى

The industrial importance of electrolytic methods

فيما يلى ملخص مختصر عن بعض العمليات الصناعية وهى عديدة ، والمتضمنة فى التحليل الكهربى :

(i) التحليل الكهربى للهاليدات المنصهرة فى الطريقة المستخدمة فى استخلاص فلزات المجموعة 1A ، 2A فى الجدول الدورى .

(ب) يصنع الالومنيوم باستخدام طريقة التحليل الكهربى لأكسيد الالومنيوم (Al_2O_3) النقى ، والمذاب فى الكريوليت (Na_3AlF_6) المنصهر .

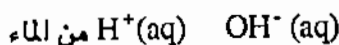
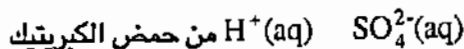
(ج) يمكن الحصول على الكلور ، ومطول هيدروكسيد الصوديوم ، بالتحليل الكهربى لمحلول مركز من كلوريد الصوديوم . ويستخدم قطب زئبقى متدفق (flowing) ، والذى فيه يحدث تفرغ لشحنات أيونات الصوديوم (إذ أن أيونات الهيدروجين لها قيمة فوق جهد عالية عند سطح الزئبق) . ويمرر مملغم الصوديوم فى الماء حيث ينتج هيدروكسيد الصوديوم، والهيدروجين .

(د) ينقى النحاس بجعله الأنود فى خلية تحليل كهربى ، والتي يستعمل فيها شريحة من النحاس النقى على هيئة كاثود ، والالكتروليت عبارة عن محلول مائى لكبريتات النحاس (II) . وينتقل النحاس بفعالية من الأنود إلى الكاثود . وتتجمع شوائب الأنود المحتوية على فضة ، وذهب مما يجعل العملية قابلة للتطبيق العملى .

(هـ) يمكن استخدام عديد من الفلزات فى الطلاء الكهربى ، مثل الكروم ، الفضة ، والنيكل . وتكون القطعة التى يجرى طلاؤها هى الكاثود ، والانود هو الفلز الذى يستخدم فى الطلاء . والالكتروليت عبارة عن محلول مخفف يحتوى على أيونات الفلز المستخدم فى الطلاء . والفلز المستخدم فى الطلاء يدخل فى المحلول على هيئة أيونات مماهة أثناء سريان عملية التحليل الكهربى ، وسوف يجرى تفرغ شحنات هذه الأيونات على الكاثود .

التحليل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف (الذى يعرف بالتحليل الكهربى للماء)

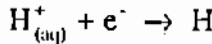
يوضح شكل (٦) الجهاز المستخدم ، وفيه كل من القطبين عبارة عن صفيحة من البلاتين . ومن الضرورى تشغيل الجهاز لبعض الوقت ، ثم تحرير أى غاز يتكون ، وذلك لكى يتشبع الالكتروليت بالغازات ، بحيث أنه عندما تعاد التجربة ، تكون النسبة الحجمية الملاحظة الدقيقة وهى ١:٢ من الهيدروجين : الأكسجين . وتكون الأيونات التالية موجودة



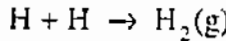
الكاثود



يهاجر الى الكاثود، ويكتسب
الالكترونات ويصبح ذرة
هيدروجين.



ثم تتحد ذرات الهيدروجين
في أزواج يعطى جزيئات



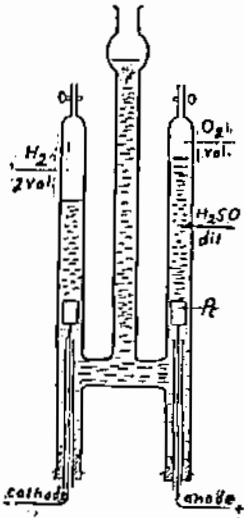
وتكون هجرة SO_4^{2-} إلى

الأنود بالإضافة إلى إزالة

شحنته 2H^+ مكافئين

لانقاص تركيز حمض

الكبريتيك .



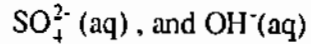
شكل (٦) التحليل الكهربى لحمض

الكبريتيك المخفف .

الملخص :

هيدروجين (٢ حجم) ، ثقل الحمضية

الأنود



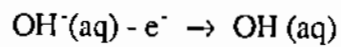
يهاجر كل منهما إلى الأنود ، وحيث

أن OH^- هو الأدنى فى السلسلة

الكهروكيميائية ، فإن شحنته

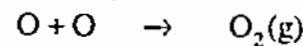
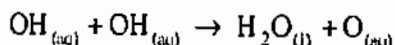
سوف تزال بالتفضيل عن SO_4^{2-} ،

بالرغم من التركيز العالى للأخير



ونتيجة للتفاعل بين مجموعات OH

سوف يتكون الماء والاكسجين .



وتؤدى إزالة شحنة OH^- إلى اختلال

الإتزان الأيونى . وسوف تتأين زيادة

من الماء لحفظ الاتزان .



وسوف تكون الزيادة الناتجة من H^+ ،

مع SO_4^{2-} الداخلة إلى منطقة

الأنود ، مكافئين للزيادة فى تركيز

حمض الكبريتيك .

الملخص :

اكسجين (١ حجم) ، تزداد الحمضية

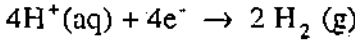
ومن الجدير بالذكر أن الحمضية الكلية عند الأنود و الكاثود معا تبقى ثابتة ، والنتيجة

النهائية ، ٢ حجم من الهيدروجين عند الكاثود ، ١ حجم من الأكسجين عند الأنود ، يكافئان

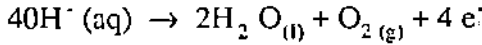
التحليل الكهربى للماء .

ولكى نرى بوضوح أكثر، كيف تنشأ النسبة ١:٢ الحجمية للغازين ، نعتبر سريان اربع

الكترونات عبر الملول



فعد الكاثود



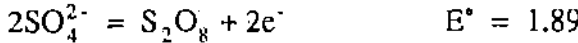
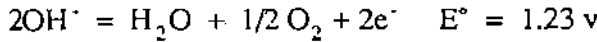
وعند الأنود

وبذلك سوف يتحرر ٢ مول من جزيئات الهيدروجين لكل واحد مول من جزيئات الاكسجين الناتجة.

وبالنسبة لأنود من Pt أو جرافيت يمكن حساب جهد التحليل كما يلي (علما بأن فوق جهد التحلل لتصاعد O_2 هو 0.47 v وبالنسبة لتصاعد H_2 هو 0.0) عند الكاثود (يحدث اختزال واحد)



عند الأنود (يحدث أحد التاكسدين التاليين)

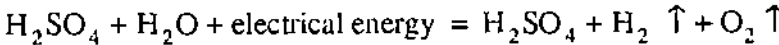


وتفاعل الخلية الذي يتطلب أقل جهد للتحلل هو اختزال الهيدروجين وتصاعده عند الكاثود ، وتأكسد أيونات الهيدروكسيل ، وتصاعد الاكسجين عند الأنود ، وجهد التحلل للخلية هو :

$$E_d = (E_a + E_{0,a}) - (E_c + E_{0,c})$$

$$= (1.23 + 0.47) - (0.0 + 0.0) = 1.7 \text{ v}$$

أى أن النتيجة هي تحلل الماء ، وزيادة تركيز الحمض

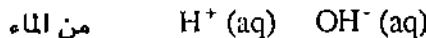
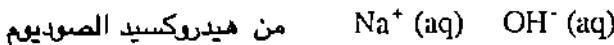


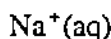
ونتيجة حساب جهد التحلل هي 1.7 v

التحليل الكهربى لملول الصودا الكاوية (هيدروكسيد الصوديوم)

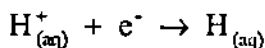
الجهاز المستعمل هو نفسه الموضع بالشكل (٦) ، والقطبان من رقائق البلاتين ،

والأيونات الموجودة هي :

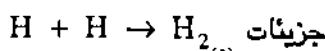


الكاثود

تهاجر الأيونات إلى الكاثود ، وحيث أن H^+ يكون أدنى في السلسلة الكهروكيميائية ، فإنه سوف تزال الشحنة بالتفضيل عن Na^+ ، بالرغم من التركيز العالي للأخير.



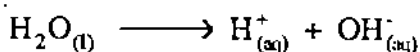
ثم تتحد ذرات الهيدروجين في أزواج لتعطي



جزيئات $\text{H}_2(\text{g})$ وتؤدي إزالة شحنة H^+ إلى إختلال إتزان

الماء ، ولذلك سوف تتأين زيادة من الماء

لاستعادة الاتزان.



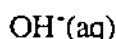
وتكون الزيادة الناتجة في OH^- مع Na^+

الداخل إلى حجرة الكاثود مكافئة للزيادة

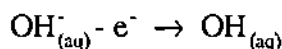
في تركيز هيدروكسيد الصوديوم

المفص

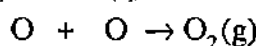
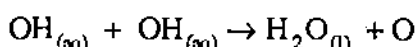
هيدروجين (٢ حجم) ، تزداد القلوية

الأنود

تهاجر الأيونات إلى الأنود وتفقد شحنتها نتيجة لفقد إلكترون .



ونتيجة للتفاعل بين مجموعات OH ، ينتج الماء والأكسجين



وتكون هجرة Na^+ الى حجرة الكاثود ،

وإزالة شحنة OH^- ، مكافئتين للنقص في

تركيز هيدروكسيد الصوديوم .

المفص

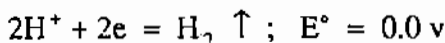
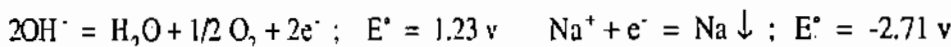
أكسجين (١ حجم) ، تقل القلوية .

تكون القلوية الكلية عند الأنود و الكاثود معا ثابتة . العملية تكافئ التحلل الكهربى للماء . ويمكن اثبات تكون النسبة الحجمية من الغازات بنفس الطريقة المستعملة عند دراسة التحلل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف .

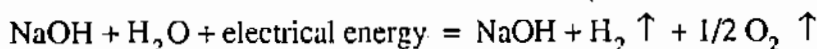
ويمكن حساب جهد التحلل كما يلي

عند الكاثود عند الأنود

(يوجد احتمال حدوث عمليتي اختزال) (احتمال حدوث عملية تأكسد واحدة)



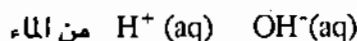
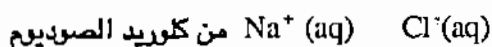
وبالحساب يلاحظ أن تفاعل الخلية الذي يحتاج الى أقل جهد للتحلل ، هو تحلل الماء ، وزيادة تركيز هيدروكسيد الصوديوم



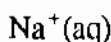
ومثل المثال السابق ، فإن جهد التحلل المحسوب يساوي 1.7v

التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم

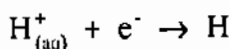
الجهاز المستعمل هو نفسه الموضح بالشكل (٦) بالنسبة لمحلول حمض الكبريتيك المخفف . وقد يكون الكاثود من البلاتين (أو الكربون) ، ولكن يجب أن يكون الأنود من الكربون لكي يقاوم التفاعل مع الكلور . والأيونات الموجودة هي



الكاثود

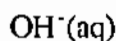
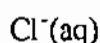


يهاجر الأيونان الى الكاثود ، وحيث ان مكان H^+ يكون أدنى فى السلسلة الكهروكيميائية، فإن شحنته تزال بالترتيب عن Na^+ .

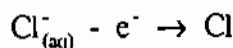


ثم تتكون جزيئات الهيدروجين ، نتيجة

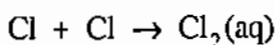
الأنود



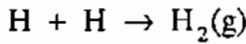
يهاجر الأيونان إلى الأنود ، وتزال الشحنة من Cl^- نظراً لانه موجود بتركيز أكبر بكثير من OH^- .



ثم تتحد الذرات فى أزواج لتعطى جزيئات



لاتحاد الذرات فى ازواج



وتؤدى إزالة شحنة H^+ الى اختلال
الاتزان الايونى للماء . ولذلك سوف تتأين
زيادة من الماء لاستعادة الاتزان .
وتكون الزيادة من OH^- الناتجة ، بجانب
 Na^+ الداخلى الى حجرة الكاثود مكافئين
لوجود هيدروكسيد الصوديوم .

المخلص ، هيدروجين (١ حجم)

يصبح المحلول قلويا نتيجة لوجود
هيدروكسيد الصوديوم .

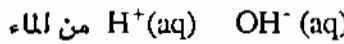
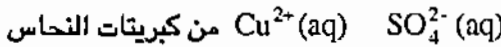
المخلص ، كلور (١ حجم)

(ملحوظة) عمليا يكون اقل من (١ حجم)
نظرا لان الاكسجين سوف ينتج باستمرار .

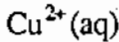
نظريا ينتج الهيدروجين ، والكلور بحجوم متساوية ، وإذا استعمل الفلتامتر ذى الافرع
الثلاث ، فإن الكلور سوف يشبع محلول الملح أولا .

التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس

الأيونات الموجودة هى

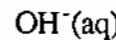
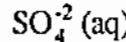


الكاثود

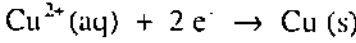


يهاجر الايونان الى الكاثود بحيث أن
مكان Cu^{2+} يكون أدنى فى السلسلة
الكهروكيميائية ، فإن شحنته سوف تزال
بالتفضيل عن H^+

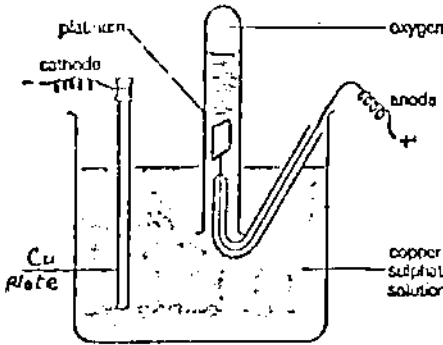
الأنود



أنود من البلاطين أو الكربون
أنظر حالة مماثلة بالضبط فى حالة محلول
مخفف من حمض الكبريتيك ، حيث يتصاعد



ويترسب النحاس على هيئة طبقة بنية.



شكل (٧) التحليل الكهربى لمحلول

كبريتات نحاس

المخلص :

يترسب النحاس

اكسجين ويصبح المحلول حمضياً نظراً لوجود حمض الكبريتيك .

أنود من النحاس

توجد ٢ احتمالات مع هذا الأنود

1 - إزالة شحنة SO_4^{2-}

2 - إزالة شحنة OH^{-} نتيجة لفقد الكترولونات

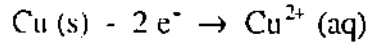
3 - تحول ذرة Cu إلى أيون Cu^{2+} .

وتحدث الخطوة الأخيرة بسهولة أكثر ،

وسوف لاتزال شحنة SO_4^{2-} ، OH^{-} .

ويدخل النحاس إلى المحلول من الأنود على

هيئة أيونات Cu^{2+} .



المخلص :

يدخل النحاس إلى المحلول على هيئة أيونات

ويكون التركيز الكلى لأيونات SO_4^{2-} (التي

لاتزال شحنتها) ، Cu^{2+} (حيث يترسب

النحاس على الكاثود) ثابتاً . ومايقوم به

التحليل الكهربى هو مجرد نقل النحاس من

الأنود إلى الكاثود .

وسوف نرى أنه ، باستخدام البلاتين ، أو الجرافيت كقطبين سوف يبهت لون المحلول كلما

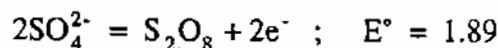
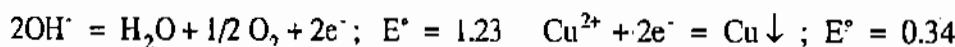
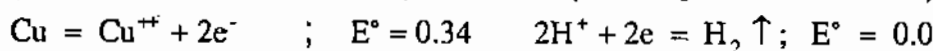
ترسب النحاس . أما باستخدام قطبين من النحاس ، فإن اللون لايتغير .

ويمكن حساب جهد التحلل كما يلي :

عند الأنود

عند الكاثود

(هناك ثلاث احتمالات لعمليات اكسده) (هناك احتمالان لتفاعلي اختزال)



ومن الواضح أن تفاعل الخلية الذي يتطلب أقل جهد للتحلل هو ترسب عند الكاثود ، وذوبان

النحاس من الأنود . ولحساب جهد التحلل نجد أن

$$E_d = (E_a + E_{0,a}) - (E_c + E_{0,c}) \\ = (0.34 + 0.0) - (0.34 + 0.0) = 0.0$$

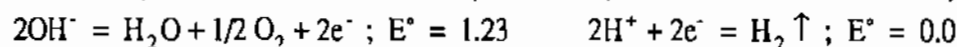
ومعنى ذلك أن أقل جهد سوف يؤثر على هذه الخلية ، لينتج عنه مرور التيار ، حيث أن التفاعل الكلي للخلية هو ذوبان النحاس من الأنود ، وترسبه على الكاثود . وبذلك يبقى تركيز كبريتات النحاس ثابتا في المحلول وتستخدم هذه الطريقة في عملية الطلاء بالمعادن ، وتنقية الفلزات من الشوائب .

أما في عملية التحلل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس عندما يكون الأنود من البلاتين ، أو الجرافيت ، فنجد أنه :

عند الأنود

عند الكاثود

(هناك احتمالان لتفاعلي تأكسد) (هناك احتمالان لتفاعلي اختزال)



ومن الواضح أن تفاعل الخلية الذي يتطلب أقل جهد للتحلل ، هو الذي يتضمن اختزال

أيونات النحاس ، وترسبه على الكاثود ، وتأكسد أيونات الهيدروكسيل ، وتصاعد الاكسجين

عند الأنود ، حتى بعد إضافة فوق الجهد بالنسبة للاكسجين (0.47 v) ، حيث

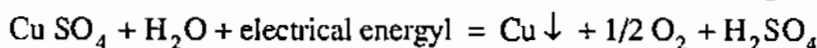
$$E_d = (E_a + E_{0,a}) - (E_c + E_{0,c})$$

$$= (1.23 + 0.47) - (0.34 + 0.0) = 1.36 \text{ v.}$$

ويستمرار مرور التيار ، يترسب النحاس ، وتقل أيونات الهيدروكسيل . فتتأين جزيئات الماء،

ليعوض النقص في تركيز الأيونات . وبذلك يزداد تركيز أيونات الهيدروجين ، ويصبح المحلول

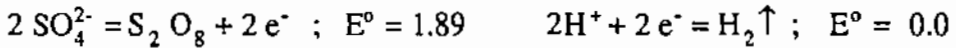
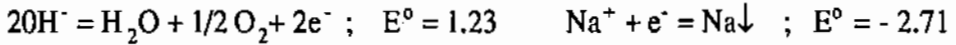
حمضيا ، وتصبح نتيجة التفاعل هي تحول كبريتات النحاس الى حمض الكبريتيك .



التحليل الكهربى لمحلول $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ (الأنود من P_i أوجرافيت)

عند الكاثود عند الأنود

(هناك احتمالين لعمليتي إختزال) (تحدث إحدى عمليتي تاكسد)



وتفاعل الخلية الذى يتطلب أقل جهد هو الذى يشتمل على إختزال الهيدروجين،

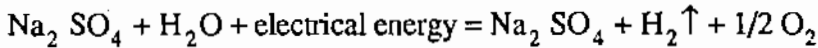
وتصاعده عند الكاثود، وتاكسد أيونات الهيدروكسيل، وتصاعد الاكسجين عند الأنود - وجهد

التحلل للخلية هو

$$E_d = (E_a + E_{o_a}) - (E_c + E_{o_c})$$

$$= (1.23 + 0.47) - (0.0 + 0.0) = 1.7 \text{ v.}$$

والنتيجة هي تحلل الماء، وزيادة تركيز الملح فى المحلول



وعندما يمر تيار كهربى موحد الإتجاه فى محلول مائى ، فإن تغيراً كيميائياً ثابتاً ،

سوف يحدث عند كل قطب - وقد تأيدت هذه الحقيقه بواسطة نيكولسون ، كارليزل

(Nicholson and Carlisle) الذان أوضحا أن الماء غير النقى قد تحلل إلى هيدروجين ،

وأكسجين .

التحليل الكهربي لبعض الاملاح المائية للأملاح

المحلول الذي يجرى تحليته	مادة الكاثود	مادة الأنود	ماذا ينتج عند الكاثود	ماذا ينتج عند الأنود
حمض هيدروكلوريك (مركز)	كربون أو بلاتين.	كربون .	هيدروجين (١ حجم).	كلور (١ حجم) .
حمض كبريتيك (مخفف)	بلاتين .	بلاتين .	هيدروجين (٢ حجم) نقص في الحمضية.	أكسجين (١ حجم) زيادة في الحمضية.
صودا كاوية (هيدروكسيد الصوديوم)	بلاتين .	بلاتين .	هيدروجين (١ حجم) زيادة في القوة .	أكسجين (١ حجم) نقص في القوة .
ملح الطعام (كلوريد الصوديوم)	بلاتين أو كربون	كربون .	هيدروجين (١ حجم) محلول هيدروكسيد الصوديوم .	كلور فقط (١ حجم) .
كبريتات نحاس .	نحاس .	بلاتين أو كربون .	يترسب النحاس .	أكسجين وحمض كبريتيك .
كبريتات نحاس .	نحاس .	نحاس .	يترسب النحاس .	يذوب النحاس .
يوريد البوتاسيوم $KI_{(aq)}$	Pt	Pt	يتحد H_2 ويتكون $KOH_{(aq)}$	يتحد I_2 .
كلوريد الصوديوم $NaCl_{(aq)}$	Pt	Pt	يتحد H_2 .	يتحد Cl_2, O_2 زيادة من Cl_2 . بالنسبة الى O_2 كلما إزداد تركيز المحلول .
يوريد الزارفين $ZnI_2_{(aq)}$		Pt	يترسب Zn ويتصاعد بعض H_2	يتحد I_2 . ويقل تركيز المحلول .

وبتلخيص تلك النتائج ، ونتائج تجارب أخرى ، يتضح أن الماء كعذيب له دور هام يقوم به ، ليس فقط في جعله الاملاح الصلبة موصله ، ولكن أيضا بسبب التغيرات الكيميائية التي تحدث فعلا .

(ا) أن الاملاح مثل ZnI_2 التي تتحلل محاليلها المائية إلى العناصر التي يتكون منها الملح ، تعتبر نادرة نسبيا .

(ب) الاملاح القابلة للذوبان للفلزات التي تلى الخارصين في السلسلة الكهروكيميائية ، تميل إلى أن تحرر الفلز عند الكاثود .

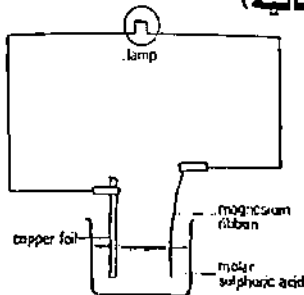
(ج) اليوديدات القابلة للذوبان تحرر اليود دائما عند الأنود ، بينما تعطى معظم الاملاح الأخرى القابلة للذوبان ، الاكسجين عند الأنود ، وتميل الكلوريدات إلى أن تعطى الاكسجين عند الأنود ، إذا كانت مخففة ، ولكن تنتج كميات متزايدة من الكلور (بالنسبة للاكسجين) كلما إزداد تركيز المحلول .

(د) أملاح الفلزات الموجودة فوق الخارصين في السلسلة الكهروكيميائية ، غالبا ما تحرر الهيدروجين والاكسجين .

(هـ) أن الفلزات الأنودية الأكثر قابلية للتفاعل من البلاتين تميل إلى الدخول في المحلول بدلا من تحرير الاكسجين . ولقد رأينا الآن كيف يمكن لتيار كهربي أن يؤدي إلى حدوث تغير كيميائي عندما يمر عبر الكتروليت .

وسوف توضح التجربة التالية ، كيف يمكن لتفاعلات كيميائية أن تنتج تيار كهريا .

إنتاج تيار كهربي من تفاعل كيميائي (الخلية الجلفانية)



هيء دائرة كهربية موضحة بالشكل (أ)

باستعمال لمبة (1.25 فولت ، 0.25 أمبير) ، وكأس

مملوء إلى ثلثيه بمحلول (M) من حمض الكبريتيك ثم

ضع في الكأس قضيبين أحدهما من الماغنيسيوم ،

والآخر من النحاس (لا معين) ، ثم وصل القضيبين

بسلك عبر اللمبة . سوف يحدث تفاعل بسرعة ، وتتوهج

شكل (أ) إنتاج تيار كهربي من تفاعل كيميائي .

اللمبة ، دلالة على مرور تيار كهربي في الدائرة .

يعرف الترتيب من فلزين مختلفين في الكتروليت ، كما هو موضح أعلاه بالمزدوج

الجلفاني (galvanic couple) ، وعندما يعطى النظام ككل تياراً كهربياً فإنه يكون خلية كيميائية (chemical cell) .

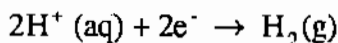
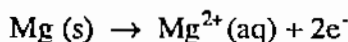
ولكى تقوم الخلية بالعمل بفعالية ، يجب أن يكون بين الفلزين مسافة كبيرة في السلسلة الكهروكيميائية ، مثل النحاس ، والمغنيسيوم .

وإذا وضع قضيبا الفلزين في الالكتروليت (مثل حمض الكبريتيك) ، وكان الفلزان نقيين ، سوف لا يحدث شيء يمكن إدراكه ، خلاف نوبان المغنيسيوم ، مادام الفلزين غير متصلين ببعضهما .

أما إذا إتصل الفلزان ببعضهما عبر موصل كهربى مثل سلك فلزى (ولكنه غير متصل بالالكتروليت) ، فإن التيار يسرى في السلك من النحاس (+) إلى المغنيسيوم (-) ، وأن المغنيسيوم ينوب في الالكتروليت ، ويظهر الهيدروجين على هيئة فقائيع على النحاس ، ويصبح المغنيسيوم هو الكاثود ، والنحاس هو الأنود في هذه الخلية الجلفانية .

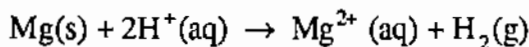
ولشرح هذه النتيجة ، فإن المغنيسيوم ، وهو أكثر الفلزين ميلا نحو الكهربية الموجبة ، يتأين نتيجة لفقد الكترونات ، ثم تمر الالكترولونات من المغنيسيوم إلى النحاس عبر السلك . وهذا يكافئ السريان الاصطلاحي للتيار في الإتجاه المضاد .

وعند سطح فلز النحاس ، فإن الالكترولونات تختزل أيونات الهيدروجين من الالكتروليت .



ونظريا ، فإنه يمكن للتيار أن يستمر في السريان مادامت المواد موجودة باستمرار ، وعمليا فإن فقائيع الهيدروجين تلتصق بالنحاس ، وتقلل كثيرا من سطح تلامسه مع الالكتروليت وبالتالي تستقطب الخلية .

وتعتبر الخلية من هذا الشكل جهازا لتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية . وكما توضح المعادلات أعلاه ، فإن العملية الكلية في الخلية ترادف التغير .



ويحدث ذلك عندما ينوب المغنيسيوم في حمض الكبريتيك المخفف ، ومن الطبيعي تصبح الطاقة الكيميائية متاحة من هذا التغير على هيئة حرارة ، في هذه الخلية ، ويتحول جزء كبير من الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية ، نظراً لأن الإلكترولونات تسرى من المغنيسيوم إلى

النحاس عبر السلك الموصل .

خلية لاكلانشيه LeClanché Cell

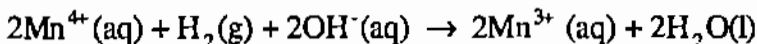
تعتبر هذه الخلية صورة عملية لخلية أولية (primary cell) لانتاج تيار كهربي ، أي أنها تعمل عن طريق إستهلاك المواد الكيميائية التي تستعملها ، ولا يمكن إعادة شحنها . والأنود فيها عبارة عن قضيب أو شريحة من الخارصين والكاثود عبارة عن قضيب من الكربون ، أما الالكتروليت المغموسه فيه هذه الأقطاب فهو عياره عن محلول كلوريد أمونيوم . وعندما تكون الخلية قائمة بالعمل ، فإن الخارصين يتأين عن طريق فقد الكترونات ، ثم تنوب أيونات الخارصين في الالكتروليت ، ثم تمر الالكترولونات عبر الدائرة الخارجية ، حيث تقوم بشغل مقيد (مثل إنارة مصباح كهربي ، أو ترن جرسا) ثم تمتص عند الكاثود . وهذا يسبب إزالة شحنة أيون الأمونيوم من الالكتروليت ، مع تكوين الأمونيا (في المحلول) والهيدروجين .

عند الأنود

عند الكاثود



ويفمس الكاثود في وعاء مسامي يحتوي ثنائي أكسيد منجنيز ، لكي يؤكسد الهيدروجين ، وإلا سوف تلتصق فقائيع الهيدروجين بالكاثود ، وتؤدي إلى إستقطاب الخلية .



وفي ما يعرف بخلية لاكلانشيه الجافه ، يكون الالكتروليت جيلائيني لكي يمنع انطلاق الهيدروجين . وعادة ما يكون الأنود عبارة عن صفيحة رقيقة من الخارصين ، التي تعمل أيضا كوعاء للخلية . وهذه الخلية سوف تعطى تياراً صغيراً باستمرار دون حدوث إستقطاب خطير . ويمكن الحصول على تيارات أكبر بكثير في فترات متقطعه ، بحيث يسمح للخلية على مدى فترات لكي تسترجع من عملية الاستقطاب .

المركم الرصاصي Lead accumulator

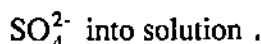
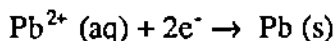
المركم الرصاصي عبارة عن خلية ثانوية ، أي يجب شحنها عن طريق إمرار تيار في إتجاه واحد عبرها . وبعد ذلك سوف تفقد شحنتها (تفرغ) عندما تعطى تياراً في إتجاه واحد للإستعمال عند الحاجة إليه ، مثلاً في النظام الكهربي في السيارة . ويمكن إعادة هذه

العمليات من الشحن ، والتفريغ .

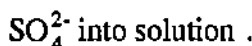
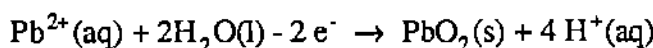
وكل من الكاثود ، والأنود فى المركب الرصاصى عبارة عن شبكة من سبيكه رصاص - أنتيمون . وعند التفريغ ، تكون كل شبكة محتوية على كبريتات الرصاص كماده مائه . والالكترويات عبارة عن حمض كبريتيك مخفف بطريقة مناسبة بالماء .

وتحدث التغيرات التالية اثناء الشحن

عند الأنود



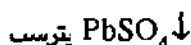
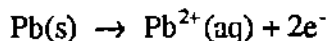
عند الكاثود



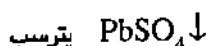
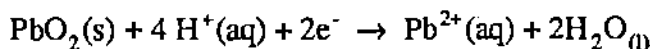
أى أنه عند الشحن سوف تصبح المادة المائه بشبكة الكاثود ، عبارة عن رصاص اسفنجى وشبكة الأنود عبارة عن فوق أكسيد الرصاص . ويؤدى مرور الأيونات فى المحلول (كما هو موضح فى المعادلات أعلاه) بنسبة 2SO_4^{2-} إلى 4H^{+} ، إلى زيادة تركيز الحمض وكثافته . وعند تمام الشحن تكون ق . د . ك (القوة الدافعة الكهربية) أكبر قليلا من ٢ فولت ، وكثافة الحمض = 1.25 جم / سم^٣ ،

وأثناء التفريغ ، فإن الخلية تعطى طاقة كهربية نتيجة لحدوث التفاعلات التالية :

عند الكاثود



عند الأنود



والالكترونات المتاحة من الرصاص ، عند الأنود ، سوف تمر فى الدائرة الخارجية ، حيث تؤدى الشغل الكهربي المطلوب ، ثم تمتص عند الكاثود. ويؤدى امتصاص الأيونات

($4H^+ = 2SO_4^{2-}$) من الالكتروليت إلى نقص تركيز الحمض ، وكثافته . وعندئذ تقل ق.د.ك إلى ٢ فولت بعد أن يبدأ التفريغ، ثم تبقى ثابتة، وحينما يصبح التفريغ تاما تهبط ق.د.ك إلى 1.8 فولت ، وعندئذ تكون إعادة الشحن ضرورية .

قوانين التحليل الكهربى Laws Of Electrolysis

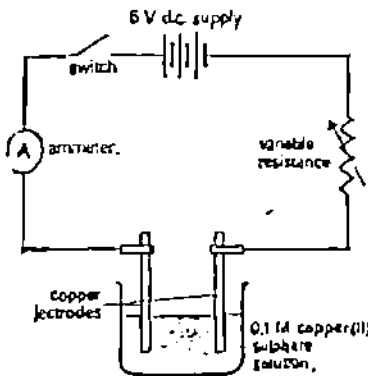
كان فاراداي هو أول من أعلن القوانين التى تعبر عن النتائج الكمية للتحليل الكهربى. وللتعبير عنها بالتعريفات الحديثة فإنها تنص على أن كمية العنصر (معبرا عنها بالمول) التى تتحرر أثناء التحليل الكهربى تعتمد على ما يلى :

- (١) زمن مرور التيار الثابت .
- (٢) قيمة التيار الثابت المار .
- (٣) الشحنة الموجوده على أيون العنصر .

ويمكن دراسة اعتماد كمية المادة المتحررة أثناء التحليل الكهربى على هذه العوامل ، وذلك بواسطة التجارب التالية. ويمكن إدماج العاملين (١) ، (٢) فى نفس التجربة نظراً لأن حاصل ضرب شدة التيار (مقيسا بالأمبير) \times الزمن (مقيسا بالثانية) يعطى مقياسا لكمية الكهربية التى تقدر بوحدات تعرف بالكولوم .

كمية الكهربية (كولوم) = التيار (بالأمبير) \times الزمن (بالثوانى) .

دراسة كمية المادة التى تتحرر بالتحليل الكهربى بتأثير كميات مختلفة من الكهربية .



جهاز دائرة كهربية كالموضحة بالشكل (٩)، املا الكأس إلى ثلثيه بمحلول (0.1M) من كبريتات النحاس. خذ صفيحة رقيقة من النحاس جافة نظيفة (تقريبا ٥ سم \times ٢ سم) وزنها. وتلك القطعة سوف تكون الكاثود فى الدائرة، ولذلك يجب توصيلها بالقطب السالب المصدر تيار فى اتجاه واحد .

شكل (٩) تعيين كمية النحاس المترسبة على

المهبط بتأثير كميات مختلفة من الكهربية .

يوضع قطب آخر مماثل من النحاس في محلول كبريتات النحاس ، وصل كل من الإلكترودين بهذه الدائرة . وفي نفس الوقت أبدأ تشغيل ساعة إيقاف ، وأكمل الدائرة باستعمال مفتاح ، واضبط المقاومة المتغيره بسرعة للحصول على تيار ثابت شدته ٠,٢ أمبير تقريبا . ويمكن أن يكون من الضروري تعديل المقاومة المتغيره من أن لآخر لضبط التيار عند القيمة الثابتة له . وبعد حوالي 15 دقيقة إفصل الدائرة ، وأنزع كاثود النحاس ، اغسله بعناية بالماء المقطر ، ثم بالإيثانول ، وأخيرا في البرويان (أو الاسيتون) . وعندما يصبح جافا تماما ، زن الكاثود ، واحسب الزيادة في وزن الإلكترود . والزيادة في الوزن عباره عن كتلة النحاس الذي ترسب في الزمن الذي مر فيه التيار .

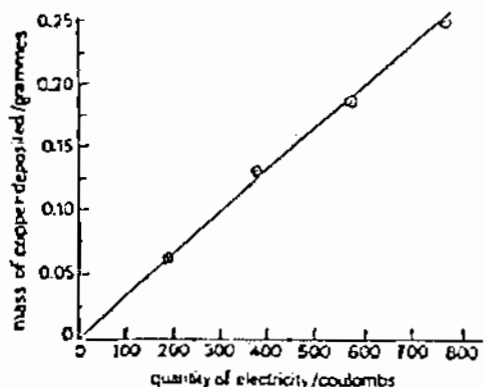
أعد وضع الكاثود في الكأس ، وابدأ غلق الدائرة ، مع تشغيل ساعة الإيقاف . وبعد 15 دقيقة أخرى اقطع التيار ، واحسب الزيادة في كتلة كاثود النحاس . كرر نفس التجربة لمدة نصف ساعة أخرى ... وهكذا (مرتين اضافيتين) .

ويمكن دراسة العلاقة بين كمية النحاس المترسبة ، وكمية الكهربية المارة ، وذلك بالإستعانة بالعمودين الأخيرين في الجدول التالي . كما يمكن توضيح العلاقة بيانيا كما هو مبين بالشكل (١٠) .

العلاقة بين كمية النحاس المترسبه ، وكمية الكهربية المارة.

شدة التيار بالامبير.	الزمن بالثانية.	كمية الكهربية بالكولوم .	كتلة النحاس المترسب .
٠,٢١	$900 = 60 \times 15$	$189 = 0,21 \times 900$	٠,٠٦٣
٠,٢١	$1800 = 60 \times 30$	$378 = 0,21 \times 1800$	٠,١٢٩
٠,٢١	$2700 = 60 \times 45$	$567 = 0,21 \times 2700$	٠,١٨٧
٠,٢١	$3600 = 60 \times 60$	$756 = 0,21 \times 3600$	٠,٢٥٠

يتضح من الرسم البياني (شكل ١٠) والذي هو عبارة عن خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ، أن كتلة النحاس المترسبة تتناسب طرديا مع كمية الكهربية المارة ، وهذا في الواقع ما أعلنه فاراداي في قانونه الأول .



القانون الأول للتحليل الكهربى لفاراداي

ينص على أن كتلة المادة التى تتحرر على (أو تنوب من) سطح الكترود أثناء التحليل الكهربى، تتناسب طرديا مع كمية الكهربى التى تمر خلال الالكتروليت .

ويمكن أيضا دراسة العامل الثالث ، والذي يؤثر على كمية المادة التى تتحرر أثناء التحليل الكهربى ، وذلك بطريقة عملية .

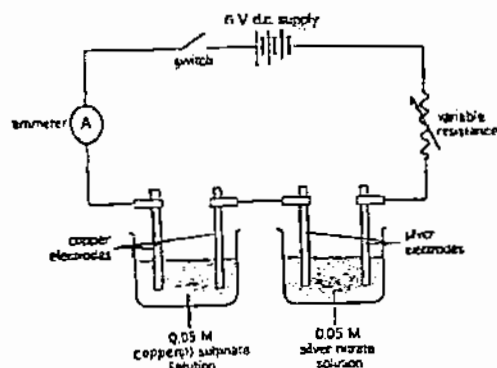
شكل (١٠) العلاقة بين كمية الكهربى، وكتلة

النحاس المترسب على الكاثود .

وحيث أن ما يهمنا هنا ، هو تأثير الشحنة الموجودة على الأيونات الذائبة فى المحلول ، فإنه يجب أن تكون كمية الكهربى ثابتة ، مع تغير أنواع الأيونات فى المحلول . ويمكن التوصل إلى ذلك ، بإمرار نفس الكمية من الكهربى عبر خليتين ، فى أحدهما أيونات تختلف فى الشحنة عن الأخرى . ويتضح ذلك من التجربه التاليه :

المقارنة بين كميات المواد المختلفة التى تتحرر بنفس الكمية من الكهربى

جهاز دائرة كما بالشكل (١١) ، تحتوى على فلتامتر نحاسى ، وقلتامتر فضى (والفلتامتر



عبارة عن وعاء يحتوى قطبين مغموسين فى وعاء به محلول ، للأيونات التى سوف يمر التيار خلالها) . وفى بادئ الأمر ، يجب أن يكون كاثودى النحاس ، والفضة جافين ، نظيفين . وبعد وزنهما ، يوضع كل منهما فى الفلتامتر الخاص

به ، ثم يمرر تيار شدته حوالى 0.5 أمبير

شكل (١١) المقارنة بين كميات المواد المختلفة التى تتحرر بنفس الكمية من الكهربى .

لمدة 20 - 30 دقيقة ثم أخرج الكاثودين ،

اغسلهما وجففهما ، وأعد وزن كل منهما .

قارن بين كتلتى النحاس ، والفضة المترسبتين . مع الحرص عند إخراج كاثود الفضة من المحلول ، نظراً لأن الفلز لا يلتصق عادة بشده إلى الكاثود .

النتائج

شدة التيار المار = 0.45 أمبير .

زمن مرور التيار = 25 دقيقة .

كتلة النحاس المترسب = 0.221 جم .

كتلة الفضة المترسبة = 0.755 جم .

نرى من التجربة أن كتلتى النحاس ، والفضة المترسبتين تختلفان . وبحساب عدد المولات من الذرات المتكونه من كل عنصر نجد أن

$$\text{كمية النحاس المترسبة} = \frac{0.221}{63.5} \text{ مول} = 0.0035 \text{ مول}$$

$$\text{كمية الفضة المترسبة} = \frac{0.755}{107.8} \text{ مول} = 0.0070 \text{ مول}$$

وبذلك ، فإنه يمكن أن نرى أن عدد ذرات الفضة المترسبة ، ضعف ذرات النحاس . ويتأتى ذلك لأن العامل الثالث الموضح أعلاه يؤكد ضرورة أخذ الشحنة الموجودة على أيون العنصر المدروس بعين الاعتبار .

وحيث أن العملية التى تحدث عند الكاثود هى عبارة عن إضافة الكترونات إلى



فإنه يمكن أن نرى أن كمية الكهربية اللازمة لتحرير واحد مول من X سوف تعتمد على الشحنة n^{+} على الأيون . وفى حالة النحاس ، والفضة ، نجد أن الشحنة على أيون النحاس (Cu^{2+}) ضعف تلك الموجوده على أيون الفضة (Ag^{+}) . وبذلك فإنه يلزم كمية من الكهربية لتحرير مول من النحاس ضعف تلك الكمية اللازمة لتحرير واحد مول من الفضة . أو بعبارة أخرى فإنه بإمرار كمية معينة من الكهربية لترسيب عدد من المولات من النحاس ، فإنه يلزم نصف هذه الكمية لنصف ذلك العدد من مولات الفضة .

ويمكن تلخيص هذه العلاقة الهامة فى قانون فاراداي الثانى الذى يصف العلاقة بين

كمية العنصر المترسب ، والشحنة الموجودة على أيونات ذلك العنصر .

قانون فاراداي الثاني للتحليل الكهربى ،

ينص على أنه عند إمرار نفس الكمية من الكهربية خلال محاليل الكتروليتات مختلفة

فإن الأعداد النسبية من مولات العناصر المترسبه ، تتناسب عكسياً مع شحنة الأيون .

وأقل كمية من الكهربية التى تلزم لتحرير واحد مول من عنصر تساوى 96500 كولوم . وينطبق

ذلك بوضوح على عنصر أيوناته أحادية الشحنة الموجبة . وقد أطلق على هذه الكمية من

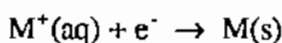
الكهربية اسم خاص يعرف بالفاراداي Faraday ، على شرف العالم الذى أجرى عدداً كبيراً

من التجارب فى دراسة التحليل الكهربى .

وبذلك فإن واحد فاراداي سوف يحرر واحد مول من أيونات الهيدروجين ، أو واحد

مول من أيونات الصوديوم ، أو واحد مول من أيونات البوتاسيوم ، وبصفة عامة فإن المعادلة

التالية :



تعبر عن تفاعل الكاثود بالنسبة لفلز M أحادى التكافؤ . ويتبع ذلك أنه لكل مول يتحرر من

أيونات أحادية الشحنة الموجبة ، يلزم شحنة موجودة على واحد مول من الإلكترونات .

"واحد فاراداي يساوى واحد مول من الإلكترونات" .

تقدير الكتل الذرية النسبية .

يمكن باستخدام نتائج التجربة السابقة ، تقدير الأوزان الذرية النسبية للنحاس والفضة

كما يلى :

كمية الكهربية التى تمر عندما يسرى تيار شدة ٠,٤٥ أمبير لمدة ٢٥ دقيقة (٢٥ × ٦٠

ثانية)

$$= ٠,٤٥ \times ٢٥ \times ٦٠ \text{ كولوم}$$

$$= ٦٧٥ \text{ كولوم}$$

وبالنسبة للفضة

$$٦٧٥ \text{ كولوم تحدد } ٠,٧٥٥ \text{ جم فضة}$$

$$٩٦٠ \text{ كولوم تحدد } \frac{٠,٧٥٥ \times ٩٦٠}{٦٧٥} \text{ جم فضة}$$

$$= 108.0 \text{ جم فضة}$$

وحيث أن الفضة تكون أيونات أحادية الشحنة الموجبة (Ag^+) ، فإن واحد مول من الإلكترونات (واحد فاراداي) سوف يحرر الكتلة الذرية النسبية (١ مول) من ذرات . وبذلك فإن الكتلة الذرية للفضة = ١٠٨ .

وبالنسبة للنحاس

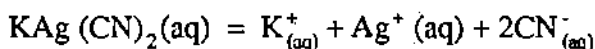
$$\begin{array}{l} 675 \text{ كولوم يحرر} \\ 96500 \text{ كولوم يحرر} \\ 0.221 \text{ جم من النحاس} \\ \frac{96500 \times 0.221}{675} \text{ جم من النحاس} \\ = 31.6 \text{ جم من النحاس} \end{array}$$

وحيث أن النحاس يكون أيونات ثنائية الشحنة (Cu^{2+}) ، فإن واحد مول من الإلكترونات سوف يحرر نصف الكتلة الذرية النسبية من ذرات . وبذلك فإن الكتلة الذرية التسييه من النحاس = $31.6 \times 2 = 63.2$.

الطلاء بالكهربية Electroplating

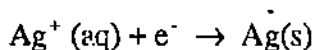
الطلاء بالكهربية هو الترسيب الكهربي لفلز على آخر لغرض تأمين شكل محسن أو مقاومة أعلى للتآكل .

وفي حالة الطلاء بالفضة ، يحضر الشكل المطلوبه طلاؤه ، والمصنع من أي سبيكة ما ، وتوصل في الدائرة الكهربية ، بحيث تكون هي الكاثود في حمام الطلاء الذي يحتوى على محلول أرجينتوسيانيد البوتاسيوم (أو الصوديوم) $KAg(CN)_2$. وهذا المحلول يحتوى على بعض أيونات الفضة Ag^+ .



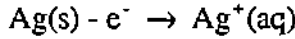
ويكون الأنود من الفضة النقية ، وعندما يمر تيار في اتجاه واحد ، تحدث التفاعلات التالية :

عند الكاثود



يترسب فضة .

عند الأنود

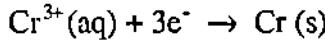


تنوب فضة

وعند الظروف الملائمة تكون طبقة الفضة التي ترسب على الشكل المطلوب طلاقه ، جيدة الإلتصاق ، جامده ، ويمكن تلميعها .

الطلاء بالكروم Chromium Plating

يستخدم على نطاق واسع لتحسين شكل قطع الصلب، وإحتمالها من الصدأ . ويطلق الصلب أولاً عادة بالنيكل أو النحاس ، لأن الكروم لا يلتصق جيداً على سطح الصلب . ويوصل الشكل المراد طلاقه على هيئة كاثود في حمام الطلاء الذي يحتوى على مركبات الكروم (مثل كبريتات أو أكسيد) فى حمض الكبريتيك والماء . ويكون الأنود من الرصاص . وعند إمرار تيار موحد الإتجاه ، فإن الكروم يترسب على الشكل المراد طلاقه (الكاثود) على هيئة حالة صلبة ملتصقة به .



وهذه الطبقة تقاوم الصدأ ، وتعطى منظراً فضياً لامعاً .

التوصيل الإلكتروليتى Electrolytic Conductance

إن محاليل الإلكتروليتات ، مثلها مثل الموصلات الفلزية ، تطيع قانون أوم (Ohm's Law) . أى أنه يمكن تعيين شدة التيار (بالأمبير) ، الذى يمر خلال محلول

$$I = \frac{v}{R}$$

إلكتروليت معين ، من العلاقة

حيث I - شدة التيار بالأمبير ، v - فرق الجهد بالفولت ، R - المقاومة بالأوم .

وتتناسب مقاومة إلكتروليت (R) تناسباً طردياً مع طول عمود السائل الذى يسرى فيه التيار (l) ، أى المسافة بين القطبين ، وتناسباً عكسياً مع مساحة مقطعة (A) ، وبذلك ، فإن

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (1)$$

حيث ρ - ثابت التناسب ، ويعرف بالمقاومة النوعية

(Specific resistance , or resistivity)

ومقدارها ثابت لحلول مائي ، لالكتروليت معين ، ذي تركيز ثابت ، عند درجة حرارة محددة . وبوحدات SI الأساسية ، فإن المقاومة النوعية لها وحدات أوم متر (Ωm) . وإذا كانت $l = 1cm$ ، $A = 1cm^2$ ، فإن $\rho = R$ ، وحينئذ ، فإن المقاومة النوعية لحلول هي مقاومة محلول محصور بين قطبين ، يبعدان عن بعضهما مسافة قدرها $1cm$ ، ومساحة مقطع كل قطب $1cm^2$.

ويعرف مقلوب المقاومة ، بالتوصيل الكهربي L أي أن $L = \frac{1}{R}$ ، ووحداتها أوم⁻¹ (mho , or ohm⁻¹) .

وقد وجد عمليا أن الأكثر ملاءمة هو استعمال مقلوب المقاومة النوعية ، وذلك لتمييز السلوك الكهربي لالكتروليت وهي تعرف بدرجة التوصيل النوعية (specific conductivity) أو التوصيلة الالكتروليقية (electrolytic conductivity) ، أو ببساطة التوصيلية conductivity ، ويرمز لها بالرمز k ، حيث

$$k = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

وهي عبارة عن توصيل محلول الكتروليتي ، محصور بين قطبين مساحة مقطع كل منهما $1cm^2$ ، ويبعدان عن بعضهما مسافة قدرها $1cm$. ووحدات SI الأساسية للتوصيلة الكهربية لالكتروليت (أو التوصيل النوعي) هي أوم⁻¹ متر⁻¹ $(\Omega^{-1} m^{-1})$ ، بالرغم من أنه لازال من الشائع ، التعبير عن هذه الكمية باستخدام السنتيمتر كوحدة للطول . والعلاقة بين هاتين الوحدتين هي $100 \Omega^{-1} m^{-1} = 1 \Omega^{-1} cm^{-1}$.

درجة التوصيل المكافئة ، ودرجة التوصيل المولارية

Equivalent , and molar conductance.

عند التعامل مع محاليل الكتروليتات ، فاننا نعرف كمية تعرف بالتوصيلية المكافئة (٨) . وهي تعبر عن قوة التوصيل لجميع الأيونات ، الناتجة من واحد مكافئ جرامى (gram equivalent) من الكتروليت في المحلول .

ويمكن تعريف التوصيلية المكافئة لالكتروليت بأنها عبارة عن توصيلية حجم من المحلول ، يحتوى على واحد جرام مكافىء من المادة المذابة ، حيث يوضع المحلول بين قطبين متوازيين ، يبعدان عن بعضهما مسافة قدرها 1 cm ، ويكون القطبان كبيرين لدرجة كافية ، تسمح لهما باحتواء المحلول كله بينهما .

فإذا كانت $V \text{ cm}^3$ هو حجم المحلول الذى يحتوى على واحد جرام مكافىء من الكتروليت ، K - درجة التوصيل النوعية أو التوصيلة للمحلول . فان درجة التوصيل المكافئة (Λ_{eq} , lambda) تتحدد من العلاقة التالية

$$\Lambda_{\text{eq}} = kV \quad (3)$$

وإذا كانت C هي تركيز المحلول بالجرام مكافىء فى اللتر ، V هي حجم المحلول الذى يحتوى واحد جرام مكافىء ، فإن $V = \frac{1000}{C}$ ، وحينئذ ، تصبح المعادلة (3) كما يلى

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{1000k}{C} \quad (4)$$

وحدات درجة التوصيل المكافئة Λ_{eq} هي

$$\text{حيث أن } \Lambda_{\text{eq}} = kV \quad , \quad k = \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad , \quad \text{فإن}$$

$$\Lambda_{\text{eq}} = \left(\frac{1}{A} \right) \frac{1}{R} \cdot V$$

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{(\text{cm}) \times 1 \times (\text{cm})^3}{(\text{cm})^2 \times \text{ohm} \times \text{equiv}} = \text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

أى أن وحدات درجة التوصيل المكافئة هي

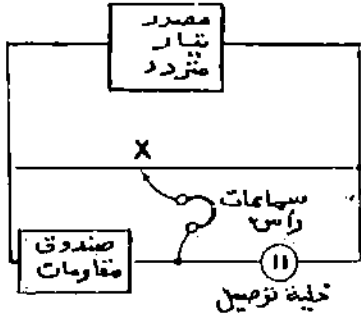
$$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1} \quad \text{أو} \quad \text{م}^{-1} \cdot \text{م}^2 \cdot \text{مكافىء}^{-1}$$

قياس درجة التوصيل النوعية (التوصيلية الإلكتروليتية) لالكتروليت

Measurement of electrolytic conductivity

استخدم فى الدراسات الأولى لهذا النوع من القياسات ، تيار موحد الاتجاه . ولكن سرعان ما لوحظ أنه قد نشأت تعقيدات . فمثلا يمكن أن يؤدي التحليل الكهربى الى إزالة أيونات من المحلول ، وبالتالي إلى زيادة فى المقاومة . وعلاوة على ذلك ، فإنه غالبا ما ينتج

عن تحرير غازات عند الاقطاب (أهمها الهيدروجين والاكسجين) زيادة في مقاومة المحلول ، خصوصا في المنطقة المجاورة للأقطاب .



وقد اختلفت هذه التعقيدات ، عندما

استخدم تيار متردد . وحاليا تستخدم ترددات a.c

فى المدى (4000 - 1000 hertz) ، بحيث أن

لمعدل السريع الذى تغير به الأقطاب من قطبيتها ،

يحقق إمكانية الوصول الى ظروف الاتزان ، دون أن

يحدث تحليل كهربى .

شكل (١٢) دائرة القنطرة لقياس درجة

التوصيل النوعية (التوصيلية الالكترويائية) ..

ويوضح الشكل (١٢) دائرة نموذجية لقنطرة، تستخدم لتحديد درجة التوصيل النوعية

لمحلول الكتروليتى . إذ يوضع حجم معلوم من السائل ، الذى يجرى دراسته فى خليه

التوصيل (سوف يرد شرحها فيما بعد) . والتي توضع بعد ذلك فى ترموستات (عادة عند

298K) . ثم يحرك منزلق التلامس على طول سلك مترى (AB) ، حتى يستدل على أدنى

ضوضاء بواسطة سماعات الرأس .

وإذا كانت (R_{cell}) هى مقاومة المحلول ، (R_{box}) هى المقاومة المختارة فى صندوق

المقاومات ، (x) هى نقطة الاتزان ، فإن

$$\frac{R_{cell}}{R_{box}} = \frac{BY}{AX} ; \quad R_{cell} = \frac{R_{box} \cdot BX}{AX}$$

ويتم عملياً ، اختيار قيمة (R_{box}) بحيث تسمح بحدوث نقطة الاتزان قرب نقطة الوسط

على السلك المترى ، حيث تصبح الاخطاء فى النسبة (Bx / Ax) أقل ما يمكن . ولتنقية

الصوت ، والحصول على نتائج دقيقة ، يوصل مكثف متغير السعة على التوازي مع صندوق

المقاومات . ويضبط ذلك المكثف لتقليل تأثير سعة خلية التوصيل الى نهاية صفرى ، والتغلب

على حث الجهاز ، مما يؤدي الى الحصول على أدق نقطة تعطى صوتا خافتا جدا ، أو

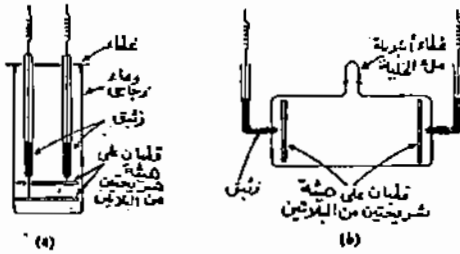
عندما لا تعطى صوتا على الإطلاق .

وتتكون خلية التوصيل نفسها من وعاء من زجاج البيريكس مثبت فيه قرصان من

البلاتين يعملان كقطبين ، وهما على مسافة ثابتة من بعضهما . وقبل الاستعمال يطلى

القطبان بالكهرية بطبقة من البلاتين الاسود المجزأ تجزيئا دقيقا ، مما يزيد من مساحة القطبين ، ولاتقليل من الاستقطاب .

ويوضح الشكل (١٣ - a ، b) نوعين من الخلايا اللتين يمكن استعمالهما ، اعتماداً على ما إذا كان المحلول تحت الإختبار ذا توصيلية الكتروليتية منخفضة أو عالية .



شكل (١٣) نوعان من خلايا التوصيل

(a) لمحلول منخفض التوصيلية الكتروليتية

(b) لمحلول له توصيلية الكتروليتية عالية .

وتتطلب قياسات التوصيل الكهرسي الدقيقة ، استعمال ماء نقي جداً ، لتحضير المحاليل الكتروليتية . والماء لمقطر تقطيراً عادياً ، أو الماء الخالي من الأيونات ، يمتص ثانياً اكسيد الكربون من الجو ، الذي يتفاعل مع الماء ، وينتج عن ذلك أيونات قليلة . ويجب ازالة تلك الأيونات ،

وذلك بإمرار الماء ، قبل إستعماله خلال أعمدة للتبادل الأيوني . كما يجب أن يعرض زجاج خلية التوصيل للبخار قبل الإستعمال ، وأن يكون مصنعا من زجاج معروف بأنه عديم الذوبان (insoluble glass) والأفضل أن يصنع من السيليكا المنصهرة (fused silica) . وبعد اتمام القياس بالطريقة الموضحة أعلاه ، فإنه يمكن تحويل مقاومة المحلول ، الى توصيلية كهرية ، وذلك بتطبيق المعادلتين (1) ، (2) حيث :

$$k = \frac{1}{R_{\text{cell}}} \times \frac{l}{A} \quad (5)$$

ولكى يمكن حساب قيمة $\frac{l}{A}$ (والتي تعرف بثابت الخلية c ،

حيث $c = \frac{\text{المسافة بين القطبين}}{\text{مساحة كل قطب}}$) فإنه يلزم معرفة مساحة سطح كل قطب ،

والمسافة بين القطبين ، وهى قياسات يصعب الحصول عليها بدقة كبيرة . ولذاك تعين قيمة ثابت كل خلية . ويجرى ذلك بقياس توصيل محلول L معلوم توصيله النوعى (k) فى الخلية المراد استخدامها (ويستخدم لهذا الغرض محلول 0.1M من كلوريد البوتاسيوم ، مذاب فى

ماء توصيل ، عند 298K) . ويعين ثابت الخلية من العلاقة $L \times k = c$ ، ثم يعين توصيل المحلول الآخر L' في نفس الخلية

$$L' \times c = k' \quad \text{والتوصيل النوعي للمحلول الآخر}$$

ويستخدم في قياسات التوصيل ، نوع خاص من الماء ، يعرف بماء التوصيل . وهو ماء نقي جدا خالي من أى مادة مذابة ودرجة توصيله $= 1.0 \times 10^{-6} \text{ أوم}^{-1} \text{ سم}^{-1}$.

مثال (١) وجد أن مقاومة محلول 0.1M من KCl هي 29.0Ω . وإذا كانت درجة التوصيل النوعي لهذا المحلول هي $1.29 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ($1.29 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) احسب ثابت الخلية . وباستخدام نفس الخلية ، وجد أن مقاومة محلول 0.1M من نترات الفضة تساوى 34.9Ω . احسب درجة التوصيل النوعي لهذا المحلول .

$$I/A = R_{\text{cell}} \cdot k \quad \text{(ج) تتحدد قيمة ثابت الخلية (I/A) من العلاقة}$$

$$I/A = 29.0 \times 1.29 = 37.4 \quad \text{وبالتعويض في هذه المعادلة ينتج أن}$$

$$37.4 \text{ m}^{-1} \quad \text{(أو } 3.74 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{)} \quad \text{فإن ثابت الخلية هو}$$

$$k = \frac{37.4}{34.9} = 1.07 \quad \text{وبالنسبة لمحلول نترات الفضة 0.1M ، يكون لدينا}$$

أى أن التوصيل النوعي لمحلول 0.1M من نترات الفضة هي

$$1.07 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad \text{(أو } 1.07 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{)}$$

مثال (٢) مقاومة خلية تحتوي بالضغط KCl . 0.1g equiv في 1000ml من الماء عند 25°C هي 3468.9 ohm . والتوصيل النوعي لهذا المحلول هو $0.012856 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، عند 25°C .

وإذا كانت مقاومة محلول لمادة أخرى 0.1N بالضغط ، في نفس الخلية هي 4573.5 ohms . احسب التوصيل المكافئ لهذا الالكتروليت عند التركيز المعطى (علما بأن توصيل الماء ضعيف جدا لدرجة يمكن إهماله) .

$$\text{(ج) بالنسبة لمحلول KCl ، } R = 3468.9 \text{ ohms (المقاومة)}$$

$$\text{والتوصيل النوعي } k = 0.012856 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ ، وبذلك ، فإن ثابت الخلية يساوى}$$

$$c = k \cdot R = 0.012856 \times 346.9 = 44.597 \text{ cm}^{-1}$$

وبالتالى ، فإن التوصيل النوعى للالكتروليت الأخر k' ، يساوى

$$k' = \frac{c}{R} = \frac{44.597}{4573.4} = 0.009751 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

ويحدد التوصيل المكافئ من العلاقة

$$\Lambda_{\text{equiv}} = 1000 k' / C$$

وحيث أن المحلول 0.1N بالضبط ، فإن $C = 0.1000 \text{ equiv} / I$ ، وبالتالي ، فإن

$$\Lambda_{\text{equiv}} = \frac{1000 \times 0.009751}{0.1000} = 97.51 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$$

تغير التوصيل النوعى بتغير درجة الحرارة ، والتركيز

Variation of conductivity with temperature and concentration.

يزداد التوصيل النوعى لمحلول الكتروليتى بزيادة درجة الحرارة ، فمثلا بالنسبة لمحلول 0.1M من كلوريد البوتاسيوم عند درجتى حرارة 291 K ، 298K تكون قيمتا التوصيل النوعى هما $1.12 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، $1.29 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ على الترتيب . وسوف لا تناقش تأثيرات درجة الحرارة ، ولكننا يجب أن نؤكد على أن القياسات يجب أن تجرى عند درجة حرارة ثابتة ، والتي سبق أن أشرنا إليها وهى عادة 298K . ويعتمد التوصيل النوعى للالكتروليت معين عند درجة حرارة ثابتة على ما يلى .

(أ) عدد الأيونات الموجودة فى وحدة الحجم من المحلول .

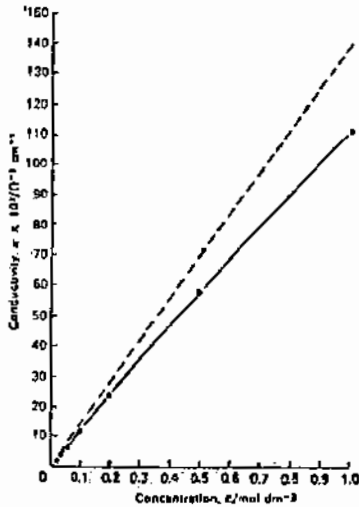
(ب) السرعة التى بها تتذبذب الأيونات فى خطاها تحت تأثير الجهد المتردد المؤثر .

ويوضح الجدول التالى بعض قيم التوصيل النوعى لمحاليل مائية من كلوريد البوتاسيوم (الكتروليت قوى) ، وحمض الاسيتيك (الكتروليت ضعيف) عند تركيزات مختلفة ، ودرجة حرارة 298K .

ويوضح الخط المتصل فى الشكل (١٤) التغير الفعلى فى التوصيل النوعى بتغير التركيز ، بينما يوضح الخط المتقطع ، ماذا يمكن أن يحدث إذا كان التوصيل النوعى يعتمد فقط على اعداد الأيونات فى وحدة الحجم من المحلول . ونرى أن الانفراج بين الخطين ، يزداد كلما ازداد تركيز المحلول . ويعتبر ذلك السلوك العام نموذجاً بالنسبة للالكتروليات القوية .

وفى الحقيقة فإن المحاليل المركزة للالكتروليات شديدة النوبان غالباً ما يزداد توصيلها

النوعى بزيادة التركيز ، حتى نصل إلى نهاية عظمى ، ثم تتناقص بعد ذلك ، بتوالى زيادة تركيز المحلول .
ومثال ذلك محاليل كلوريد البوتاسيوم .



والآن يظهر سؤال ، ما هو السبب فى أن محاليل الالكتروليتات القوية ، وبصفة خاصة الأعلى تركيزا ، يكون لها توصيل نوعى أقل مما هو متوقع بصفة معقولة على أساس التركيز الأيونى ؟

وتتلخص الإجابة فى حقيقة أن المسافات بين الأيونات تصبح أقل كلما إزداد التركيز ، وينتج عن ذلك ، حدوث تجاذب أكثر ، فأكثر بين الأيونات الموجبة ، والأيونات السالبة ، وبالتالي نقص فى السرعات الأيونية . وتعرف هذه الظاهرة بالتداخل الأيونى (ionic interference)

ومن المعقول أن نأخذ بعين الاعتبار أن توزيع

لايونات فى محلول الكتروليت قوى لا يكون عشوائيا

تماما . إذ أنه من المتوقع بالنسبة لأيون معين أن يفضل شكل (١٤) تغير التوصيل النوعى يكون محاطا فى أركانه الأربع الملاصقة له بعدد من محاليل كلوريد البوتاسيوم عند 298 K . الأيونات المخالفة فى الشحنة أكثر من تلك التى تحمل الشحنة المشابهة (وهذا هو الملاحظ فى الحالة القصوى فى التركيب المتماثل للصلب الأيونى) . ويظهر ذلك فى الشكل (١٥ - a) الذى يوضح غلafa أيونيا متماثلا يحيط بأيون موجب وحيد ، وعندما يؤثر مجال كهبرى ، فإن الأيونات ذات الشحنات المتضادة سوف تهاجر فى اتجاهين متضادين ، ويصبح الغلاف الأيونى غير متماثل (asymmetric) . ويعزى السبب فى عدم التماثل هذا إلى حقيقة أنه يلزم زمن محدود (متناه) لتهيئة غلاف أيونى حول الأيون المتحرك ، الذى ينمو باستمرار أمامه ، ويتلاشى من خلفه . والنتيجة المباشرة لعدم التماثل هذا والموضح بالشكل (١٥ - b) هى أنه توجد محصلة تجاذب على الأيون موضع الدراسة ، بحيث يميل إلى إزاحته للخلف مرة ثانية نحو مكانة المركزى ، وبالتالي إعاقه حركته .

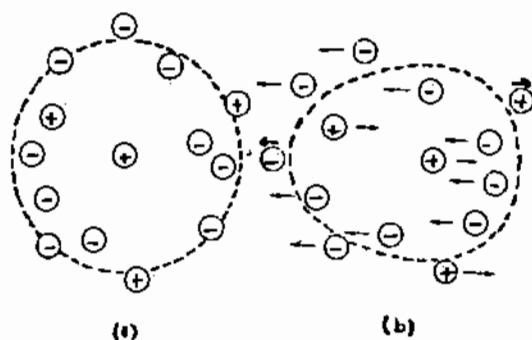
$k \times 10^3 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	التوصيل النوعي	التركيز C/mol. l ⁻¹
CH ₃ COOH	KCl	
0.0339	0.0739	0.0005
0.0492	0.147	0.001
0.115	0.718	0.005
0.163	1.41	0.01
0.232	2.77	0.02
0.370	6.67	0.05
--	12.9	0.10
--	24.8	0.20
--	58.6	0.50
--	112	1.00

ونرى من هذين المثالين أن التوصيل النوعي يتزايد بزيادة التركيز . ولكن يسلك أحد الألكتروليتين سلوكا مختلفا عن الآخر ، من حيث أن قيمتى التوصيل النوعي تختلفان اختلافا بينا عند تركيز قدره 0.05 mol l⁻¹ ، إلا أنهما يمكن مقارنتهما عند تخفيفهما مائة مرة لتعطي محاليل ذات تركيز 0.0005 mol l⁻¹ .

(أ) تغير التوصيل النوعي بتغير التركيز بالنسبة لالكتروليت قوى

من المستحيل تعيين مواقع جميع قيم التوصيل النوعي ، والمعطاه في الجدول السابق بالنسبة لمحاليل كلوريد البوتاسيوم، على رسم بياني واحد ، حيث أن المدى بين هذه القيم واسع جدا . ولكن يوضح الشكل (١٤) القيم المحدده على رسم بياني بالنسبة لمحاليل ذات تراكيزات في المدى من 0.01 إلى 1.00 mol / l .

وفي الحالة الصلبة يوجد كلوريد البوتاسيوم على هيئة أيونات ، وبذلك ، فإنه في وحدة الحجم من محلول تركيزه 1.0 mol l⁻¹ ، توجد كمية من الأيونات تعادل مائة مرة مثل تلك الموجودة عند تركيز قدره 0.01 mol l⁻¹ . ولكننا نجد أن التوصيلية الألكتروليتية (النوعية) لمحلول M من كلوريد البوتاسيوم لا تساوى مائة مرة مثل محلول 0.01M منه . وبعبارة أخرى فإنها ليست (1.41 x 10⁻³ x 10⁻²) أو 1.41 x 10⁻¹ Ω⁻¹ cm⁻¹ ، ولكنها تساوى 1.12 x 10⁻¹ Ω⁻¹ cm⁻¹ . وبذلك فإن التوصيلية الألكتروليتية (النوعية) لمحلول أكثر تركيزاً ، تكون أقل من المتوقع على أساس عدد الأيونات في وحدة الحجم من المحلول .



وكلما كان الأيون خفيف الحركة ، كلما كانت حركته أسرع عند وحدة الفرق في الجهد . وبالتالي تكون قدرته على التوصيل اكبر (ومن الجدير بالذكر أن أيونى الهيدروجين ، والهيدروكسيل لهما أعلى قدرة على التوصيل بالنسبة للكاتيونات ، والأنيونات).

شكل (١٥) (a) غلاف أيونى متماثل ، يحيط بأيون موجب ثابت . (b) غلاف أيونى غير متماثل ومستحث بواسطة مجال كهربى .

وتكافؤ أيون الكبريتات ضعف تكافؤ أيون الكلوريد ، ولذلك ، فإنه ينقل كهربية أكثر أيون الكلوريد بالرغم من أنه أثقل منه .

وتعتبر السرعة النسبية لأيون حديدى السيانيد ، رباعى التكافؤ ، عالية ، بالرغم من أنه ثقيل الوزن .

ويؤثر مدى إمامة الأيون على سرعته . وتشتعل الإمامة ليس فقط الماء المرتبط فعلا بكميات محدودة ، بكل أيون ، ولكن أيضا المذيب الذى تميل الأيونات إلى ضمه حولها ، لتكوين الغلاف الأيونى . ومن الجدير بالذكر أن أيون الليثيوم ، يكون غلafa أيونياً كبيراً نسبياً ، لذلك ، فإن أيون الليثيوم بطيء نسبياً ، بالرغم من كتلته البسيطة .

كما تؤدي زيادة درجة حرارة سائل إلى نقص فى لزوجة المحلول ، وبالتالي ، تزداد سرعة الأيونات المذابة . ولذلك فإنه يلزم قياس التوصيل النوعى لمحاليل الإلكتروليتات ، عند درجة حرارة ثابتة .

(ب) تغير التوصيل النوعى لالكتروليت ضعيف بتغير تركيزه .

يوضح الشكل (١٦) العلاقة بين معطيات التوصيل النوعى لمحاليل حمض الاسيتيك ، والتركيز .

ولتفسير شكل المنحنى الناتج ، فإنه لايمكننا بالتأكيد الاستشهاد . بالتداخل الأيونى ، مثل الذى حدث فى المثال السابق ، وذلك نظرا لأن الالكتروليت الضعيف ، ينتج عددا قليلا جدا من الأيونات فى المحلول .

وفى الحقيقة ، فإن تطبيق العلاقة

$$\left(K_a = \frac{\alpha^2}{V} \right)$$
 ، والتي سبق دراستها ، توضح

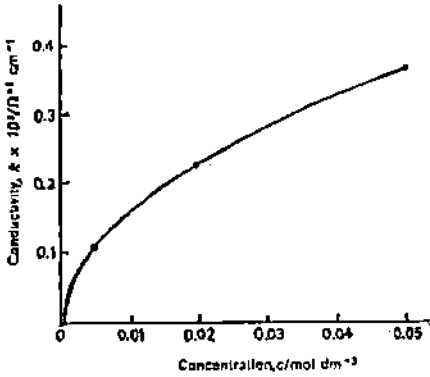
أن درجة تأين محلول 0.01M

من حمض الاسيتيك فى 0.042 ، أو

(4.2%) ، بينما ، عند تطبيق العلاقة الأكثر دقة

$$K_a = \frac{\left(\frac{\alpha}{V} \right) \cdot \left(\frac{\alpha}{V} \right)}{\left(\frac{1 - \alpha}{V} \right)} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V}$$

تعطى



قيمة قدرها 0.125 أو (12.5 %) ، لدرجة تأين شكل (١٦) تغير التوصيل النوعى لمحاليل

محلول 0.001M من حمض الاسيتيك . حمض الاسيتيك عند 298 K .

وبزيادة تركيز حمض الاسيتيك ، سوف تنتج زيادة فى عدد جزيئاته ، ولكن مع وجود نسبة أقل ، متأينة ، كما هو موضح أعلاه .

ويعزى التغير فى التوصيل النوعى للكتروليت ضعيف ، بتغير التركيز إلى تفاعل هذين التأثيرين المتضادين . وحيث أن حمض الاسيتيك النقى موصل ضعيف للغاية للكهربية ، فأننا نتوقع من المنحنى بالشكل (١٦) أن يوضح وصول التوصيل النوعى الى نهاية عظمى يتبعها نقص ثابت .

التوصيل المولارى Molar conductivity

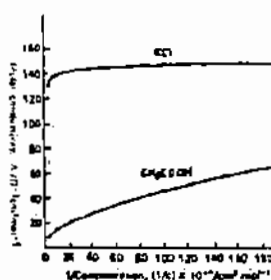
عند مقارنة قيم التوصيل النوعى لمحاليل الكتروليتية ، فإنه من الواضح أنه من المفيد أن يكون لدينا مقياس يشير الى كميات متساوية من المذاب . ويمكن الحصول على مثل هذا المقياس بقسمة التوصيل النوعى للالكتروليت (والتي سمينها حتى الآن بالتوصيلية الكتروليتية) على تركيز المحلول . وهذه تعرف بالتوصيلية المولارية ، ويرمز لها بالرمز Λ .

$$\text{molar conductivity } (\Lambda) = \frac{\text{electrolytic conductivity } (k)}{\text{concentration } (C)} \quad (6)$$

$$\frac{(k)}{\text{التركيز } (C)} = \Lambda \text{ التوصيل المولارى}$$

ويوحدات S1 الأساسية ، فإنه يجب أن يعبر عن التركيز بوحدات mol l^{-1} ، ولكن نظرا لأن الوحدات المرادفة للتوصيلية الالكتروليتية (النوعية) هي $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ، فإنه ينتج أن التوصيلية المولارية يكون لها وحدات $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. وإذا عبر عن التوصيلية

الالكتروليتية (النوعية) بوحدات $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، فإنه يجب التعبير عن التركيز بوحدات mol l^{-1} . وفى هذه الحالة فإن وحدات التوصيلية المولارية هي $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. والعلاقة بين هاتين المجموعتين من الوحدات هي $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} = 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ وقد رسمت علاقة بيانية بين قيم التوصيلية الجزيئية لمحاليل كلوريد البوتاسيوم ، وحمض الاسيتيك والموضحة فى الجدول التالى ،



شكل (١٧)

وذلك بيانيا فى الشكل (١٧) .

التوصيل المولارى (الجضى) لكل من كلوريد البوتاسيوم ، وحمض الاسيتيك عند 298K .

$\Lambda / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	التوصيل المولارى (أو الجضى)	التركيز $C \times 10^3 / \text{mol cm}^3$
CH_3COOH	KCl	
67.8	147.8	0.0005
49.2	147.0	0.001
23.0	143.6	0.005
16.3	141.0	0.01
11.6	138.5	0.02
7.4	133.4	0.05
--	129.0	0.10
--	124.0	0.20
--	117.2	0.50
--	112.0	1.00

ومن الجدير بالذكر أن هذه القيم فى الجدول الأخير قد تم الحصول عليها من قيم التوصيلية الالكتروليتية (النوعية) مقابل التركيز فى الجدول قبل الأخير . ومن الضرورى الحرص عند

تحويل قيم التوصيلية الالكتروليتيية (النوعية) إلى توصيلية جزئية وسوف نوضح ذلك
بالمثال (٣) التالي

بالنسبة لمحلول من كلوريد البوتاسيوم ذى تركيز $0.0005 \text{ mol l}^{-1}$ ، له توصيلية إلكترويية (نوعية) قدرها $0.0739 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، فإن البتركيز يكون 0.0005 mole فى 1000 cm^3 ، أو $5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$. وإذا قسمنا التوصيلية الالكترويية (النوعية) على هذا التركيز ، فإن

$$\Lambda = \frac{0.0739 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-7}} = 147.8$$

والتوصيلية المولارية لهذا المحلول هى $147.8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ، والتي تصبح بوحدات SI 14.78×10^{-4} أو $1.478 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. كما تم الحصول على القيم الأخرى بطريقة مماثلة .

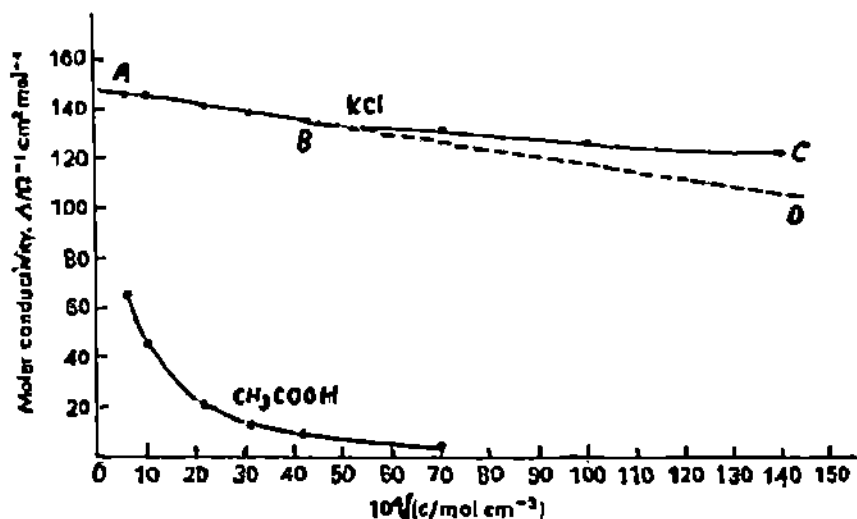
ويلاحظ أن قيم التوصيلية المولارية فى الشكل (١٨) قد رسمت مقابل مقلوب التركيز . والمنحنى الخاص بكلوريد البوتاسيوم يوضح الاقتراب من قيمة محددة (limiting value) للتوصيلية المولارية ، كلما تناقص التركيز تناقصاً كبيراً . ولكن من الصعب تحديد مثل هذه القيمة من مثل هذا المنحنى . ومن ناحية أخرى ، فإن حمض الاسيتيك يسلك سلوكاً مختلفاً تماماً ، حيث تزداد التوصيلية المولارية زيادة مطردة كلما أصبح المحلول مخففاً أكثر فأكثر ، وتبدى جميع الالكتروليات القوية نفس النوع من السلوك مثل كلوريد البوتاسيوم ، كما أن الالكتروليات الضعيفة تسلك مثل سلوك حمض الاسيتيك إلى حد كبير .

ولكن يمكن تحديد القيمة المحددة للتوصيلية المولارية لالكتروايت قوى ، سوف تستخدم المعادلة التجريبية (المبينة على الملاحظة والاختبار) ، والتي كان كلوراوش (Kohlrausch) هو أول من اكتشفها ، وهى :

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - b\sqrt{C} \quad (7)$$

حيث Λ . التوصيلية المولارية .

Λ° التوصيلية المولارية عند تركيز قدره الصفر . ، b - ثابت ، C - التركيز



شكل (١٨) منحنيات العلاقة بين درجة التوصيل المولارية مقابل التركيز \sqrt{c}

لمحاليل كلوريد البوتاسيوم ، وحمض الاسيتيك عند 298 K .

(تنطبق المعادلة السابقة على الكتروليتات ١:١ ، أما بالنسبة للكتروليت مثل Ba Cl_2 فإن

العلاقة تصبح $\Lambda^\circ = \Lambda^\circ_+ + 2 \Lambda^\circ_-$ ، ولكننا سوف لا ندرس تلك الحالة) .

وكما هو واضح من الشكل (١٨) فإن العلاقة $\Lambda = \Lambda^\circ - b \sqrt{C}$ تنطبق تماما على محلول

كلوريد البوتاسيوم ذي التركيز المنخفض (بين A ، B) . ويمكن بعد هذا الجزء المستقيم

من المنحنى على استقامته حتى يقطع المحور (y) عند قيمة قدرها $150.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

والتي هي عبارة عن التوصيلية المولارية لكلوريد البوتاسيوم عند تركيز قدره الصفر . ومن

النقطتين B ، C ، يبدأ المنحنى فى الانحراف عن الجزء المستقيم بحيث يصبح افقيا ،

ويمكن تحديد هذا الانحراف فى هذه المنطقة عن اتجاه AB المستقيم بعد الخط AB

على استقامته إلى الخلف نحو D (كما يوضحة الخط المتقطع) . وتبدى محاليل

الالكتروليتات القوية الأخرى مثل هذا السلوك .

أما محاليل الكتروليتات الضعيفة مثل حمض الخليك ، فإنها لاتطيع معادلة كلوروش ،

لأنها حتى فى المحاليل المخففة لاتبدى أى زيادة يمكن ادراكها فى درجة التأين بتوالى

التخفيف .

قانون كلوراوش للهجرة الأيونية المستقلة

Kohlrausch's Law of Independent Ionic Migration

في عام ١٨٦٤ كان كلوراوش قد حصل على قيم التوصيلية المولارية عند تركيز قدره الصفر لعدد من الألكتروليتات القوية . ولاحظ بالنسبة لأزواج من الأملاح يوجد بينها أيون مشترك ، أن الفرق بين هذه القيم كان قريبا جدا من قيمة ثابتة ، ويتضح ذلك في الجداول التالية

بعض قيم التوصيلية المولارية عند تركيز يساوى الصفر

$$\Lambda / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} (298\text{K})$$

KI (150.4)	KCl(149.9)	الفرق 0.5
NaI(126.9)	NaCl (126.5)	الفرق 0.4
23.5	23.4	الفرق

واستنتج أن التوصيلية المولارية عند تركيز يساوى الصفر بالنسبة للألكتروليت ضعيف يمكن التعبير عنها على أنها مجموع المساهمات المستقلة من الأيونات المكونة للجزء

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda^{\circ}_{+} + \Lambda^{\circ}_{-} \quad (8)$$

ولقد رأينا أنه لا يمكن بطريقة مباشرة تحديد التوصيلية الجزيئية عند تركيز يساوى الصفر للألكتروليت ضعيف . ولكن يمكن الحصول على هذه القيمة بتطبيق قانون كلوراوش .

مثال (٤) يمكن الحصول على قيمة التوصيلية المولارية عند تركيز يساوى الصفر

لحمض الأسيتيك ، وذلك بتحديد قيم Λ° لاسيتات الصوديوم ، وكلوريد الصوديوم ، وحمض الهيدروكلوريك ، (وجميعها الألكتروليتات قوية) . ويتضح ذلك من العملية الحسابية البسيطة التالية ، باستخدام قيم Λ° لكل من هذه المركبات ، والتي تم تحديدها عن 298k .

$$\Lambda^{\circ} (\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda^{\circ} (\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda^{\circ} (\text{HCl}) - \Lambda^{\circ} (\text{NaCl})$$

$$(91.0) + (426.2) - (126.5)$$

$$\Lambda^{\circ} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 390.7 \text{ H } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

تطبيقات قياسات التوصيلية المولارية

The application of molar conductivity measurements

سوف ننهي هذا الجزء بوصف عدد من تطبيقات قياسات التوصيلية الكهربائية .

(أ) تعيين ثابت تأين الكتروليت ضعيف

يمكن تعيين النسبة Λ / Λ° (حيث Λ هي التوصيلية المولارية للكتروليت ضعيف عند تركيز معين) وذلك باستخدام درجة التأين α للكتروليت الضعيف

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^\circ$$

ولقد سبق أن رأينا أن ثابت تأين حمض ضعيف (K_a) يتحدد من العلاقة

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V} \\ &= \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \end{aligned} \quad (9)$$

حيث التركيز بالمول/ لتر $1/v = c$ وبالتعويض عن α في المعادلة (5) نجد أن

$$K_a = \frac{(\Lambda / \Lambda^\circ)_c^2}{(1 - \Lambda / \Lambda^\circ)}$$

(ب) التداخل الأيوني في محاليل الكتروليتات القوية

لا يمكن تعيين النسبة Λ / Λ° لمحاليل الكتروليتات القوية بواسطة درجة التأين (α)، وذلك نظراً لأن كثيراً من الكتروليتات القوية، كانت موجودة من قبل في الحالة الصلبة على هيئة أيونات. وهذه النسبة، والتي يعبر عنها أيضاً بالرمز (α) تعتبر مقياساً للتداخل الأيوني عند تركيز معين. وقد وجد أن القيم الناتجة من قياسات التوصيل (conductivity measurements) تتفق من تلك القيم التي تعتمد على الخواص التي يمكن الربط بينها (وعلى وجه الخصوص الارتفاع في نقطة الغليان، الانخفاض في نقطة التجمد، والضغط الاسموزي).

(ج) الحاصل الأيوني للماء

استخدم الحاصل الأيوني للماء (K_w) كوسيلة لتعريف تدرج الاس الهيدروجيني (pH scale) ويمكن تحديد قيمة هذا الثابت بالطريقة التالية :

(i) يعين التوصيل النوعي لماء نقي جداً عند درجة حرارة 298K باستخدام دائرة

مقياس جهد حاسة .

- (ii) تحسب قيمة التوصيلية المولارية للماء من قيمة التوصيلية الالكتروليتية للماء النقي .
 (iii) تحسب قيمة التوصيلية المولارية عند تركيز يساوى الصفر بتطبيق قانون كلوراوش ، ثم تحسب درجة تأين الماء بعد ذلك .

(iv) تقيم العلاقة $[H^+(aq)]_{eq} = [OH^-(aq)]_{eq}$ ، وبالتالي قيمة K_w .

وتتضح العملية الحسابية من المثال التالى :

(i) التوصيل النوعى للماء النوعى (298K) $k = 5.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$

(ii) حيث أن حجم واحد مول من الماء = 18 cm^3 ، فإن تركيزه $C = \frac{1}{18} \text{ mol l}^{-1}$

ويتحدد التوصيلية المولارية للماء من العلاقة التالية

$$\Lambda = \frac{k}{C} = \frac{5.5 \times 10^{-8}}{1/18}$$

$$= 9.9 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

(iii) بتطبيق قانون كلوراوش

$$\Lambda^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Lambda^\circ(\text{NaOH}) + \Lambda^\circ(\text{HCl}) - \Lambda^\circ(\text{NaCl})$$

$$(248.4) + (426.2) - (126.5)$$

$$\Lambda^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 548.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وقد اعطى حد التركيز (C) فى تعبير الاتزان بوحدات mol l^{-1} . وحيث أنه يوجد فى السم ٣ الواحد كمية من الماء قدرها $\frac{1}{18} \text{ mol}$ ، فإن الكمية الموجودة فى اللتر هى

$$(1000 / 18 \text{ mol / l})$$

$$[H^+(aq)]_{eq} = [OH^-(aq)]_{eq} = \alpha C$$

$$= \frac{1.806 \times 10^{-9} \times 1000}{18}$$

$$= 1.003 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

ويتحدد الحاصل الأيونى للماء (K_w) من العلاقة

$$K_w = [H^+(aq)]_{eq} [OH^-(aq)]_{eq}$$

$$= (1.003 \times 10^{-7})^2$$

$$= 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-6} \text{ (at 298K) .}$$

(د) تعيين قيمة حاصل الازابة

سوف نوضح الطريقة باستخدام كلوريد الفضة كمثال:

(i) التوصيل النوعى لمحلول مشبع من كلوريد الفضة هي :

$$1.887 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (at 298K)}$$

(ii) وعلى ضوء هذه القيمة الصغيرة ، يجب أن تطرح قيمة التوصيل النوعى للماء

$$\text{النقى} \quad (5.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

(iii) القيمة المصححة للتوصيل النوعى $1.832 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

وأذا كانت نوبانية كلوريد الفضة هي $x \text{ mol l}^{-1}$ عند 298K ، فإنها سوف تكون

$10^{-3} x \text{ mol cm}^{-3}$. وحيث أن تلك المادة ضئيلة النويان جدا ، فإنه يمكن اعتبار أن قيمة Λ

المحسوبة تقترب جدا من Λ° ، نظرا لأن التداخل الأيونى يعتبر مهمل فى هذا المحلول

المشبع .

$$\Lambda^\circ = \frac{1.832 \times 10^{-6}}{10^{-3} x}$$

ولكن

$$\Lambda^\circ (\text{AgCl}) = \Lambda^\circ (\text{AgNO}_3) + \Lambda^\circ (\text{KCl}) - \Lambda^\circ (\text{KNO}_3)$$

$$(133.4) + (149.9) - (145.0)$$

$$\Lambda^\circ (\text{AgCl}) = 138.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وبذلك يكون لدينا

$$\frac{1.832 \times 10^{-6}}{10^{-3} x} = 138.3$$

وبإعادة ترتيب هذه العلاقة ، نجد أن

$$x = \frac{1.832 \times 10^{-3}}{138.3}$$

$$= 1.325 \times 10^{-5}$$

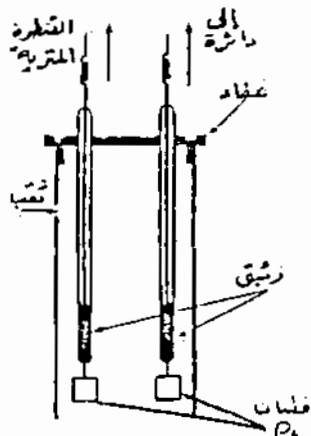
ومن تعريف حاصل الازابة ، نجد أن

$$K_S = [Ag^+(aq)]_{aq} [Cl^-(aq)]_{aq}$$

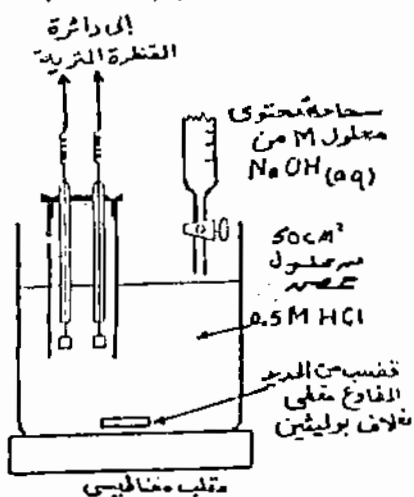
$$= (1.325 \times 10^{-5})^2$$

$$= 1.76 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-3}$$

Conductimetric titration



حمض قوى ، وحمض ضعيف مقابل قاعدة قوية . شكل (١٩) خلية توصيل ذات اقطاب مغموسة فيوضع حجم ملائم من محلول مائي لحمض قوى (وليكن 50 سم³ من محلول 0.1M HCl) في كأس يحتوى على خلية توصيل ، ويقلب المحلول بواسطة مغناطيس صغير (شكل ٢٠) ،



شكل (٢٠) جهاز لدراسة التغيرات في التوصيلية.

المعايرة باستخدام التوصيلية الالكتروليتيه

يمكن دراسة التفاعلات التي يتضح فيها تغير يمكن ادراكه في التوصيل ، أثناء سريان التفاعل ، وذلك بمراقبة تلك التغيرات ، باستخدام خلية توصيل (conductivity cell) ذات اقطاب مغموسة (dipping electrodes) ومغطاه (بالطلاء بالكهرية) بالبلاتين الاسود (شكل ١٩) . وسوف نوضح الطريقة بدراسة المعايرة باستخدام التوصيلية الالكتروليتيه لكل من

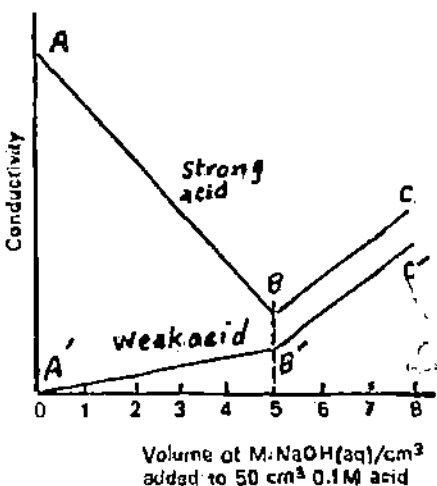
حمض قوى ، وحمض ضعيف مقابل قاعدة قوية . شكل (١٩) خلية توصيل ذات اقطاب مغموسة فيوضع حجم ملائم من محلول مائي لحمض قوى (وليكن 50 سم³ من محلول 0.1M HCl) في كأس يحتوى على خلية توصيل ، ويقلب المحلول بواسطة مغناطيس صغير (شكل ٢٠) ،

تضاف مقادير محدودة من محلول مائي لقاعد قوية (ولتكن NaOH) ، ثم تقاس مقاومة المحلول ، بعد كل إضافة . والسبب في استعمال الحمض اكثر تخفيفا من القلوي ، هو لتقليل التأثير الناتج عن تخفيف الحمض ، والذي يؤدي إلى حجب أى تغيرات في التوصيلية الالكتروليتيه . ويتناسب مقلوب المقاومة المقيسه ، طرديا مع التوصيل النوعي

$$\left(k = \frac{1}{R_{\text{cell}}} \times \frac{1}{A} \right)$$

ولذلك ، ليس من الضروري

حساب قيم التوصيلية عند كل خطوة من خطوات



شكل (٢١) التغيرات في التوصيلية

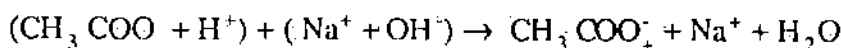
الاكتروليتية (أ) عند معايرة 0.1 M HCl

مقابل 1M NaOH (ب) عند معايرة

0.1 M CH₃COOH مقابل 0.1 M NaOH

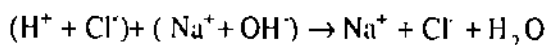
وبعد نقطة التكافؤ ، سوف تزداد التوصيلية الكهربائية ، بحدة على طول الخط BC ، نظرا لإضافة كميات متزايدة من أيونات Na⁺_(aq) ، وأيونات OH⁻_(aq) . وتعزى الزيادة الحادة في التوصيلية الكهربائية في هذه المنطقة ، بصفة أساسية ، إلى وجود أيونات OH⁻ الأعلى سرعة . ولا يكون ميل الخط BC (slope) ، في مثل كبر ميل الخط AB ، نظرا لأن سرعة أيونات OH⁻_(aq) ليست بنفس سرعة أيونات H⁺_(aq) (الأكثر سرعة) .

ويشير المنحنى الأدنى في الشكل (٢١) إلى معايرة محلول 0.1M من حمض ضعيف (ولیکن حمض الاسيتيك) مقابل قاعدة قوى مثل NaOH ، ويسرى التفاعل طبقا للمعادلة التالية :



ويلاحظ أن التوصيلية الكهربائية تزداد على طول الخط A' B' ، نظرا لأن كميات متزايدة من أسيتات الصوديوم (أي أيونات Na⁺_(aq) ، CH₃COO⁻_(aq)) ، تحل محل حمض الاسيتيك ضعيف التأيّن . وبعد نقطة التكافؤ ، تزداد التوصيلية الكهربائية بحدة على طول الخط B' C' ، ويعزى ذلك ، بصفة أساسية إلى وجود أيونات OH⁻_(aq) الأعلى سرعة ،

المعايرة . ويعبر عن التفاعل بالمعادلة التالية :



حيث أن أيونات الهيدروجين عالية التوصيل في بادئ الأمر في المحلول ، سوف يحل محلها أيونات الصوديوم الآتية من القلوي ، ذات التوصيلية الأقل بكثير ، بينما يبقى تركيز أيونات الكلوريد دون تغيير تقريبا . وتبعاً لذلك ، سوف تقل توصيلية المحلول ، ومن الواضح أن الماء غير المتأين هو الذي ينتج من التفاعل . وبالتالي سوف تهبط التوصيلية بطريقة خطية على طول الخط AB (في الشكل (٢١) الذي

يوضح التغيرات في التوصيلية $\left(\frac{1}{\text{المقاومة}} \right)$ أثناء المعايرة (في الجزء الأعلى من المنحنى) .

والتي تضاف إلى المحلول.

مثال (٢) إذا كان التوصيل المكافئ، لأسيتات الصوديوم ، حمض الهيدروكلوريك ، وكلوريد الصوديوم عند تخفيف لانهاى ، على الترتيب هى 91.0 ، 426.16 ، 126.45 أوم^{-١} عند 25°C. احسب التوصيل المكافئ عند تخفيف لانهاى لحمض الاسيتيك .

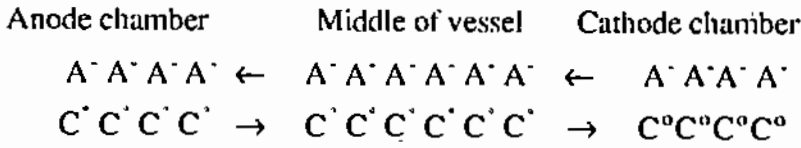
$$\begin{aligned} \Lambda^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= \Lambda^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COONa}} + \Lambda^{\circ}_{\text{HCl}} - \Lambda^{\circ}_{\text{NaCl}} \quad (\text{ج}) \\ &= 91.0 + 426.16 - 126.45 = 390.71 \text{ ohm}^{-1} \end{aligned}$$

هجرة الأيونات : Ionic Migration

نظراً لاختلاف حجوم أيونات العناصر المختلفة ، فإن كل صنف أيونى يتحرك بسرعة تختلف عن سرعة صنف أيونى آخر . والتيار الكلى المار خلال الإلكتروليت ان يكون موزعاً بالتساوى بين الأنيونات والكاتيونات ، إذ أن الأيونات الأكثر سرعة سوف تحمل الجزء الأكبر من التيار الكلى المار خلال المحلول الإلكتروليتى . إلا أن كمية الأيونات (بالجرام مكافئ) التى تتعادل كهربياً عند المصعد تكافئ تلك التى تتعادل عند المهبط : وقد فسر هيتورف الاختلاف فى نقص تركيز الإلكتروليت حول القطبين أثناء التحليل الإلكتروليتى إلى أن ذلك يعزى إلى الاختلاف فى سرعة الأيونات، والكاتيونات المكونة للإلكتروليت . وأوجد العلاقة بين سرعة الأيونات والنقص فى التركيز عند القطبين .

فإذا تصورنا محلول ملح AC يتفكك إلى الأنيون A⁻ والكاتيون C⁺. وكان الحرف الأيسر لصفحة الكتاب يمثل المصعد ، والجزء الأيسر يمثل حجرة المصعد (anode chamber) (أى الجزء من الإناء الذى يحتوى المحلول القريب من المصعد) . ومن ناحية أخرى يعتبر الحرف الأيمن هو المهبط ، والجزء الأيمن يمثل حجرة المهبط. ويمثل الجزء المتوسط من صفحة الكتاب الجزء الأوسط من الإناء (تستعمل أنبوبة تصل بين المهبط والمصعد لتقلل من عملية المزج عن طريق الانتشار) .

ونفترض أنه قبل التحليل الكهربى يوجد ٤ جزيئات (أو أزواج أيونية) فى كل حجرة إلكترودية (electrode chamber) ويوجد عدد كبير فى الجزء الأسط من المحلول (ست جزيئات فقط للسهولة) .



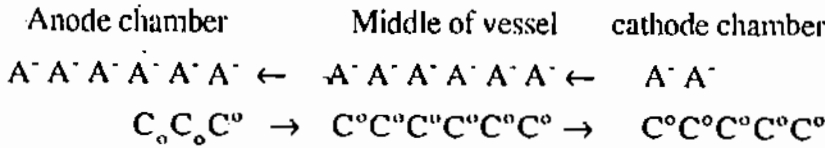
وستنظر الان تأثير الاختلاف في سرعة هجرة الأنيونات ، والكاتيونات على التركيزات حول الأقطاب .

فإذا فرضنا أنه عند بدء التحليل الكهربى أن الأنيونات تتحرك نحو المصعد بسرعة ضعف سرعة تحرك الكاتيونات نحو المهبط .

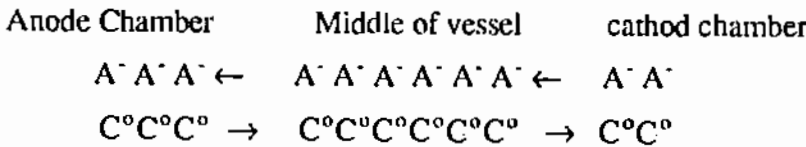
فعندما يتحرك كاتيون واحد داخل حجرة المهبط ، فإن أنيونين سوف يتحركان داخل حجرة المصعد ، ويتبقى حينئذ خمسة كاتيونات في حجرة المهبط (الأربع الموجودة أولاً + الكاتيون الذى هاجر إليها) .

وفي حجرة الأنود يتبقى ثلاث كاتيونات (الأربع الموجودة - الكاتيون الذى هاجر منها) .

أما بالنسبة للأنيونات فسوف يوجد ست منها في حجرة الأنود (الأربع التى كانت موجودة + الأنيونان الذان هاجرا إليها) ويتبقى أنيونان في حجرة المهبط (أى الأربع التى كانت موجودة - الأنيونان الذان هاجرا منها) ، ويصبح الوضع كالاتى :



بحيث أنه في نفس الزمن ، يصبح هناك ٢ أيونات حرة سوف تتعادل عند كل الكترود



وبذلك فإنه نتيجة للاختلاف في سرعة الأنيون ، والكاتيون ، فإن التركيز حول المصعد ينقص من ٤ إلى ٢ ، وينقص حول المهبط من ٤ إلى ٢ ، بالرغم من أن عدداً متساو من الأيونات (٢ من كل نوع) قد تعادل .

والنقص في التركيز حول كل قطب يتناسب مع سرعة هجرة الأيون، الذى يتركه. وبذلك أوضح هيتروف أنه بالرغم من أن التحليل الكهربى لا يغير التركيز في الجزء الأوسط من

خلية التحليل إلا أن :

$$\frac{\text{النقص في تركيز المحلول حول المهبط}}{\text{سرعة الأيون } (U_a)} = \frac{\text{النقص في تركيز المحلول حول المصعد}}{\text{سرعة الكاتيون } (U_c)}$$

وفى المثال السابق اعتبرنا أن التركيز الابتدائي (أو كتلة المذاب فى حجم معين) يساوى 4 أيونات عند كل قطب ، ونقص من ٢ إلى ٢ على الترتيب ، وافترضنا أيضاً أن سرعة الأيون ضعف سرعة الكاتيون .

$$\frac{2}{1} = \frac{2-4}{2-4} = \frac{\text{النقص فى كتلة المذاب حول المهبط}}{\text{النقص فى كتلة المذاب حول المصعد}} \quad \therefore$$

$$\frac{2}{1} = \frac{\text{سرعة الأيون } (U_a)}{\text{سرعة الكاتيون } (U_c)} \quad \text{ولكن}$$

$$\frac{2}{1} = \frac{\text{سرعة الأيون } (U_a)}{\text{سرعة الكاتيون } (U_c)} = \frac{\text{النقص فى كتلة المذاب حول المهبط}}{\text{النقص فى كتلة المذاب حول المصعد}} \quad \therefore$$

وبذلك يمكن معرفة النسبة بين سرعتى الأيونين الموجب، والسالب (أى معدل هجرتهما النسبى)، وذلك بقياس النقص فى تركيز المذاب مقدراً بالمكافئات الجرامية فى منطقتى القطبين .

والايون الأسرع يحدث نقصاً أكبر فى تركيز المذاب فى المنطقة التى يهاجر منها . وبالرغم من أن سرعة الأيونات قد تختلف ، وأن كميات مختلفة من الكهربية تنتقل خلال المحلول بواسطة النوعين من الأيونات فى أى وقت ، إلا أن نفس العدد من الأيونات والكاتيونات سوف تتعادل فى ذلك الوقت .

وفى هذا المثال اعتبرنا قطبى الخلية خاملين (أى غير قابلين للتفاعل الكيميائى) . وفى حالات أخرى قد تثوب أيونات فى المحلول من الأقطاب إذا كانا قابلين للتفاعل الكيميائى . فإذا كان مصعد الخلية من الفضة المغمورة فى محلول نترات الفضة ، فإنه عند مرور التيار الكهبرى فى الخلية ، سوف يزداد تركيز الإلكتروليت فى منطقة المصعد ، وتكون الزيادة مساوية لعدد مكافئات الفضة التى تهاجر من منطقة المصعد خلال الحاجر الذى يفصل المصعد عن بقية محلول الإلكتروليت .

وتعطي هذه الطريقة السرعة النسبية للأيونات وليس سرعاتها المطلقة . ويمكن قياس السرعة المطلقة للأيونات من ملاحظة معدل حركة الحد الفاصل بين سائلين مختلفي اللون إذا كان للأيون تأثير طبيعي ملاحظ ، مثل تغير اللون أو معامل الانكسار للمحلول (وتسمى هذه بطريقة الحدود المتحركة) .

وإذا وضع مكافئ جرامى من كاتيون بين قطبين يبعدان اسم عن بعضهما ، فإن عدد الكولومات فى الثانية من التيار الذى يحمله الأيون = $96500 U_c$ (حيث U_c هى سرعة الكاتيون معبرا عنها بالسنتيمتر لكل ثانية) .

وإذا كان فرق الجهد بين القطبين يساوى واحد فولت ، دل ذلك على أن عدد الكولومات الناتجة عن الكاتيون تساوى عددياً درجة التوصيل المكافئة للكاتيون. وعندئذ فإن سرعة الأيون تسمى هجرة الأيون ionic mobility

وتوضح المعادلة التالية العلاقة بين درجة التوصيل المكافئة وهجرة الكاتيون :

$$U_c = \Lambda / 96500$$

$$U_a = \Lambda / 96500$$

وبالنسبة للأنيون

ومثلما تزداد درجة التوصيل المكافئة بنقص التركيز ، فإن هجرة الأيونات تصل إلى نهاية عظمى عند تخفيف لانهاى .

احداه الانتقال (أو الحمل) الأيونى :

Transport (or Transference) Numbers

رأينا أن كمية الكهرباء التى يحملها كل أيون تتوقف على سرعة تحرك هذا النوع من الأيونات . فإذا مرت كمية من الكهرباء قدرها واحد فارادى فى محلول إلكترولى ، وكانت النسبة بين سرعتى الأيونين الموجب والسالب هى ٥ : ١ ، فإن كمية الكهرباء التى سيحملها الكاتيون خلال كل مقطع من مقاطع المحلول أثناء انتقاله من منطقة الأنود إلى منطقة

الكاثود ستكون $\frac{5}{6}$ التيار الكلى أى $\frac{5}{6}$ فارادى ، وأن كمية الكهرباء التى سيحملها الأيون خلال كل مقطع من مقاطع الإلكتروليت أثناء انتقاله من منطقة الكاثود إلى منطقة الأنود

ستكون $\frac{1}{6}$ التيار الكلى ، أى $\frac{1}{6}$ فارادى . وكمية الكهرباء الكلية المارة خلال كل مقطع من

مقاطع المحلول الإلكتروليتى = $\frac{5}{6} + \frac{1}{6} = 1$ فارادى. وقد أطلق هيتورف على الجزء

من التيار الكلى الذى يحمله نوع معين من الأيونات فى محلول إلكترولىتى تعبير عدد الحمل

لذلك الأيون، أو الحمل الأيونى له (ويسمى أيضاً عدد هيتورف للأيون) .

$$\frac{U_a}{U_a + U_c} = \frac{\text{النقص فى قسم الكاثود}}{\text{كمية الكهرباء المستعملة}} = t_- \quad \text{حمل الأيون السالب}$$

$$\frac{U_c}{U_a + U_c} = \frac{\text{النقص فى قسم الأنود}}{\text{كمية الكهرباء المستعملة}} = t_+ \quad \text{وحمل الأيون الموجب}$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad (10)$$

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{U_c}{U_a} \quad (11)$$

وبقياس النقص فى التركيز فى كل من منطقتى المصعد أو المهبط ، يمكن تعيين حمل الأيونات فى الإلكتروليتات ، وإذا عرف حمل أحد الأيونات ، يمكن حساب حمل الأيون الآخر . وإذا كانت الأقطاب المستعملة غير خاملة كيميائياً ، وتتفاعل الأيونات المتحررة عندها مع الأقطاب ، فإن كمية المذاب من مادة القطب سوف تكافىء تلك الأيونات . فبعد هجرة مكافىء أيونى من الفضة من منطقة المصعد إلى المهبط ، فإن أيونات النترات المتخلفة فى منطقة المصعد سوف تذيب مكافئاً أيونياً واحداً من قطب الفضة الموجود فى منطقة المصعد ، لكن يظل تركيز محلول نترات الفضة فى منطقة المصعد ثابتاً . ولكن فى نفس الوقت ينتقل مكافىء أيونى من النترات من منطقة المهبط مهاجراً إلى منطقة المصعد وفقاً لقانون فاراداي . وعندما تصل إلى المصعد فإنها تتفاعل معه وتذيب مكافئاً أيونياً من فضة المصعد ، وبذلك يزداد تركيز المذاب فى منطقة المصعد بمقدار مكافىء جرامى ، أى بمقدار يكافىء كمية النترات التى تهاجر إليها من منطقة المهبط أى بمقدار يكافىء كمية الفضة التى هاجرت من منطقة المصعد إلى منطقة المهبط .

والزيادة حينئذ = عدد مكافئات الفضة التى تثوب فى محلول الإلكتروليت عند المصعد

- عدد مكافئات الفضة التى تهاجر من منطقة المصعد .

ويجب التعويض فى المعادلات الخاصة بالحمل الأيونى ، بنفس الوحدات التى يعبر بها

عن كمية الكهرباء المستعملة ، وعادة تكون هذه الوحدات هى الأوزان المكافئة .

العلاقة بين التوصيل والحمل الأيوني :

التوصيل الأيوني لكل أيون في مذيب معين ، مقدار ثابت عند تخفيف لانتهائى تتوقف قيمته على درجة الحرارة فقط .

وبعين التوصيل الأيوني عادة من معرفة التوصيل المكافىء للإلكتروليت الذى يحتوى على هذا الأيون عند تخفيف لانتهائى ، ومن عدد الحمل لهذا الأيون فى نفس الإلكتروليت عند تخفيف لانتهائى :

وقدرة الإلكتروليت على نقل التيار الكهربى - ومن ثم توصيله - عبارة عن حاصل ضرب الشحنة الكلية التى تحملها أيوناته \times سرعتها .

وبالنسبة للمحاليل التى تحتوى على الوزن المكافىء الجرامى من إلكتروليت عند تخفيف لانتهائى (حيث يكون الإلكتروليت تام التاين) ، تكون الشحنة الكلية لأيونات الإلكتروليت واحدة ، ومن ثم يعتمد التوصيل المكافىء لإلكتروليت عند تخفيف لانتهائى على سرعة الأيونات فقط .

وحيث أن التوصيل المكافىء لإلكتروليت عند تخفيف لانتهائى يساوى مجموع توصيل الكاتيونات والأيونات المكونين له ، فإنه ينتج أن التوصيل الأيوني يتناسب تناسباً طردياً مع السرعة الأيونية

وعند تخفيف لانتهائى نجد أن :

$$\lambda_{\infty}^{-} = 96500 \times U_a ; \lambda_{\infty}^{+} = 96500 \times U_c \quad \text{وحيث أن :}$$

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}$$

$$\Lambda_{\infty} = 96500 (U_c + U_a)$$

$$\frac{\lambda_{\infty}^{+}}{\Lambda_{\infty}} = \frac{U_c}{U_c + U_a} = t_+$$

$$\frac{\lambda_{\infty}^{\pm}}{\Lambda_{\infty}} = t_{\pm} \quad (12)$$

$$\frac{\lambda_{\infty}^{-}}{\Lambda_{\infty}} = \frac{U_a}{U_c + U_a} = t_-$$

وبذلك يمكن تعيين التوصيل الأيوني لأى أيون من معرفة التوصيل المكافىء للإلكتروليت وذلك عند تخفيف لانتهائى .

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty}^{+} + \Lambda_{\infty}^{-}$$

وإذا كان المحلول تام التأيين فإن توصيله المكافئ هو توصيلة عند تخفيف لانتهائى .

$$\therefore \Lambda_{\infty} = 96500 (U_c + U_a)$$

ومن المعادلتين الأخيرتين :

$$\therefore \Lambda_{\infty}^{+} = 96500 U_c \quad ; \quad \Lambda_{\infty}^{-} = 96500 U_a$$

أى أن التوصيل المكافئ للأيون يتناسب مع سرعته عند تخفيف لانتهائى، حيث الأيونات حرة فى الانتقال . ويطلق على سرعة الأيون بالسنتيمتر فى الثانية لكل فولت لكل سم، بالانزلاق الأيونى "I"

$$\therefore I_{\pm} = \frac{\Lambda_{\infty}^{\pm}}{96500} = \frac{\Lambda_{\infty}^{\pm}}{F} = U_{\pm} \quad (13)$$

ويطلق على الانزلاق الأيونى تعبير التوصيل المكافئ للأيونات المستقلة عندما يكون

فرق الجهد المستخدم هو واحد فولت لكل سم ، ويمكن حسابه من أعداد الحمل للأيونات :

والنسبة بين سرعتى الكاتيون والأيون فى محلول إلكترويى $\frac{U_c}{U_a}$ تساوى النسبة بين

عددى الحمل لهما فى نفس المحلول $\frac{t_+}{t_-}$.

وحيث أن توصيل المحلول هو توصيل أنيونات وكاتيونات ، وأن الانزلاق الأيونى تحت

هذه الظروف يساوى سرعة الأيون فإن :

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{I_+}{I_-}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

$$I_+ = t_+ \Lambda_{\infty} \quad ; \quad I_- = t_- \Lambda_{\infty} \quad (14)$$

وبذلك يمكن حساب الانزلاق الأيونى إذا عرف عدد الحمل للأيون، والتوصيل المكافئ

للإلكترويى فى نفس محلول الإلكتروليت عند تخفيف لانتهائى .

الانزلاق الأيوني : Ionic Mobility

بالنسبة لمحلل إلكتروليتي حجمه ١ سم^٣ بين قطبين من البلاتين ، مساحة كل منهما ١ سم^٢ ، والمسافة بينهما ١ سم ، وفرق الجهد المستخدم هو ١ فولت ، وإذا كان التيار المار خلال المحلول هو ١ أمبير ، فإن التوصيل النوعي للمحلل = k أو k^{-1}

وإذا كانت سرعة الكاتيون U_+ سم / ثانية لكل فولت لكل سم

وسرعة الأنيون U_- سم / ثانية لكل فولت لكل سم

وهذا يعنى أنه تحت تأثير فرق فى الجهد قدره واحد فولت ، سوف تتحرك جميع

الكاتيونات فى الثانية الواحدة مسافة قدرها U_+ سم ، كذلك تتحرك الأنيونات فى الاتجاه

المضاد مسافة قدرها U_- سم فى الثانية .

وفى المحلول الإلكتروني (الذى حجمه = ١ سم^٣) تتحرك الكاتيونات خلال مقطع من

المحلل فى نفس الوقت = U_+ سم (أى مسافة تناظر حجما من المحلول = U_+ سم) .

وبالمثل تتحرك الأنيونات فى الاتجاه المضاد خلال مقطع من المحلول الإلكتروني = U_-

سم (أى مسافة تناظر حجما من المحلول قدره = U_- سم) .

وإذا كان المحلول المستعمل تركيزه C° مكافىء جرامى / سم^٣

∴ المحلول الذى حجمه U_+ سم^٣ يحتوى $C U_+$ مكافىء جرامى من الكاتيونات ،

وكذلك فإن المحلول الذى حجمه U_- سم^٣ يحتوى $C U_-$ مكافىء جرامى من الأيونات ،

وحيث أن المكافىء الجرامى من الأيونات يحمل كمية من الكهربية قدرها ٩٦٥٠٠ كلولوم /

ثانية (أى واحد فاراد)

∴ الكمية الكلية من التيار الكهربى التى تنتقل خلال هذا المحلول الإلكتروني تحت

الظروف المذكورة = $96500 (U_+ + U_-) C$ كلولوم / ثانية . وحيث أن الكمية الكلية من

الكهرباء التى يحملها محلول الإلكتروني تعتبر مساوية لتوصيل هذا المحلول ، وحيث أننا

فرضنا أن لدينا ١ سم^٣ من المحلول الإلكتروني ، فإن توصيل هذا المحلول يكون هو

التوصيل النوعى k

$$k = \Lambda C$$

$$\Lambda C = 96500 (U_+ + U_-) C$$

$$\Lambda = 96500 (U_+ + U_-)$$

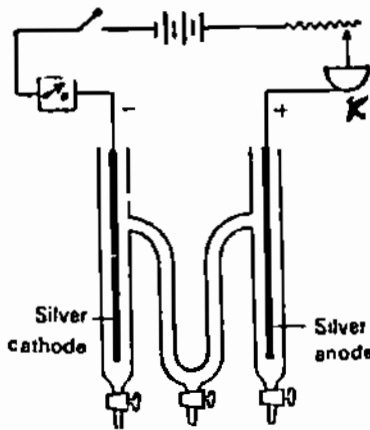
أى أن

ومن قانون كولراوش نعلم أن :

طريقة لتحديد عدد الإنتقال

Method for the determination of transference number

سوف نناقش طريقة هيتورف . وفيها يملأ الجهاز الموضح بالشكل (٢٢) بالمحلول الذى يجرى دراسته والمعلوم تركيزه بالوزن . وتوصل الاقطاب على التوالي مع فلتامتر فضى كما هو موضح بالرسم . ويجرى تحليل المحلول كهربيا لمدة طويلة تكفى لكى تعطى تغيرا ملحوظا فى التركيز حول الاقطاب . ولكن يجب الحرص بالا تكون مدة التحليل طويلة جدا وذلك لتجنب الخطأ الناشء عن حدوث انتشار . ويمر تيار شدته 0.01 ampere لمدة



شكل (٢٢) جهاز لتقدير عدد الانتقال

بطريقة هيتورف .

ساعتين أو ثلاث ، ثم يحلل المحلول فى كل غرفة فى نهاية التجربة . ويجب الا يحدث أى تغير فى تركيز الحجره الأوسط . ويمكن معرفة كمية الكهرباء المارة ، من الزيادة فى تركيز كاثود الكولوميتر "K" . فإذا احتوى محلول الأنود (وزنه ag) على b جرام من الالكتروليت بعد التحليل فإن المحلول يحتوى على (a-b)g من الماء . وعند بدء التحليل كان المحلول الابتدائى يحتوى على dg من الالكتروليت فى نفس الكمية من الماء . والنقص فى تركيز الالكتروليت فى حجره

الأنود هو (d-b) g أو (d-b)/e equivalents ، حيث e الوزن المكافىء للمادة التى يجرى اختبارها . وإذا كانت c - عدد المكافئات من المادة المترسبة فى الكولوميتر K أثناء

التحليل الكهربى ، فإن عدد الانتقال للكاثيون t_+ يتحدد من العلاقة التالية

$$t_+ = \frac{a-b}{c.e}$$

ويتحدد عدد الانتقال للأنيون من العلاقة

$$t_- = (1-t_+)$$

تأين الماء : Ionization of water

سبق أن أوضحنا أن الماء موصل للكهربية بالرغم من أنه ضعيف جداً فى الأيونات ،

ويعتبر إلكتروايت ضعيف جداً يتأين كما يلي :



ويعتبر الماء كأنه حمض وقاعدة لأنه يعمل كمعطى للبروتون وكمستقبل للبروتون . ويمكن

حساب درجة تأين الماء كما يلي :

$$\text{درجة التوصيل النوعية للماء النقي عند } 25^\circ \text{ م} = 10^{-6} \times 0.44 \text{ أوم}^{-1}$$

$$\text{وحجم الجرام مكافئ (18 جم) من الماء عند } 25^\circ \text{ م هو } 18.1 \text{ مليلتر .}$$

وبذلك فإن درجة التوصيل المكافئة للماء هي :

$$10^{-6} \times 10^{-6} \times 9.90 = 18.1 \times 10^{-6} \times 0.44$$

و التوصيل المكافئ للماء عند تخفيف لانتهائى يساوى مجموع قيم التوصيل المكافئ عند تخفيف لانتهائى لأيون الهيدرونيوم والهيدروكسيل.

$$\text{H}_2\text{O}, \Lambda_{\infty} = 394.8 + 197.6 = 547.4 \text{ mhos}$$

∴ درجة تأين الماء عند 25° م هي :

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty} = 9.90 \times 10^{-7} / 547.4 = 1.81 \times 10^{-9}$$

مثال ٥ : إذا حلل نترات الفضة بين قطبين من البلاطين ، وكان وزن الفضة فى حجرة الأنود قبل التحليل هو 10.7٥ جم ، وبعد التحليل كان 9.٤٢٠ جم . ووزن الفضة فى حجرة الكاثود قبل التحليل هو 8.٣٤٦ جم ، وبعد التحليل كان 7.٥١٧ جم ، احسب عدد الانتقال لأيونى Ag^+ ، NO_3^- .

الحل :

يلاحظ أن التركيز فى الحجرتين فى بادئ الأمر كان متساويا : وحيث أن السائل كله فى كل حجرة قد تعرض لعملية التحليل ، وأن حجرة المهبط كانت أصغر من حجرة المصعد ، فإنها تحتوى كمية من الفضة أقل :

$$\frac{t_-}{1-t_-} = \frac{0.769}{0.755} = \frac{7.577-8.346}{9.420-10.075} = \frac{\text{النقص فى التركيز حول المهبط}}{\text{النقص فى التركيز حول المصعد}}$$

$$0.769 - 0.769 t_- = t_- 0.755 \quad \therefore$$

$$0.04 = t_- \quad \text{ومنها} \quad 0.769 = t_- 1.424 \quad \therefore$$

وهذا هو عدد الانتقال للأيون NO_3^- ،

عدد الانتقال لكاتيون الفضة $t_{Ag^+} = 0.46 = 1 - 0.54$

مثال ٦ :

عند تحليل محلول نترات الفضة السابق ثم الحصول على النتائج التالية :

النقص في الفضة في حجرة المصعد = ٠,٦٥٥ جم

فلز الفضة المترسب على المهبط = ١,٤٢٤ جم

احسب عدد الانتقال لأيون NO_3^- ، وسرعته بالنسبة لأيون الفضة Ag^+ في ذلك المحلول .

النقص الكلى في حجرتى المصعد والمهبط = ١,٤٢٤ جم من الفضة الذى ترسب على المهبط .

وحيث إن a - النقص في التركيز حول الأنود c - النقص في التركيز حول الكاثود .

$$\therefore c/a = t_- / 1 - t_-$$

$$c = t_- (a + c) ;$$

$$t_- = c / (a + c)$$

$$1 - t_- = a / a + c$$

$$\text{وبالمثل فإن : } 0.46 = \frac{0.655}{1.424} = 1 - t_- \quad \text{وهو عدد الانتقال للكاتيون}$$

$$\therefore t_+ (\text{عدد الانتقال للانيون}) = 1 - 0.46 = 0.54$$

$$1.17 = \frac{0.54}{0.46} = \frac{t_+}{1 - t_+} = \frac{\text{سرعة الأنيون}}{\text{سرعة الكاتيون}}$$

نوائد قياسات التوصيل :

تفيد قياسات التوصيل في الحصول على ماء خال من المواد المذابة ، ويمكن الحصول على ذلك ، وذلك بملاحظة توصيل الماء . وتستعمل قنطرة هويتستون المبسطة لهذا الغرض بعد إمرار الماء في أجهزة التبادل الأيوني المستخدمة لإزالة الأملاح منها .

وتستخدم قياسات التوصيل في تحديد ذوبانية الأملاح ، ودرجة (التحلل المائى) في محاليل الأملاح . وسبق أن أوضحنا أنه عند معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية ، يقل توصيل المحلول بسبب إزالة أيون الهيدروجين السريع ، وإحلال كاتيون القاعدة الأبطأ محلة . ولكن

عند نقطة التعادل تكون كل أيونات الهيدروجين قد أزيلت ، وتؤدي إضافة زيادة من القاعدة إلى زيادة تركيز أيون الهيدروكسيل . والنتيجة هي زيادة التوصيل . ونقطة التعادل عند المعايرة هي النقطة التي تكون درجة التوصيل عندها نهاية صفري ويمكن تعيينها من قياسات التوصيل . وهذه الطريقة ذات أهمية في المحاليل الملونة حيث لا يمكن استخدام الأدلة :

كما تستخدم قياسات التوصيل بكثرة في دراسة التغيرات الناتجة عن ظاهرة النفاذ في الخلايا الحية . وتدل الزيادة في درجة توصيل الخلية على أن هناك أيونات تمر خلال جدران الخلية إلى المحلول الموجود داخلها ، وعن طريق قياسات التوصيل يمكن تحديد فعالية جدران الخلية . وتعتبر قياسات التوصيل طريقة هامة جداً لتحديد وجود إلكتروليات أو عدم وجودها في التحضيرات البروتينية .

كما يمكن تحديد درجة تفكك الإلكتروليتات الضعيفة مثل حمض الخليك ، وذلك عن طريق قياسات التوصيل . وحيث أن درجة التوصيل المكافئة عند أي تركيز تعزى إلى عدد الأيونات الموجودة بين الأقطاب ، فإن درجة التوصيل المكافئة عند تخفيف لانتهائى تنتج عن كل الأيونات الممكنة التي قد تكون موجودة ، وهي درجة التوصيل المكافئة عند التأيين التام . وبذلك فإن حاصل ضرب درجة التوصيل المكافئة عند تخفيف لانتهائى \times درجة التأيين = درجة التوصيل المكافئة عند أي تركيز .

نظريات الإلكتروليتات القوية Theory of strong electrolytes

يمكن تقسيم الإلكتروليتات على أساس ميلها لى تتأين إلى نوعين :

أ - الكتروليتات قوية .

ب - الكتروليتات الضعيفة .

أ - الإلكتروليتات القوية هي التي تتأين إلى حد كبير ، أو تقريبا تماما في المحلول . وأن نسبة توصيلها $(\Lambda / \Lambda_0 \text{ (or } \Lambda_{\infty}))$ تقترب من الوحدة . كما أنها لا تقيس درجة تأينها الحقيقية . وتكون محاليل الأملاح الكهروتكافؤية (electrovalent salts) الكتروليتات قوية .

ب - الإلكتروليتات الضعيفة هي تلك التي تقوم بتأين ضعيف جداً في المحلول . وتعتبر نسبة توصيلها ، مقياساً لدرجة تأينها . وأمثلتها الشائعة هي حمض الأسيتيك . وجميع

الأحماض العضوية ، وحمض الكربونيك .

وإن التعبير بأن الالكتروليتات القوية ، تكون تامة التفكك إلى أيونات ، عند جميع التركيزات ، يعتبر إفراطاً في التبسيط . ومع ذلك فقد تحقق كلوروش ، تجريبياً ، عند رسم العلاقة بين التوصيل المكافئ للالكتروليتات ، مقابل الجذر التربيعي للتركيز ، أن تلك الالكتروليتات ، التي تنتج لها أساسياً علاقة يمثلها خط مستقيم ، هي عبارة عن الكتروليتات قوية ، بينما تصنف تلك الالكتروليتات التي تقرب من حد المحلول المخفف بطريقة تماسية تقريباً (tangentially) ، بأنها الكتروليتات ضعيفة . وفيما يلي موجز وصفى عن النظريات المختلفة ، المتاحة لتفسير سلوك الالكتروليتات القوية .

نظرية أرهينيوس Arrhenius theory

نعتبر لدينا جزيئاً متعادلاً AB ، يتفكك عند الاتزان طبقاً للمعادلة



ويتطبيق قانون فعل الكتلة نجد أن

$$K_a = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} \quad (10)$$

حيث a - فعاليات المكونات العديدة ، ومن التعريف $a = \gamma \cdot C$ (أو $a = C \cdot \gamma$) حيث C - التركيز ، γ - معامل الفعالية . إذا أنه لا يمكن إهمال معامل الفعالية γ - معامل بالنسبة للمحاليل المركزة . ولكن يمكن بالنسبة للمحاليل المخففة اعتبار أن الفعالية ، تساوى التركيز (حيث معامل الفعالية يساوى الوحدة) .

وحيث أنه يمكن كتابة المعادلة (10) بالصورة التالية

$$k_c = \frac{C_{A^+} \times C_{B^-}}{C_{AB}} \quad (11)$$

ونفترض أن الكسر α من الملح ، متفكك في محلول تركيزه C ، فإنه عند الاتزان يكون

$$C_{AB} = C(1 - \alpha) \quad ; \quad \text{and} \quad C_{A^+} = C_{B^-} = C\alpha$$

وبالتعويض في العلاقة (١١) ، نجد أن

$$K_c = \frac{C \alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad (12)$$

وحيث أن نسبة التوصيل ، تساوى درجة التفكك (أى أن $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$) ، فإن المعادلة (12) تصبح

$$K_c = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad , \text{ or} \quad (13)$$

$$K_c = \frac{\Lambda^2}{V \Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (14)$$

حيث $V = \frac{1}{C}$ (التخفيف) . وتعرف العلاقة (14) بمعادلة قانون أوستفالد للتخفيف . وقد أوضح أرهينيوس أن جزيئات الإلكتروليتات تنقسم إلى جسيمات مشحونه مجرد ذوبانها ، وليس نتيجة للتيار الكهربى ، كما افترض غيره من قبل . وهذه الجسيمات هى التى تفسر الخواص التى يمكن الربط بينها بين خاصية توصيل التيار الكهربى وكذلك طبيعة التفاعلات الكيميائية .

نظرية أرهينيوس عن التفكك الإلكتروليتى :

١ - تنقسم الإلكتروليتات بمجرد ذوبانها فى الماء إلى جسيمات مشحونه تسمى الأيونات ، كل أيون يحمل شحنة كهربية واحدة أو أكثر ، وإن الشحنة التى يحملها الأيون تساوى تكافؤه .

٢ - عدد الشحنات الموجبة على الكاتيونات تساوى عدد الشحنات السالبة على الأنيونات .

٣ - عملية تفكك ، أوتأين الإلكتروليت هى عملية عكسية وتتوقف حالة الإتران على نوع الإلكتروليت ، وتركيزه فى المحلول المائى ، ويحدث التأين فى بعض المركبات الإلكتروليتية على مراحل متتالية كما فى حالة الأحماض عديدة القاعدية ، كالكبريتيك ، والفسفوريك . وبذلك يتكون المحلول الإلكتروليتى من الكاتيونات والأنيونات والجزيئات غير المتفككة . وكلما كان المحلول مخففاً كانت درجة أو مدى التفكك كبيراً . ويصبح التفكك تاماً فى المحاليل المخففة تخفيفاً لانهائياً .

٤ - الأيونات هي جسيمات منفصلة للمذاب ، لكل خواصه الكيميائية والطبيعية الخاصة به. وكل نوع من أنواع الأيونات قادر على أن يؤثر على الخواص التي يمكن الربط بينها للمحاليل مستقلاً عن النوع الآخر - الأيونات والجزيئات الموجودة . وفي بعض المركبات مثل عديدة البروتون polyprotic acids التي تتأين على خطوات متتابعة.

الحقائق التي تفسرها نظرية أرهينيوس :

إن الافتراضات العامة عن نظرية أرهينيوس للتحلل الإلكتروليتي تعتبر جزءاً من النظرية الحديثة الخاصة بالمحاليل الإلكتروليتية، بحيث يصعب التصور بأن هذه النظرية لم تكن مقبولة قبلاً عاماً حتى القرن الثامن عشر، بعد أن افترضها العالم السويدي أرهينيوس عام 1887 . وكانت هذه النظرية ناجحة نجاحاً واضحاً في الربط بين الحقائق عن المحاليل المائية للأحماض ، القواعد والأملاح - تلك المركبات التي عرفت كالكتروليتات لأن محاليلها المائية توصل التيار الكهربى .

ومن ضمن الحقائق التي أمكن تفسيرها بصورة مرضية هي

١ - سبب توصيل الكتروليتات للتيار الكهربى بخلاف اللالكتروليتات . فحيث أن الجسيمات المشحونة ، توجد في المحاليل الإلكتروليتية ، فهي التي تهجر نحو الإلكترود المناسب بتأثير الجهد الكهربى لكى تفرغ شحنتها هناك. وعندما تكون الدائرة متصلة فإن التفاعل الكيميائى سوف يحدث أثناء عملية تعادل الأيونات . أما المواد غير الإلكتروليتية فإنها لا تتفكك ، ولا تنجذب جزيئاتها المتعادلة نحو الأقطاب .

٢ - فسرت أسباب التغيرات الكبيرة في الضغط البخارى ، نقطة الغليان ، والتجمد، والضغط الأسموزى الناشء عن الإلكتروليتات عند مقارنتها بتركيزات من مذاب غير متفكك ويتساوى معها في التركيز الجزيئى .

وبالنسبة لمذاب ذى درجة تفكك عالية مثل NaCl أو $CaCl_2$ فإن درجة التأثير سوف تكون مرتين أو ثلاث مرات، مثل التأثير الناتج عن المذاب غير المتفكك .

وكما سبق ذكره تقاس درجة الشنوذ للمحلول بواسطة مقدار يسمى i ، وهي عبارة

عن النسبة بين القيم الملاحظة ، إلى العادية .

$$i = \frac{\text{observed value of colligative property}}{\text{normal value of colligative property}}$$

ويسمى التعبير (i) بمعامل فانت هوف Van't Hoff factor للمحلول. وبالنسبة للإلكتروليتات تكون قيمة $i = 1$ عند جميع التركيزات ، وبالنسبة للإلكتروليتات تكون قيمة i أكبر من الوحدة ، وعلاوة على ذلك تزداد (i) كلما كان محلول الإلكتروليت مخففاً، حتى تخفيف لانهاى حيث تصل إلى نهاية عظمى (وهذه النهاية العظمى = ٢ لكلوريد البوتاسيوم، ٢ لكلوريد الباريوم) . ومن قيمة i يمكن حساب قيم الخواص الأخرى (الجامعة) التى يمكن الربط بينها. وتزداد قيمة i عادة بزيادة درجة الحرارة ، ولذلك فإن تلك الخواص التى يمكن الربط بينها والمحسوبة من قيمة i ، تكون خاصة بدرجة الحرارة التى تحدد عناصرها.

٢ - فسرت لماذا تظهر محاليل الإلكتروليتات ذات الأيون المشترك خواصاً كيميائية مشتركة . فمثلاً جميع الهيدروكسيدات القلوية تعطى أيون OH^- الذى يعزى إليه طعم القلويات وتفاعلاتها اللونية مع الأدلة .

٤ - فسرت عند خلط محاليل أملاح NaCl ، K_2SO_4 ، لماذا يحتمل تكون أربعة أنواع من الأملاح الممكنة عند تبخير الماء .

٥ - أعتبر أرهينيوس أن السرعات الأيونية لاتعتمد على تركيز المحلول. وأرجع التغير فى التوصيل المكافئ بتغير التركيز ، إلى حدوث تغير فى عدد الأيونات الناتجة من واحد مكافئ من الإلكتروليت .

وعلى أساس ذلك ، أعلن أنه يمكن تفسير نتائج هيتورف (المتعلقة بانتقال الإلكتروليتات) ، أو نتائج أوستفالد (بالنسبة لسرعة التفاعل الكيميائى بين محاليل الإلكتروليتات) ، كما أعلن أنه يمكن الحصول على مدى التفكك الفعلى لإلكتروليت (أى درجة تأينه) من قياسات التوصيل $(\alpha = \Lambda / \Lambda_\infty)$ ، وأن التوصيل الأيونى ، وبالتالي الانزلاق الأيونى . لايعتمد على تركيز الإلكتروليت .

وبالرغم من أن نظرية أرهينيوس أدت إلى تقدم هائل بالنسبة لمعلوماتنا عن السلوك الجزيئى فى المحلول الإلكتروليتى ، إلا أن تلك النظرية قوبلت بصعوبات حادة عند تطبيقها على الإلكتروليتات القوية .

الصعوبات التي واجهت نظرية أرهينيوس ولم يمكنها تفسيرها .

١ - إن الألكتروليتات متوسطة القوة ، لم تطع قانون أرهينيوس للتخفيف . إذ أن قيم درجة التفكك للألكتروليتات القوية ، الناتجة من نسبة التوصيل ($\Lambda / \Lambda_{\infty}$) لم تتفق مع تلك القيم الناتجة من معامل فانت هوف . كما أن قيم الإيزان المحسوبة من قانون فعل الكتلة ، كانت بعيدة عن المقدار الثابت .

٢ - تنبأت نظرية أرهينيوس ، بأن أعداد الانتقال لكل من الكاتيونات ، والأنيونات ، يجب أن تزداد بالتساوي ، مع زيادة التخفيف . ولكنها لم تعط تفسيراً لماذا يحدث إختلاف في سرعاتها النسبية .

٣ - بالرغم من أن أحد السمات المميزة الهامة لنظرية أرهينيوس ، هو أنها تعزى عملية التفكك إلى نويان الإلكتروليت ، وأن التفكك يحدث مجرد نويان الألكتروليت في الماء ، إلا أنها لم تفسر دور المذيب في عملية التأين . ويبدو أنها أمملمته ، وعاملت المذيب كما لو كان وسطاً خاملاً .

٤ - أوضحت أطراف الإمتصاص للمحاليل المخففة للألكتروليتات القوية ، عدم وجود دليل على وجود جزيئات غير متفككة .

٥ - لم يفسر أرهينيوس حقيقة أن المواد المنصهرة مثل NaCl ، NaOH ، موصلة جيدة للكهربية . ولابد حينئذ أن تحتوى على أيونات في حالتها المنصهرة . ولكن أعتبرت نظرية أرهينيوس أن التأين يحدث فقط ، عندما تكون المواد الألكتروليتية مذابة في محاليل مائية .

٦ - تؤكد الحقائق أن الإنزلاق الأيوني ، وبالتالي أعداد الحمل للأيونات تعتمد على تركيز الألكتروليت .

٧ - إن الحيود عن قوانين الضغط الأسموزي ، سواء بالنسبة لمحاليل الألكتروليتات القوية وحتى الضعيفة ، إنما يعزى إلى تأثير قوى التجاذب المتبادل بين الأيونات (وهو ما لم تفسره نظرية أرهينيوس ، وأكتفت بأنه يرجع فقط إلى التغيرات الحقيقية في درجة التأين ، والتي بناء عليه وضعت العلاقة المعروفة بين درجة التأين ، ومعامل فانت هوف) .

وإن النظرية الألكتروليتية للتكافؤ ، ونتائج دراسات أشعة X لبلورات الأملاح ، المرتبة ، كأنها الكتروليتات قوية ، أدت بنا إلى أن نعتقد ، بأنها تكون تامة التأين عند تركيزات متوسطة ، وبالتالي ، فإن التغير في التوصيل المكافئ لا يمكن أن يعزى الى التغير في

عدد الأيونات (خصوصاً وأن هذا العدد يكون ثابتاً بالنسبة لواحد جرام مكافئ من الألكتروليت ، عند جميع التركيزات) . وحينئذ ، فإن النقص في قيمة التوصيل المكافئ ، يجب أن يعزى إلى نقص في السرعة الأيونية بزيادة التركيز . وهذا هو أساس نظرية التجاذب المتبادل بين الأيونات (interionic attraction theory) . وترجع معاملتها كيميا إلى ديباي - هوكل (١٩٢٣) ، واونساجر . (١٩٢٦) .

ظهور النظرية الأيونية الحديثة :

لكي يمكن تفهم كيفية ظهور النظرية الأيونية الحديثة، لابد من دراسة تكون المركب من وجهة نظر التركيب الكهربي .

١ - المركبات ذات الترابط الكهربي :

دلت دراسات حيود الأشعة السينية على مكونات بعض المركبات مثل $Na_2 SO_4$ ، KCl ، NaI أنها تتكون من العناصر الأساسية عن طريق انتقال الألكترونات من ذرة إلى أخرى وتسمى المركبات الكهروكافؤية (electrovalent compounds). فمثلاً تصبح ذرة الصوديوم موجبة التكهرب أو الكلور سالبة التكهرب ، ويلورة مثل هذه المادة تتكون كلية من أيونات ولاحتوى على مركبات غير متأينة .

٢ - المركبات ذات الترابط التساهمي :

هناك بعض المركبات التي تتكون عن طريق المشاركة في الإلكترونات مثل كلوريد الهيدروجين ، وكذلك الماء . وهذه المشاركة في الإلكترونات تؤدي في أغلب الأحيان إلى تكون جزيئات قطبية (polar). وتلعب القطبية دوراً هاماً جداً في قدرة الماء على دعم التآين. وتسمى الجزيئات بأنها ثنائية القطبية (dipoles) (لها قطب موجب عند طرف الجزيء الذي به هيدروجين وقطب سالب عند الطرف الآخر الذي به الشحنة السالبة) .

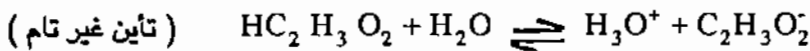
Dipole moment = charge on electrical center \times distance between the centers

عزم مزوج القطب = الشحنة على المركز الكهربي \times المسافة بين المركزين

تفسير ميكانيكية التآين :

لم تفسر نظرية أرهينيوس ميكانيكية التآين . وعملية تآين الجزيئات ذات الترابط الكهربي هي ببساطة فصل الأيونات الموجودة من البدء $Na^+Cl^- \rightarrow Na^+ + Cl^-$. وبذلك فإن النويانية. والتآين متماثلان حيث المادة تامة التآين في الحالة الصلبة أو في

محلول . إلا أنه فى المحاليل فإن جزيئات الماء قد تكون مرتبطة بالأيونات عن طريق التآين القطبى (مثل ماء الهيدرة أو الإماهة) . أما تآين المركب التساهمى فإنه يحدث نتيجة تفاعله مع المذيب . ويستتبع تآين الأحماض فى الماء انتقال البروتونات من الحمض التساهمى إلى جزيئ الماء .



والإلكتروليات تامة التآين تسمى إلكتروليات قوية ، ومحدودة التآين تسمى إلكتروليات ضعيفة .

تأثير التجاذب الأيونى على الفاعلية Ionic Activity

لم تتعرض نظرية أرهينيوس لتأثير الأيونات المختلفة على بعضها فى المحلول . كما افترضت نظرية أرهينيوس أن لكل إلكتروليات درجة تآين خاصة به ، تختلف تبعاً لنوع الإللكتروليات ، وزعمت أن التآين يكون كاملاً فى المحاليل المخففة جداً

ومن ثم يكون لها فى هذه الحالة أقصى قيمة من التوصيل . أما فى حالة الإللكتروليات الضعيفة فإن تآينها عند نفس الدرجة من التركيز لا يكون كاملاً . وبالرغم من أنها اعتبرت أن كل أيون يتصرف مستقلاً عن الأيونات الأخرى الموجودة فى المحلول ، إلا أن دراسة الخواص الكهروستاتيكية تتطلب ألا ننسى أن الأيونات مختلفة الشحنة يجذب كل منها الآخر . فإذا فرض لدينا محلول مخفف جداً لإلكتروليات يحتوى على رابطة كهربية مثل كلوريد الصوديوم ، فإن الأيونات تكون بعيدة جداً عن بعضها فى المحلول لدرجة أن قوى التجاذب بين الأيونات مختلفة الشحنة تقل حتى تساوى الصفر . وسوف تتصرف الأيونات مستقلة عن بعضها فى هذه الحالة ، وتصيح للخواص الجامعة التى يمكن الربط بينها وغيرها من الخواص قيم ضعف تلك القيم بالنسبة للإللكتروليات عند نفس التركيزات (فى محلول ٠,٠٠١ مولار من اللإللكتروليات تنخفض نقطة تجمد المحلول بمقدار ٠,٠٠١ × ١,٨٦ °) ولكن بالنسبة للإللكتروليات القوية عند نفس التركيز والذى يكون أيونين ، فإن القيمة لا بد أن تصبح الضعف (وهذا هو الذى يحدث) . وعند زيادة التركيز فإن التغير فى نقطة التجمد سوف لا يصح ضعفها بالنسبة للمذاب غير المتفكك (أى يحدث حيود) . وبعبارة أخرى فإن الأيونات تفقد بعض قدرتها على تغيير تلك الخاصية التى يمكن ربطها بخواص أخرى

بالنسبة للمحلول (أو الجامعة). ويتوالى زيادة التركيز، تزداد قيمة ذلك الحيويد ، ويرجع ذلك إلى أنه بزيادة التركيز وبالتالي إنقاص المسافة بين الأيونات ، فإن قوى التجاذب تصبح محسوسة ، وتفقد الأيونات بعضاً من قدرتها على التأثير على الخواص الجامعة التي يمكن الربط بينها. وبعبارة أخرى يكون لها ما يسمى بالتركيز الفعال (effective concentration) الذي هو أقل مما يتوقع من التركيز الحقيقي . ويسمى هذا التركيز الفعال بفعالية الأيون (activity of the ion) . ومعامل الفعالية هو النسبة بين الفعالية إلى مولالية الأيون (molality coefficient of the ion) . ويعبر عنها بالرمز γ (جاما) $\gamma = a/m$ activity coefficient of the ion . وأحياناً يعبر عن معامل الفعالية بالرمز (f) .

معامل الفعالية للأيون : هو العدد الذي يضرب في المولالية (التركيز الجزيئي الجرامى الحقيقى للأيون) للحصول على الفعالية .

ومن الجدير بالذكر أن قيم معامل الفعالية لأيونين يكونان إلكتروليتا عند تركيز معين ليس من الضروري أن يكونا متساويين لكن غالباً ما يؤخذ متوسط القيم .
وتصبح للفعالية أدنى قيمة عند تركيز حوالى IM. وذلك لوجود تأثيرات أخرى غير التجاذب بين الأيونات ليس مجال ذكرها الآن .

مثال : أحسب فعالية الأيونات فى محلول 0.5M من كلوريد الصوديوم عند ٢٥° م .
وأحسب الضغط الأسموزى لذلك المحلول علماً بأن معامل الفعالية = ٠,٦٨ .
الحل :

$$a_{Na}^+ = a_{Cl}^- = 0.50 \times 0.680 = 0.340$$

وبذلك فإن التركيز الفعال للمذاب فى ذلك المحلول هو $0,٣٤٠ \times ٢ = ٠,٦٨٠$ وهذه هى القيمة المستخدمة فى حساب أى خاصية يمكن ربطها بخواص أخرى مثل الضغط الأسموزى .

$$p \times 1 \text{ liter} = 0.680 \text{ mole} \times 0.0821 \text{ liter - atm/ mole/ degrees} \times 298 \text{ degrees}$$

$$P = 16.63 \text{ atm.}$$

وإن التغيرات فى القيم الأسموزية لمحاليل الإلكتروليتات الضعيفة ليست قاصرة فقط على التغيرات الحقيقة فى درجة التأيين، ولكن تلعب قوى التجاذب بين الأيونات دوراً ينتج عنه

أن التركيز الفعال للأيونات أو النشاط الأيوني (أو الفعالية) يصبح أقل من التركيز الحقيقي للأيونات .

ويكون الموقف أكثر تعقيداً بالنسبة للإلكتروليات غير تامة التفكك ، فإذا اعتبرنا إلكترولياً معيناً يتفكك إلى أيونين بنسبة ٢٠٪ في محلول ٠.١ مolar ، فإن التركيز الفعلى لكل أيون سوف يكون 0.02M ، ويكون التركيز الأيوني الكلى هو 0.04M . ولكن ، غالباً ماتأخذ قوى التجاذب بين الأيونات دورها وينتج عنها تركيز فعال أو فعالية (أو نشاط) للأيونات تختلف عن التركيز الأيوني الفعلى . ويتضح بذلك أن درجة التأين التى حسبها أرهينيوس من العلاقة بين معامل ثانت هوف، ودرجة التأين، لاتعطى درجة التأين الفعلية .

ولكن ثبت علمياً أن حمل الأيون يتغير بتغير التركيز ، وأن التغير فى التوصيل بتغير تركيز الإلكتروليات يرجع إلى التغير فى عند الحمل الأيوني ، وبما أن النسبة بين أعداد الحمل للكاتيون والأيون هى نفس النسبة بين سرعتيهما فإنه يتبع ذلك أن تتأثر سرعة الأيون بتغير التركيز .

وحيث أن الإلكتروليات القوية تامة التأين فى المحلول أياً كان تركيز محلول الإلكتروليات، فإن معنى ذلك أن درجة التأين تصبح غير ذات موضوع فى حالة الإلكتروليات القوية، وليس لها دخل إطلاقاً فى زيادة التوصيل بإزدياد التخفيف كما تنص عليه نظرية أرهينيوس . ولا بد حينئذ أن تكون زيادة التوصيل عند زيادة التخفيف راجعة إلى زيادة سرعة الأيونات .

نظرية ديبيى وهو كل :

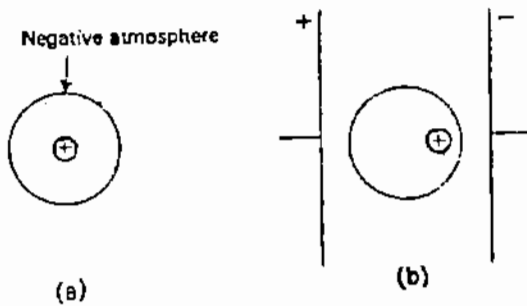
حتى عام ١٩٢٣ عندما أعلن ديبيى وهو كل نظريتهما عن التجاذب بين الأيونات لم يكن لظاهرة الفعالية ، ومعامل الفعالية تفسير يقنع . وتبنى هذه النظرية على أسس رياضية عالية استخلصت من اعتبارات أساسية لسلوك الأيونات فى المحلول، وسنكتفى هنا بدراسة هذه الإعتبارات الأساسية من وجهة النظر الوصفية . وتعتمد هذه النظرية على إعتبار أن الإلكتروليات القوية تكون تامة التأين (التفكك) إلى أيونات . ويعزى الحيود الملاحظ عن السلوك المثالى إلى التعاملات الكهربية المتبادلة بين الأيونات . ويشتمل ذلك على عاملين (سبق الإشارة إليهما عند دراسة تغير التوصيل النوعى بتغير درجة الحرارة، والتركيز) سوف نناقشهما بتوسع أكبر :

أ - الجو الأيوني ionic atmosphere

ب - تأثير عدم التماثل أو تأثير الاسترخاء asymmetry or relaxation effect
وقد عدل أونساجر فيما بعد هذه العلاقات الرياضية وحصل على معادلة جديدة إلا
أنها كانت مرضية فقط عند درجات تركيز منخفضة وتتلخص نظرية ديبياي وهوكل فيما يلي

١ - يحاط كل أيون في محلول إلكتروليتي ذي تركيز معين بعدد من الأيونات المضادة
له في الشحنة ، ويطلق على هذا النظام ، 'الجو الأيوني' (ionic atmosphere) .
ومحصلة شحنة هذا الجو الأيوني تضاد شحنة الأيون المركزي ، وينشأ هذا الجو الأيوني
نتيجة لوجود قوى تجاذب كهروستاتيكية بين الأيونات متضادة الشحنة ، وقوى تنافر بين
الأيونات متماثلة الشحنة . ويؤدي ذلك الجو الأيوني إلى حدوث نقص في سرعة الأيون .
ويفسر هذا التأثير على سرعة حركة الأيون بتأثير عدم التماثل ، أو تأثير الإسترخاء .

٢ - يوجد الأيون المركزي في مركز الجو الأيوني ، في عدم وجود تأثير من مجال
كهربى خارجى . ويحيط الجو الأيوني بالأيون المركزى بانتظام . وفي حالة تأثير جهد كهربى
خارجى . يفقد الجو الأيوني تماثله ، نظراً لأن الأيون المركزى يميل للتحرك نحو القطب
المخالف له في الشحنة ، بينما يميل الجو الأيوني للتحرك فى الإتجاه المضاد لحركة الأيون
المركزى . وينتج عن ذلك أن يفقد الجو الأيوني تماثله حول الأيون المركزى الذى أصبح فى
حالة حركة تحت تأثير الجهد الكهربى المستخدم . شكل (٢٣) أنظر أيضاً الشكل (١٥) .



شكل (٢٣) (a) جو أيوني متماثل حول أيون موجب فى عدم وجود مجال كهربى .

(b) كاتيون موجب والجو الأيوني المحيط به ، فى وجود مجال كهربى

(نشأة تأثير عدم التماثل)

٣ - تتحرك الأيونات كل منها نحو القطب الملائم وفقاً لشحنتها الكهربائية ، وذلك بتأثير جهد كهربى خارجى ، فى حين يلزم الجو الأيونى المضاد له فى الشحنة ، بعض الوقت لكى يعدل نفسه . وحيث أن الأيون والجو المحيط به متجانبان كهربياً ، فإن ذلك سوف ينتج عنه إبطاء لحركة الأيون .

٤ - تواجه الأيونات أثناء حركتها مقاومة ناشئة عن قوة احتكاك بينها وبين جزيئات المذيب . ويتوقف مقدار هذه المقاومة على سرعة الأيونات (يفرض أن جزيئات المذيب تبقى ساكنة) ، وعلى لزوجة المذيب .

٥ - يتعرض الجو الأيونى المحيط بالأيون المركزى والمضاد له فى الشحنة باستمرار لحالة عدم تماثل ، طالما كان فى حالة مستمرة بتأثير الجهد الكهربى الخارجى . وتكون كثافة الشحنة الكهربائية فى الجو الأيونى فى المنطقة أمام الأيون المركزى المتحرك أقل من كثافتها ، فى حالة الجو الأيونى المتماثل . بينما تكون كثافة الشحنة الكهربائية فى المنطقة الواقعة خلف الأيون المركزى المتحرك أكبر من كثافتها فى حالة التماثل . وأثناء ذلك يحاول الجو الأيونى أن يستعيد تماثله حول الأيون المركزى المتحرك . أى يصبح الجو الأيونى فى حالة مستمرة من التداعى والتكوين (أى استعادة التماثل) . وهذه العملية تحتاج إلى وقت تحدث فيه . ويستمر عدم تماثل الجو الأيونى حوله طالما أن الأيون فى حركة مستمرة أثناء مرور التيار الكهربى . وتقل سرعة تحرك الأيون نحو القطب المخالف له فى الشحنة الكهربائية بمقدار يتوقف على كثافة شحنة الجو الأيونى (كثافة الشحنة خلف الأيون أكبر من كثافتها أمامه) التى تتوقف بدورها على تركيز محلول الإلكتروليت . كما أن الجو الأيونى المكون من أيونات مضادة فى شحنتها لشحنة الأيون المركزى ، ومعها جزيئات المذيب (المتألفة مع أيونات الجو الأيونى) يميل للتحرك فى الإتجاه المضاد لحركة الأيون المركزى بتأثير التيار الكهربى (أى emf المؤثرة) ، مما يؤدي إلى التقليل من سرعة الكاتيونات أو الأيونات الموجودة داخل الجو الأيونى . أى أن ذلك يؤدي إلى حدوث تأخير إضافى ، يكافئ زيادة فى لزوجة المذيب بالنسبة للأيون المتحرك . وبذلك فإن الجو الأيونى يميل إلى سحب الأيون المركزى معه وهذا ما يعرف بالتأثير الكهروستاتيكي .

٦ - يؤدي تكون هذه الأجواء الأيونية إلى توزيع أيونى فى المحلول ذى نظام محدد (غير عشوائى) بحيث تكون الأيونات غير مطلقاً الحرة فى حركتها . وقد وجد ديباى وهو

كل وأونساجر" أن تأثير الجو الأيوني يتوقف على الجذر التربيعي لتركيز المحلول الإلكتروني، ومن ثم تتأثر سرعة الأيونات وتوصيل الإلكترونيات بتغير التركيز .

٧ - عند تخفيف المحلول الإلكتروني ، تبتعد الأيونات عن بعضها البعض ، وتقل قوى التجاذب بين الأيونات المتضادة في شحناتها الكهربائية ، وبذلك تتداعى الأجواء الأيونية بحيث تنعدم قوى التجاذب بين الأيونات لتباعدها بدرجة كبيرة نسبياً عن بعضها عندما يخفف محلول الإلكترونيات تخفيفاً كافياً . ولا تصبح هناك فرصة لتكوين الأجواء الأيونية . وتكون حينئذ حرة في حركتها تحت تأثير المجال الكهربى المستخدم ، ويصبح توزيع الأيونات عشوائياً تماماً . ويتضح بذلك أن زيادة درجة التوصيل لمحلول الكتروليتى بزيادة التخفيف ترجع إلى زيادة سرعة الأيونات .

ويلزم بذل شغل للتغلب على قوى التجاذب الأيونية (يسمى طاقة التخفيف) حتى يمكن حدوث هذا التداعى فى الأجواء الأيونية .

وبالنسبة لأبسط أنواع المحاليل عند تركيزات منخفضة فإن العلاقة الرياضية النهائية هى :

$$\log \gamma = - Kz^2 \sqrt{\mu} \quad (15)$$

حيث γ - يسمى معامل الفعالية للأيون تحت الدراسة .

z - تكافؤ الأيون بفض النظر عن إشارة شحنته .

K - مقدار ثابت يشمل مقادير ثابتة، بجانب درجة حرارة المحلول ، وثابت العزل للمذيب.

μ - القوة الأيونية للمحلول ويمكن حسابها من المعادلة .

$$\mu = \sum 1/2 C z^2 \quad (16)$$

\sum - تدل على مجموع الحدود $1/2 C z^2$ لكل نوع من الأيونات الموجودة فى المحلول

C - التركيز الجزيئى الجرامى للأيون .

z - تكافؤ الأيون .

وفعالية الأيون عبارة عن حاصل ضرب تركيز الأيون فى معامل فعالية .

مثال (٧) احسب القوة الأيونية لمحلول من $0.001M$ من كلوريد الصوديوم، $0.002M$ من كلوريد الباريوم . واحسب فعالية أيونات الصوديوم والباريوم فى المحلول عند

٢٥م علما بأن K عند هذه الدرجة = 0.509 .

الحل :

قيمة $1/2 \sum C z^2$ التي يمكن إيجادها في المحلول (بالنسبة لأيون الصوديوم) + أيون

الكلوريد في NaCl + (أيون الباريوم + أيون الكلوريد في BaCl₂)

$$\mu = 0.5 \left[0.001 \times 1^2 + 0.005 \times 1^2 + 0.002 \times 2^2 \right] \text{ or}$$

$$\mu = 1/2 \times 0.001 \times 1^2 (0.0005) + 1/2 \times 0.001 \times 1^2 (0.0005) + 1/2 \times 0.004 \times 1^2 (0.002) + 1/2 \times 0.002 \times 2^2 (0.004) = 0.007$$

فعالية أيون الصوديوم

$$\log \gamma_{\text{Na}^+} = -0.509 \times 1^2 \times \sqrt{0.007}$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 0.91 \quad , \quad a_{\text{Na}^+} = 0.91 \times 0.001 = 0.0009 \text{ M}$$

فعالية أيون الباريوم

$$\log \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = -0.509 \times 2^2 \times \sqrt{0.007}$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.68 \quad ; \quad a_{\text{Ba}^{2+}} = 0.68 \times 0.002 = 0.0014 \text{ M}$$

وفي هذا المثال أعتبرت قيمتى المولالية والمولارية متساويتين . والمعادلة الخاصة

بالمقدار $\log \gamma$ لا تحتوى أى حد خاص بطبيعة الأيون، ماعدا تكافؤه . وهى بذلك تساعد

على حساب قيمة γ لأى أيون بمفرده عن طريق عدد الأيونات كلها الموجودة فى المحلول

وتكافؤهما .

مثال (A)

أحسب القوة الأيونية لمحلول يحتوى على CaCl₂ 0.001M , KCl 0.002M

$$m_{\text{K}^+} = 0.002 \quad , \quad m_{\text{Ca}^{2+}} = 0.001 \quad ; \quad m_{\text{Cl}^-} = 0.004$$

$$\mu = 0.5 (0.002 \times 1^2) + (0.001 \times 2^2) + (0.004 \times 1^2) = 0.005 .$$

$$\text{K}^+ \qquad \qquad \text{Ca}^{++} \qquad \qquad \text{Cl}^-$$

$$\log \gamma_{\text{K}^+} = \log \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.5 \times 1^2 \sqrt{0.005} = -0.035$$

$$\gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \text{antilog} -0.035 = 0.92$$

$$\log \gamma_{\text{Ca}^{++}} = -0.5 \times 2^2 \sqrt{0.005} = -0.14$$

$$\gamma_{\text{Ca}^{++}} = \text{antilog} -0.14 = 0.72$$

$$a_{K^+} = 0.92 \times 0.002 = 0.0018$$

$$a_{Cl^-} = 0.92 \times 0.004 = 0.0037$$

$$a_{Ca^{++}} = 0.72 \times 0.001 = 0.00072$$

وفى المحاليل المائية التى تزداد قوتها الأيونية عن 0.01 فإن تأثير القوة الأيونية عند

$$\log \gamma = -0.5 Z^2 \sqrt{\mu} \quad \text{معامل الفعالية لكل أيون تحده المعادلة}$$

ونتيجة لذلك فإن معامل الفعالية للأيون المعين يكون مقداراً ثابتاً ، مادامت القوة الأيونية للمحلول ثابتة . وبعبارة أخرى . يمكن تغيير تركيز الأيون المعين ، فى حين يبقى معامل فعالية ثابتاً بتنظيم القوة الأيونية للمحلول . ومن الطبيعى أن ثبات معامل الفعالية لاينتج عنه ثبات الفعالية (الفعالية = تركيز الأيون × معامل فعالية) . وتتفق معادلة إيجاد γ نظرياً مع النتائج العملية عند التركيزات المنخفضة . وعند تخفيف لانهاى فإن الفعالية تساوى التركيز .

دور المذيب فى عملية التآين :

بالرغم من أن المذيب يلعب دوراً هاماً جداً فى عملية التآين ، إلا أن نظرية أرهينيوس لم تتعرض له إطلاقاً . فعملية تآين الحمض هى عملية تتضمن تفاعلاً مباشراً بين الحمض وجزيئات الماء . ينتج عنها تكوين أيون الهيدرونيوم H_3O^+ ، وكذلك بالنسبة للمركبات ذات الرابطة شبه التساهمية (semicovalent) فإن عملية التآين ليست إلا عملية يحدث فيها عادة تفاعل مع الماء ينتج عنه أيونات معاهة .

ومن الأدوار الهامة التى يلعبها المذيب فى عملية التآين هى إضعاف قوى التجاذب الكهروستاتيكية الموجودة بين أيونات الألكتروليت ، وبين هذه الظاهرة يكون من المتوقع أنه تجذب الأيونات المتضادة فى الشحنة بعضها البعض بقوة كافية لتظل على صورة جزيئات غير متفككة . ولكن يلعب المذيب دوراً حيوياً للغاية فى إنقاص مقدار قوى التجاذب . ويحدث ذلك بطرق مختلفة :

فى حالة الماء وهو مركب قطبى ، تنجذب جزيئاته إلى الأيونات وتكون جواً من جزيئات الماء ذات وضع خاص حول تلك الأيونات . ويؤدى هذا النظام إلى جعل مراكز الأيونات بعيدة عن بعضها البعض ، وبالتالي يساعد على إضعاف قوى التجاذب بينهما . كما أن ثابت العزل

الكبير للماء يقلل من تأثير قوى التجاذب ، ففي جزيء كلوريد الصوديوم Na^+Cl^- ترتبط أيوناته ببعضها البعض بقوة تجاذب كهروستاتيكية F ، وتعتمد هذه القوة وفقاً لقانون كولوم على شحنة كل من الأيونين q ، q' ، وعلى المسافة بين مركزي الأيونين ، وعلى ثابت العزل (D) الذي يتوقف على طبيعة الوسط الذي يفصل بين الأيونين .

$$F = \frac{q \times q'}{D \times r^2}$$

ونستنتج من هذه المعادلة أن قوى التجاذب تتناسب تناسباً عكسياً مع ثابت العزل ، أى أنه كلما زادت قيمة ثابت العزل تقل قوى التجاذب التى تعمل بين الأيونين المتضادين فى الشحنة . وعلى ذلك فإن المذيبات التى لها ثابت عزل كبيرة يكون لها قدرة أكبر على إحداث التأيين ، بالمقارنة بالمذيبات ذات ثوابت العزل الصغيرة وهذا ما تؤيده التجارب . ويختص الماء بأكبر ثابت عزل (٧٨,٥) بعد فوق أكسيد الهيدروجين (٩٢) ، وهذا يفسر قدرة الماء الكبيرة على إذابة عدد كبير من الالكتروليتات .

وتساعد قوة العزل الكبيرة بالإضافة إلى خاصية القطبية على إضعاف قوة التجاذب بين الأيونين متضادى الشحنة إلى حد كبير مما يساعد على فصلهما . وأن درجة التفكك إلى أيونات فى الجزيء تعتمد على ثابت العزل ، فالالكتروليت القوي فى الماء ، قد يصبح الكتروليتاً متوسطاً أضعيفاً عند إذابته فى مذيب له ثابت عزل صغير . والالكتروليتات القوية التى تنوب بسهولة فى الماء قد تصبح شحيحة النويان فى الأثير أو البنزين ، حتى إذا ذابت فإن مقدار ما يتفكك من جزيئاتها إلى أيونات مستقلة بعضها عن بعض يكون صغيراً جداً .

فروض النظرية الأيونية الحديثة : (أنظر النظرية الأيونية فى أول الباب)

عند تعديل فروض نظرية التفكك الالكتروليتى لأرهينيوس لكى تتلاءم مع التطورات الحديثة التى اكتشفت فى مجال المحاليل الالكتروليتية فإنه يمكن الحصول على فروض للنظرية الأيونية الحديثة التى تتلخص فيما يلى :-

١ - عند إذابة مركبات معينة تعرف بالالكتروليتات فى مذيب له قدرة على التأيين ، فإن هذه المركبات تعطى دقائق مشحونه كهربياً تسمى بالأيونات . نوع منها يحمل شحنات كهربية سالبة ، والآخر يحمل شحنات كهربية موجبة . وعدد الشحنات الموجودة على الأيون تمثل عدد الالكتروليتات التى فقدتها أو اكتسبتها الذرة أو المجموعة الذرية - ويطبق تكافؤ

الأيون - ومجموع الشحنات السالبة يساوى مجموع الشحنات الموجبة .

٢ - تنشأ الأيونات أساساً بإحدى الطريقتين الآتيتين :

(i) المركبات ذات الرابطة الكهربية تتكون أيوناتها بالانفصال البسيط لتلك

الأيونات الموجودة فى الحالة البلورية .

(ب) المركبات الأخرى تنتج أيوناتها نتيجة لتفاعل المركب مع الماء أو أى مذيب

آخر له قوة تأين واضحة .

ومعظم الالكتروليتات القوية تامة التأين فيما عدا محاليلها المركزة . أما الالكتروليتات

الضعيفة فتأينها غير كامل فى كل الأحوال فيما عدا المحاليل المخففة جداً .

٣ - عند مرور التيار الكهربى خلال محلول الالكتروليت ، تتحرك الكاتيونات نحو

المهبط وتتحرك الأنيونات نحو المصعد . تؤدى حركة تلك الأيونات إلى سريان التيار الكهربى

، وينشأ عن التفاعل الأيونى عند قطبى التحليل الالكتروليتى أن تمر الالكترولونات فى الدائرة

الخارجية عند المصعد ، وتستقبل الالكترولونات من الدائرة الخارجية عند المهبط .

٤ - الأيونات مثلها مثل جزيئات المذاب غير المشحونه كهربياً ، تؤدى إلى خفض

درجة التجمد ، ورفع درجة الغليان ، وخفض الضغط البخارى ، وتكوين الضغط الأسموزى

للمحاليل . وعلى هذا فالالكتروليت الذى يتأين كل جزيء منه إلى أيونين يعطى تقريباً ضعف

تأثير الجزيء غير المتفكك . وإن الأيونات لايسلك كل منها سلوكاً مستقلاً عن الأيونات

الموجودة معها فى المحلول (إلا فى حالة المحاليل المخففة جداً) . ومن ثم فإن تأثيرها على

الخواص الأسموزية للمحاليل ينقص عن القيم المتوقعة فى معظم المحاليل نتيجة لتأثير قوى

التجاذب بين الأيونات المتضادة الشحنة .

٥ - إن خواص محاليل الالكتروليتات ماهى إلا خواص الأيونات المستقلة ، التى تتكون

منها ، فالكوريدات تتميز بأيون الكلوريد ، والأحماض تتميز بأيون الهيدرونيوم ، والتفاعل

بين الالكتروليتات ما هو إلا تفاعل بين أيوناتها .

تأثير المذيب على الأنواع المختلفة من المركبات :

(i) بالنسبة للمركبات ذات الرابطة الأيونية مثل كلوريد الصوديوم ، نجد أنها إذا

وضعت فى تلامس مع الماء ، فإن جزيئات الماء القطبية سوف تظهر تجاذباً قوياً على

الأيونات ، فينجذب الطرف الموجب للجزيء القطبى ناحية أيون الكلوريد ، والطرف السالب

للقطب ينجذب ناحية أيون الصوديوم الموجب . وتعرف هذه الظاهرة بالامامة أو الهيدرة

(hydration) ، وينتج عنها طاقة تسمى طاقة الهيدرة (energy of hydration) ، ويصبح مدى التجاذب بين جزيئات الماء والأيونات قادراً على التغلب على التجاذب بين الأيونات المتضادة في الشحنة في البلورة ، أوعبارة أخرى تتغلب طاقة الهيدرة على طاقة الشكل البلورى التى تحفظ الأيونات فى البلورة . لدرجة تحدد مدى ترك الأيونات للبلورة ، أى المدى الذى يحدد نوبان الملح .

وهناك ما يثبت أن أيون الصوديوم يجذب لنفسه عدداً من جزيئات الماء ضعفها بالنسبة لأيون الكلوريد . وهذه الجزيئات القطبية من الماء تنجذب بشدة للأيونات ، وبالإضافة إلى تأثير ثابت العزل للسائل فإن قوى التجاذب بين الشحنات المتضادة يقل . وبالتالي تقل قابليتها على الإتحاد ثانية لتكوين البلورة . وينتج عن ذلك نوبان كمية كافية من الملح توجد فى الماء على هيئة أيونات . وبالرغم من وجود أاستثناءات فإن المركبات ذات الرابطة القطبية سوف تنوب فى السوائل القطبية أى التى تستنوبها . والمذيبات غير القطبية مثل البنزين لاتستنوب أيونات الملح حيث لا يكون هناك طاقة إستنوب كافية للتغلب على طاقة الشبكة البلورية للملح ، وبذلك فإن مثل هذا الملح لاينوب فى ذلك المذيب الذى لايستنوبه . والسبب فى أن بعض المركبات ذات الرابطة الكهربية مثل كبريتات الباريوم ، لها نوبانية ضعيفة جداً فى الماء هو أن طاقة الشكل البلورى التى تمسك أيونات الباريوم والكبريتات فى البلورة كبيرة لدرجة أن الطاقة الناتجة عن عملية الإمارة غير كافية للتغلب عليه .

(ب) وبالنسبة للمركبات ذات الرابطة التساهمية غير القطبية مثل رابع كلوريد الكربون فإنها تنوب بقله فى المذيبات القطبية مثل الماء ، ، ولكنها تنوب بسرعة فى المركبات غير القطبية مثل الأثير، ورابع كلوريد الكربون ، حيث لاتتأين ولاتوصل محاليلها التيار الكهربى .

(ج) وبالنسبة للمركبات القطبية وغير القطبية ، وتعتمد خواص المحاليل الناتجة على طبيعة المذيب . فإذا أذيب كلوريد الهيدروجين فى مذيب غير قطبى فإن المحلول سوف لا يوصل التيار الكهربى ، ومن الواضح أن المذاب سوف يتواجد فقط على هيئة جزيئات كلوريد الهيدروجين . وإذا كان كلوريد الهيدروجين مذاباً فى الماء أو الأمونيا وهما مذيبيان قطبيين ، فإن المحلول يكون موصلًا جيداً للكهربية مما يدل على أن المذاب تحول تماماً إلى أيونات . وقد سبق أن درسنا نظرية لورى برونستيد .

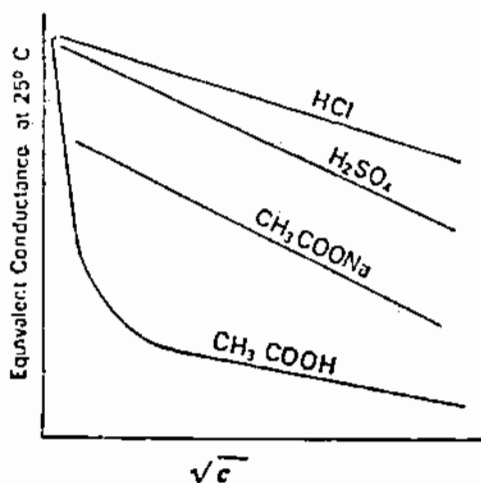
وبالنسبة لإلكتروليت أحادى - أحادى التكافؤ - أى يعطى أيونين كل منهما أحادى التكافؤ فى المحلول ، أمكن أو نساجر تقدير التأثيرات الموضحة فى نظرية ديبيى - هوكل ، وأستنبط المعادلة التالية التى تعرف بأسمه

$$\Lambda = \Lambda_0 \cdot \left[\frac{82.4}{(DT)^{\frac{1}{2}} \eta} + \frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 \right] \sqrt{C} \quad (17)$$

حيث A ، B - ثابتان بالنسبة لمذيب معين ، يعتمدان على درجة الحرارة D - ثابت العزل ، T درجة الحرارة المطلقة η اللزوجة . والصيغة الأشمل للعلاقة (17) هى :

$$\Lambda = \Lambda_0 \cdot (A + B\Lambda) \sqrt{C} \quad (18)$$

والعلاقة البيانية بين Λ مقابل الجذر التربيعى للتركيز ، تعطى سلوك الخط المستقيم عند تراكيزات منخفضة (الشكل ٢٤) .



شكل (٢٤) العلاقة البيانية بين التوصيل المكافئ والتركيز للإلكتروليات قوية ، وأخرى ضعيفة (اختبار معادلة أونساجر)

أسئلة وتمارين

- (١) أ - أذكر قانونى فاراداي للتحليل الكهربى - اشرح تجربة لتوضح القانون الثانى .
 ب - احسب الزمن بالدقائق اللازمة لتيار كهربى شدته 10A لى يرسب 1g من النحاس ، من محلول مائى لكبريتات النحاس (II) .
 ج - اشرح لماذا تكون نسبة كتلتى النحاس : الصوديوم الذين يترسبان عند الظروف الملائمة ، بنفس كمية الكهربية تساوى 1.38 كولوم .
 د - احسب الشحنة الموجودة على الالكترن ، إذا علمت أن ثابت أفوجادرو يساوى $6.02 \times 10^{23} / \text{mole}$.
 هـ - اشرح التعبيرات التالية : التوصيلية ، التوصيل النوعى ، التوصيل المكافىء ، التوصيل الجزيئى - إستنبط علاقة بين التوصيل النوعى ، والتوصيل المكافىء لمحلول.

(٢) صف التركيب البلورى ، لكوريد الصوديوم المتبلر - ووضح كيف يمكنه تفسير الخواص الفيزيائية المميزة لتلك المادة . ماهى النتائج التى يمكن الحصول عليها من التحليل الكهربى لمحلول مائى لكوريد الصوديوم عند ظروف مختلفة . فسر أى فروق يمكنه ، مع كتابة المعادلات بالنسبة للتفاعلات التى تحدث .

عندما أمر تيار شدته 0.25A خلال محلول مائى مخفف لكوريد الصوديوم لمدة 10 s ، تصاعد 56cm^3 (مصححة إلى s.t.p) من غاز عند الكاثود - احسب ثابت فاراداي ، من هذه المعطيات ، ثم أستنبط قيمة لثابت أفوجادرو.

خلية توصيل ، ثابتها 2.485cm^{-1} ملئت بمحلول KCl ، قيمة $\Lambda_{\text{eq}} = 141.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ له عند 25°C . وإذا كان التوصيل النوعى للماء $1.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ - احسب مقاومة المحلول $[2150 \Omega]$

- (٣) أ - أى الوحدات التالية ، يمكن إستخدامها بالنسبة لثابت الخلية
 (أ) cm^{-1} (ب) $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (ج) cm (د) $\text{ohm}^{-1} \text{cm}$
 ب - إذا كان التوصيل الالكترولىتى (أو النوعى) لمحلول مائى مشبع من كلوريد الثاليوم

(I) TlCl عند 25°C هو $2.40 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ، وكانت قيمة التوصيل المولارى عند تخفيف لانهاى (تركيز الصفرة) لهيدروكسيد الثاليوم (I) ، هيدروكسيد الصوديوم ، وكلوريد الصوديوم 273 ، 248 ، 126 أوم سم^{-1} مول $^{-1}$ على الترتيب . قدر (i) التوصيل المولارى لكلوريد الثاليوم (I) . (ii) نوبانية TlCl فى الماء عند 25°C بالمول لتر $^{-1}$

(ج) أشرح بالتفصيل كيف يمكن تقدير توصيلية الكتروليت قوى معلوم التركيز

(٤) أ - ا - وضع بيانيا ، كيف تتغير التوصيلية المولارية ، مع التخفيف بالنسبة (i) لالكتروليت قوى (ii) الكتروليت ضعيف .

ب - التوصيل المولارى لمحلول مائى يحتوى 12.5g ، كلوريد صوديوم فى 1kg من الماء يساوى $96.2 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ عند 298K بينما القيمة المرادفة عند تخفيف لانهاى تساوى $126 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.
أحسب نقطة تجمد هذا المحلول علما بأن M.W. لكلوريد الصوديوم = 58.5 ،
والإنخفاض المولارى فى نقطة التجمد للماء يساوى $1.86 \text{K kg mol}^{-1}$

(٥) أ - صف بدقة ، مع ذكر التفصيلات العملية ، كيف يمكن تحديد التوصيل النوعى لمحلول الكتروليتى .

ب - ماهو المحلول المنظم - وإذا طلب منك تحضير مجموعة من محاليل منظمة لها قيم pH تتراوح بين 4.5 ، 5.5 ، ماهو نوع المواد ، أو المحاليل التى تتطلبها . اذكر خطوات تحضير مثل هذه المحاليل المنظمة ، بطريقة وصفية .

ج - خلية توصيل مقاومتها 250Ω عندما ملئت بمحلول 0.02M من KCl عند 25°C ، وعندما ملئت بمحلول تركيزه $6 \times 10^{-5} \text{M}$ من هيدروكسيد أمونيوم ، كانت مقاومتها $10^5 \Omega$ ، وإذا كان التوصيل النوعى لمحلول 0.62MKCl هو $0.00277 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ، وكان التوصيل المكافىء لأيونى NH_4^+ ، OH^- على الترتيب هو 73.4 ، 198.0 - أحسب ثابت الخلية ، ودرجة تفكك هيدروكسيد الأمونيوم فى محلوله $6 \times 10^{-5} \text{M}$.
[$k = 0.692$; $\alpha = 0.423$]

٦ - أ - إشرح مايلي : التوصيل النوعي - التوصيل الجزيئي Λ - التوصيل المكافئ Λ_{eq}
 - التوصيل المولاري عند تخفيف لانهاى Λ_{∞} - التوصيل المكافئ عند تخفيف

لانهاى ($\Lambda_{eq\infty}$)

ب - إذا كانت قيم $\Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, Λ_{∞} عند 25°C لبعض الالكتروليتات هي

KNO_3	NaNO_3	HNO_3	CH_3COONa
145	122	421	91

لحسب Λ_{∞} عند 25°C لكل من CH_3COOH , CH_3COOK

ج - ماهو قانون أوستفالد للتخفيف ، وضع أجابتك بالإشارة إلى حمض الأسيتيك .

د - إذا كانت قيمة Λ بالنسبة لمحلول M $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ هي

$$13.0 \Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ عند } 25^\circ\text{C}$$

أحسب ثابت تفكك الحمض عند تلك الدرجة من الحرارة .

و - ناقش بوضوح حدود نظرية أرهينوس ، وضع كيف ترتبط بأسس نظرية

الالكتروليتات القوية لديباى - هوكل .

٧ - (أ) ارسم مخططات توضح أن التوصيل المولاري الكهربي للالكتروليتات الضعيفة ،

والالكتروليتات القوية ، تعتمد على الجذر التربيعي للتركيز - فسر باختصار ما يمكن

ملاحظته - إشرح معنى استعمال التوصيل المولاري وأذكر وحدات قياس التركيز

في هذه الحالة .

(ب) أستنبط تعبيراً يربط درجة تأين (تفكك) حمض ضعيف جداً ، بثابت

حمضية (acidity constant) (أى ثابت تأين الحمض أو ثابت تفككه) ،

وتركيظه المولاري .

(ج) قيم التوصيل المولاري عند تركيز يساوى الصفر لكلوريد البوتاسيوم ، أسيتات

البوتاسيوم ، حمض الهيدروكلوريك ، وحمض الأسيتيك بإستخدام المعطيات التالية

عند 25°C

التركيز mol/l	التوصيل المولارى	$\Lambda_c / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
	HCl	CH_3COOK
	KCl	
1.0	130	374
9.00	127	368
25.00	123	363
31.00	117	352
100.0	115	350

د - إذا كان التوصيل النوعى لمحلول مشبع من كلوريد الفضة عند 25°C بعد طرح التوصيل النوعى للماء هو $2.28 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ احسب نوبانية كلوريد الفضة عند درجة الحرارة تلك ($\Lambda_{\text{AgCl}} = 138.3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ($\Lambda_{\text{AgCl}} = 138.3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) $[2.358 \times 10^{-3} \text{ g/l}]$

٨ - أ - أشرح ماذا تعنى بحاصل الإذابة ، ووضح شروط تطبيق هذا المبدأ - ناقش

تطبيقاته على التحليل الوصفى لمجاميع الكاتيونات .

ب - أحسب حاصل إذابة AgCl من المعلومات التالية

التوصيل النوعى لمحلول KCl مشبع فى ماء نقى عند

25°C $3.48 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، والتوصيل النوعى للماء فقط يساوى

$1.60 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، والتوصيل المولارى لمحاليل الأملاح التالية عند

تخفيف لانهاى (صفر تركيز) عند 25°C هو كالتالى

$(\text{KCl} = 149.9 , \text{KNO}_3 = 145.0 , \text{AgNO}_3 = 133.4) \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

(ج) إذا كان التوصيل النوعى عند 25°C ، لمحلول مشبع من Sr SO_4 يساوى

$1.482 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، وللماء النقى المستعمل 1.50×10^{-6} - حدد

نوبانية Sr SO_4 بالجرام / لتر فى الماء $[0.0967 \text{ g/l}]$

٩ - أ - أشرح قانون كولراوش للهجرة الأيونية المستقلة - كيف يساعد على تحديد

التوصيل المكافئ عند تخفيف لانهاى، للالكتروليتات الضعيفة .

ب - ماذا تعنى بعدد الانتقال لأيون ، والحمل الأيونى لأيون .

ج - أجرى تحليل كهربى لمحلول يحتوى على $\text{AgNO}_3 / \text{g H}_2\text{O}$. 0.00739 g ، بين قطبين من الفضة . وأثناء التحليل ، ترسب Ag 0.078 g على الكاثود . وفى نهاية التجربة ، كانت حجرة الأنود تحتوى g 23.14 من الماء ، 0.236g من AgNO_3 - احسب عدد الانتقال لأيون Ag^+ ، وأيون NO_3^- . $[t_{\text{Ag}^+} = 0.47]$

١٠ - أ - محلول لكوريد الليثيوم يحتوى g 0.86356 من الملح لكل g 100 من الماء - أجرى له تحليل كهربى بإستخدام أنود من Ag ، وكاثود من AgCl . وعند نهاية التجربة ، ترسب g 1.375588 من الفضة فى الكولوميتير . ومحلول الأنود الذى كتلتة g 124.894 ، إحتوى على g 0.72899 من الملح لكل g 100 من الماء ومحلول الكاثود الذى كتلتة g 123.456 ، إحتوى على g 1.00032 من الملح لكل g 100 من الماء . احسب عدد الانتقال لأيون الليثيوم من النتائج المعطاه لكل محلول

$$[\text{cathode} = 0.310\text{g} , \text{anode} = 0.310\text{g}]$$

ب - محلول AgNO_3 يحتوى g 0.0074 لكل g من الماء ، أجرى له تحليل كهربى بإستخدام قطبين من الفضة . وأثناء التجربة . ترسب g 0.0785 من Ag ، فى فلتامتر فضى . وعند نهاية التحليل ، وجد أن g 25 من محلول الأنود يحتوى 0.2553 من AgNO_3 - احسب عدد الانتقال لأيون NO_3^- (الوزن الذرى $\text{Ag} = 108$ ، $\text{N} = 14$ ، $\text{O} = 16$) . $[0.569]$

الباب الرابع عشر الغرويات Colloids

الحالة الغروية (أو الغروانية) The Colloidal State

إذا رج مسحوق الطباشير مع الماء ، فإن الخليط الناتج يعرف بالمعلق (suspension). ولثل هذا المعلق بعض الخواص المميزة ، يعزى بعضها لحجم جسيمات مثل جسيمات الرمل . وهذه الجسيمات إما كبيره لدرجة يمكن معها رؤيتها بالعين المجردة ، أو بمساعدة ميكروسكوب لدقتها . ومن الواضح أن الخليط غير متجانس . وبسبب حجمها ، فإنه يمكن فصلها من الماء ، إما بتركها لكي تستقر وترسب تدريجيا بتأثير الجاذبية الأرضية ، أو بواسطة الترشيح .

ومن ناحية أخرى ، فإنه عندما يرج السكر مع الماء ، فإن الخليط الناتج يعرف بالمحلول الحقيقي . ويمكن أن تعزى بعض خواص المحلول الى حجم جسيمات المذاب . وحجم هذه الجسيمات فى حجم الجزيئات الصغيره ، أو الأيونات . وهى صغيره لدرجة لا يمكن معها رؤيتها بأية وسيلة يمكننا تدبيرها . ولذلك فإن الخليط يبدو متجانسا ، ولا يمكن فصل المذاب بواسطة الترسيب التدريجى أو بواسطة الترشيح .

وإذا بدأنا بجسيمات حجمها مثل جسيمات المعلق ، وواصلنا تجزئتها باستمرار حتى يصبح حجمها مثل حجم جسيمات المحلول الحقيقي ، فإننا نجد أن خواص الخليط من الجسيمات والماء سوف تتغير باستمرار بدءا من خواص المعلق إلى خواص المحلول . وفى سياق هذا التحول من معلق إلى محلول ، فإن الخليط يمر بحالات وسط يشارك فيها خواص كل من المعلق ، والمحلول . وتعرف هذه بالحالة الغروانية (colloidal state) . ويمكن أن تعزى كثير من خواص الحالة الغروانية إلى حجم الجسيمات بها . وبينما تكون هذه الجسيمات صغيرة جداً لدرجة لا يمكن معها رؤيتها حتى بمساعدة الميكروسكوب ، فإنه من المعتقد أنها جسيمات عملاقة ، أو تجمعات من جزيئات صغيره ، وهى أكبر من الجسيمات فى محلول حقيقى . وبالرغم من أنه يستحيل إقامة حدود فاصلة من حجوم الجسيمات الموجودة فى الحالة الغروانية ، فإنه يعتبر عادة أن الجسيمات التى يزيد حجمها عن (0.1µ) (1µ = 1micron = 1 x 10⁻³ mm = 1 x 10⁻⁴ cm) تنتمى إلى مجموعة المعلقات ، وتلك التى يكون حجمها أقل من (1.0 mµ)

المحاليل، بينما ترتب الحجم الوسط بينهما إلى الغروانيات .
 $(1\mu\text{m} = 1 \text{ milimicron} = 1 \times 10^{-4} \text{mm} = 1 \times 10^{-2} \text{m})$ تنتمي إلى مجموعة

وبسبب هذا الحجم الصغير ، فإن المخاليط الغروانية تبدو غالباً متجانسه بالنسبة للعين المجردة ، بالرغم من أنه يمكن توضيح عدم تجانسها بواسطة وسائل مناسبة ، وسوف لا تستقر الجسيمات وترسب بالتدرج بتأثير الجاذبية الأرضية ، كما أنه لا يمكن فصلها بواسطة الترشيح العادى . ومع ذلك فإنه يمكن جعلها تترسب بالتدرج بتأثير عجلة الجاذبية المعجلة الناتجة من الطرد المركزي ، كما أنه يمكن فصلها بواسطة أشكال خاصة من عمليات الترشيح .

وبالنسبة للحالة الغروانية ، فإنه يجب أن يؤخذ عاملان بعين الاعتبار وهما :

(١) أن تعبير غروانى (أو غروى) لا ينطبق على مجموعة معينة من المواد ، ولكنه حالة يمكن تحضيرها من أى مادة باستخدام طرق مناسبة .

(٢) من المستحيل رسم أية حدود فاصلة تفصل الحالة الغروانية من المعلقات عن المحاليل . كما أن خواص كل حالة تتداخل تدريجياً فى خواص الحالة الأخرى .

وبسبب عدم التحديد هذا بالنسبة للغروانيات ، فإنه يصعب صياغة تعريف لها . ومع ذلك فإنه يمكن القول بأن الحالة الغروية هو إنتشار غير متجانس لطورين عديمى الإمتزاج ، وهو باق أو دائم إلى حد ما ، وله بعض الخواص المميزة . ويوضح الجدول التالى بعض هذه الصفات المميزة ، والتي سوف توضح بالتفصيل فيما بعد . ويبدو من الجدول أنه فى بعض الأمور فإن الغروانيات تمثل المعلقات ، وفى بعضها الآخر تمثل المحاليل ، مما يوضح إستحالة رسم حدود محددة بين الحالات الثلاث .

ومن المحتمل أنه يمكن اعتبار جميع الموانع فى جسم الإنسان أنها أمثله للحالة الغروانية . فالدم غروانى ، وكثير من الأطعمة مثل اللبن عبارة عن غروانيات .

وفى الحقيقة فإن الحالة الغروانية شائعة الإنتشار لدرجة أن دراستها تمثل فرعاً كبيراً وحيوياً فى الكيمياء . وما نأمله فى هذا الفصل هو شرح التعبيرات المستخدمة فى وصف الغروانيات ، ومناقشه طرق تحضيرها وخواصها وفصلها بإيجاز .

الخواص التي تميز الغروانيات من المعلقات ، والمحاليل

المحلول	الغروانى	المعلق	
$< 0.1 \mu$	$0.1 \mu - 1 \mu\mu$	$> 0.1 \mu$	حجم الجسيم الترشيح :
لا يمكن فصله .	لا يمكن فصله .	يمكن فصله	العادى .
لا يمكن فصله .	يمكن فصله .	يمكن فصله	فوق الترشيح
لا يرسب ببطء .	لا يرسب ببطء .	يرسب ببطء .	الترسيب ببطء - :
لا يرسب ببطء .	يرسب ببطء .	يرسب ببطء .	بتأثير الجاذبية
رائق .	رائق ؟	معتم .	بتأثير القوة الطاردة المركزية
لا يظهرها .	يظهرها ؟	يظهرها .	المظهر .
بسرعة .	ببطء جدا .	لا ينتشر .	ظاهرة تبدال .
لا تلاحظ .	يظهرها .	قد يظهرها .	الانتشار .
			الحركة البراونية .

تعنى علامة الإستفهام أن الخاصية المعينه يمكن أن تظهر أو لا تظهر إعتاماداً على تركيب الخليط والميكانيكيه ، أو التقنية المستخدمة فى ملاحظتها .

The Phases Of a Colloid

الآطوار التي توجد فى الغروى

بينما يتكون المحلول الحقيقى من طور واحد ، فإن المحاليل الغرويه تعتبر أنظمة ذات طورين . إذ أن هناك حدا فاصلا بين كل دقيقة من دقائق الغروى وبين الوسط الذى توجد فيه . أى أن أحد الطورين يكون مشتتا أو منتشرا فى الآخر . ويطلق على الطور المشتت (يتكون من الدقائق) بالطور المنتشر (dispersed phase) أو الطور الداخلى أو الطور غير المستمر (discontinuous phase) . وغالبا ما يكون هذا الطور الجزء أو الكسر البسيط من الغروى . والطور الذى يحدث فيه عملية التشتيت يعرف بطور الإنتشار (dispersion medium) ، أو الطور الخارجى ، أو الطور المستمر (continuous phase) .

وغالبا ما يكون هذا الطور الجزء أو الكسر الأكبر من الغروي .

وتختلف تسمية المحلول الغروي باختلاف الطور المنتشر ووسط الإنتشار كما يظهر من

الجدول التالي :

الأنواع المختلفة من المنتشرات الغروية

أمثله (نوع المحلول الغروي)	الطور الناشر	الطور المنتشر
الزجاج الياقوتي . صول الذهب .	صلب (مثل الزجاج) سائل (مثل الماء)	صلب (مثل الذهب) . صلب (مثل الذهب) .
الدخان (ايروسول) .	غاز (مثل الهواء)	صلب (مثل الرماد الدقيق)
الايوال(حجر كريم متغير ألوانه تغيرا جميلا) وهناك مثال آخر وهو الجل او الجيلاتين . اللبن .	صلب (مثل السيليكا) . سائل (مثل الماء) .	سائل (مثل الماء) . سائل (مثل الدهن) .
الضباب (ايروسول) .	غاز (مثل الهواء) .	سائل (مثل الماء) .
زجاج بركاني يستعمل في الصقل . رغوة .	صلب (مثل السيليكات) سائل (مثل الماء) .	غاز (مثل الهواء) . غاز (مثل الهواء) .

ويمكن اختيار الطور الذي يكون فيه أي غروي عبارة عن أي من الحالات الثلاث

للماده، وهي الصلب، السائل، أو الغازية، مع الأخذ في الإعتبار الإستثناء الوحيد وهو أنه

لا يمكن أن يكون الطوران غازين . إذ أن الغازين يكونان تامي الإمتزاج، وغالبا ما يكونان

محلولاً حقيقياً .

Sols and Gels

الصول و الجبل

عندما يظهر الغروي المظهر المائع لمحلول، فإنه يعرف بالصول . وغالبا ما تسمى

الصولات طبقاً لطبيعة الوسط الناشر .

فالهيدروسول (أو الهيدروصول) hydrocol هو الذي يكون فيه الصنف الخارجي الماء .

والذي يكون صنفه الخارجي كحول يعرف بالالكوسول (alcosol)

والذخان عباره عن أيروسول .

والغرويات التى يكون تركيبها الدائم فى حالة الجامدة من الصول تعرف بالجل (Gels) وقد تتغير درجة الحالة الجامدة من تلك الخاصه بالجيلاتين إلى تلك التركيبات الخاصه بالقرون (horn) .

فبعض الغرويات مثل الجيلاتين فى الماء ، قد توجد إما على هيئة صول أو جل . فعند درجات حرارة عالية وتركيزات منخفضة من الجيلاتين ، فإن الخليط يكون هيدروسول حيث يكون الجيلاتين هو الصنف المنتشر . وكلما ازداد تركيز الجيلاتين ، مع تبريد الخليط فإن الغروى يأخذ شكل الجل (صلب فى سائل) . ويعتقد أن هذا التحول هو نتيجة لانعكاسية الأطوار ، فجسيمات الجيلاتين تنتشر فى الماء ، وتتفخ حتى تلامس بعضها البعض ، وحينئذ يكون الجيلاتين الطور المستمر ، مكونا شكلا متشابكا ، تحتوى المسافات البينية فيما بينهما على الماء ويكون الطور الداخلى . وتؤدى عملية التسخين أو إضافة زيادة من الماء إلى عكس الأصناف مرة أخرى ، وتعيد الجل إلى شكل الصول (أو الهيدروسول) .

Suspensoid , and Emulsoid

السبسنويد والإيمالسويد

الصول (أى العكر) الذى يكون للطور المنتشر فيه قابلية قليلة للوسط الناشر يعرف بالسبسنويد . والصول الذى يكون للطور المنتشر فيه قابلية كبيره للوسط الناشر يعرف بالإيمالسويد .

فيعتبر هيدروسول الذهب مثالا للسبسنويد . حيث يكون للذهب قابلية يمكن إهمالها للماء ، ويعرف الغروى بأنه كاره للماء hydrophobic sol . ومن ناحية أخرى فإن للجيلاتين قابلية كبيرة جداً للماء ، ويماء إلى درجة عالية جداً . وبذلك فإن الجيلاتين والماء يكونان إيمالسويد . ويعرف المحلول الغروى أيضا بأنه محب للماء hydrophilic sol . ويوضح الجدول التالى بعض الخصائص التى تفيد فى التمييز بين السبسنويد ، والإيمالسويد .

وقد يشير تعبير الإنعكاسية الذى ذكر من قبل إلى ظاهرتين مختلفتين :

أ - قد يشير إلى قابلية الغروى فى حالة الجل إلى عكس أطواره ويصبح صول (الصول هو انتشار صلب فى صلب ، أو فى غاز ، أو فى سائل) . ولقد رأينا أن الجيلاتين قادر على إجراء ذلك ولذلك فإنه يعتبر إنعكاسيا .

ب - يمكن لحمض السيليسيك الغروى أن يتحول بسهولة من حالة الصول إلى حالة الجل ، ولكن حينما يتكون الجل ، فإنه لا يمكن إعادة تحويله مرة ثانية إلى حالة صول . ولذلك

فإن حمض السيليسيك غير انعكاسي .

ج - يمكن أن يشير تعبير الإنعكاسية أيضا إلى القابلية إلى إستعادة المادة للحالة الغروية ، وذلك يخلط الطورين مرة ثانية بعد فصلهما عن بعضهما ، فمثلا بعد فصل طوري هيدروسول الجيلاتين عن بعضهما ، فإنه يمكنهما إستعادة الحالة الغروية ثانية بعد إعادة مزج الماء والجيلاتين ، ويعرف ذلك الغروي بأنه إنعكاسي . ومن ناحية أخرى ، فإنه بعد فصل طوري هيدروسول الذهب عن بعضهما ، فإن الحالة الغروية لا يمكن إستعادتها ببساطه عند مزج الذهب بالماء ، ويعرف ذلك الغروي بأنه غير إنعكاسي . وبالنسبة لأي معنى للتعريف ، فإنه بصفة عامه يقال إن الغروي الباحت عن الماء (أو المحب لها) إنعكاسي، بينما يكون الغروي الكاره للماء غير إنعكاسي .

الصفات المميزة للسبسبوسيد والايماوسيد .

الهيدروسول		
الايماوسويد المحب للماء .	السبسبوسيد الكاره للماء .	
مواد عضوية مثل : النشا . البروتين . زلال البيض . الجيلاتين .	مواد غير عضوية مثل : الفلزات . الكبريتيدات . الأكاسيد . مصدرها مواد لا تلوب بطبيعتها في وسط الانتشار .	الصنف المنتشر .
عالي	منخفض	أقصى تركيز للصنف المنتشر
أكبر من لزوجة الماء .	هي تقريبا نفس لزوجة الماء .	اللزوجة .
أقل من التوتر السطحي للماء	هي تقريبا نفس التوتر السطحي للماء	التوتر السطحي .
سهل .	صعب .	التحضير .
صعب .	سهل .	الترسيب .
انعكاسي .	غير انعكاسي .	الانعكاسية .

طرق تحضير المحاليل الغروية

بعض المواد تكون محاليل غروية مجرد تسخينها في وسط إنتشار مناسب ، ومن أمثلة هذه المواد الجيلاتين ، والنشا في الماء ، والكاوتشوك في البنزين . ويلاحظ أن هذه المواد تكون غرويا ليوفيليا (أى محب للمذيب أيا كان ذلك المذيب) ولكن لا يمكن تحضير محاليل الغرويات الليوفوبية (الكارهة للمذيب) إلا بطرق خاصة .

وحيث أن أحجام الدقائق الغروية تقع وسطا بين أحجام جزيئات المحاليل الحقيقية ودقائق المعلقات ، فإن هناك طريقتين لتحضير الغرويات .

١ - طرق تعتمد على تفتيت المادة حتى تصبح حجم دقائقها في النطاق الغروي ، وتسمى بطرق الإنتشار .

٢ - طرق تعتمد على تجميع جزيئات المحاليل الحقيقية ، حتى تكبر ويصبح حجمها في النطاق الغروي (وذلك من الأيونات والجزيئات) ، وتعرف بطريقة التجميع أو التكتيف . وسوف تناقش فيما يلي بعض الطرق الخاصة بكل نوع .

أولا ، طرق الإنتشار : Dispersion Methods

١ - الطريقة الميكانيكية : في هذه الحالة تطحن المادة حتى يصل حجم جسيماتها إلى ذلك الخاص بالغروي ، وذلك في آلات خاصة تعرف بالمطاحن الغروية (colloid mill) . وهي تستخدم في تحضير عديد من المنتجات المستخدمة في الصناعة ، وفي المعامل ، مثل الصبغات المستخدمة في تلوين البويات بالألوان المختلفة حيث تكون معلقا من الغروي في مادة ناشرة مثل زيت بذر الكتان .

٢ - الطريقة الكهربائية : تجرى هذه العملية في خلية تحليل كهربى ، حيث تكون مادة الكاثود فيه من نفس نوع الفلز المراد إنتشاره . والالكتروليت عبارة عن محلول هيدروكسيد الصوديوم ، ويمرر في المحلول ، تيار كهربى عالى الشدة . وفى مثل هذه الخلية يتحرر الصوديوم عند الكاثود ويكون معلقا مع الفلز . ويتفاعل الصوديوم في هذا الملمغم مع الماء بسرعة في المحلول وبذلك سوف ينتشر الفلز في الحالة الغروية في المحلول الالكتروليتى .

٣ - البيتنه Peptization (أو التجزىء) وهي عملية يمكن بواسطتها

تحويل المادة من حالة غير غروية الى حالة غروية ، ويكون هذا التعريف محددًا إلى عملية

تفتت فيها المادة إلى جسيمات ذات حجم غروى بتأثير مذيّب أو أى مادة مضافة ، تعرف بالعامل المجزئىء (Peptizing agent) .

وتعتمد البيتنة بصفة عامة على إمتزاز الوسط الناشر بواسطة الصنف المنتشر . وهذا ممكن الحدوث فى حالة المواد التى تكون صولا محبا للمذيب (lyophilic sol) .
فالنشا ، والدكسترين ، والأجار ، والصابون ، تمتاز بسهولة بواسطة الماء . فحيث أنها محبة للماء ، فإنها سوف تمتاز الماء بسهولة .

ونترات السيليلوز ليوفيلى أى محب للمذيب بالنسبة لعدد من المذيبات العضوية ، مثل خلات الأميل ، والأسيتون . وفى هذه الأمثلة يكون المذيب نفسه هو عامل الإمتزاز .

ويحضر مصل الدم المخفف (أو البلازما) بإزالة كرات الدم ، وبعض مواد أخرى معينة من الدم ككل ، ثم يجهز لعملية النقل من شخص لأخر بعد عملية البيتنة بواسطة الماء .

وهناك بعض المواد مثل كلوريد الفضة ، وكثير من الأملاح والاكاسيد التى تجرى لها عملية البيتنة بواسطة أيونات ممتزة . والطريقة العامة لتحضير الصولات بهذه العملية تتلخص فى ترسيبها فى حالة تكون فيها غرويه إلى حد ما . ثم يغسل الراسب ويعامل بالالكتروليت الملائم (مثل رج راسب كلوريد الفضة المحضر حديثا مع محلول مخفف جدا من حمض الهيدروكلوريك) ، وبصفة عامة لوحظ أن وجود أيون مشترك يشجع تكوين الغرويات ، فهيدروكسيدات الألقلاء تساعد على تكوين غرويات من هيدروكسيدات الفلزات ، ويساعد كبريتيد الهيدروجين على تكوين غرويات الكبريتيدات . ويرتبط فعل الأيون المشترك بخاصية الإمتزاز ، وسوف يرد ذكرها فيما بعد . ويعرف الأيون المشترك فى هذه الحالة بعامل البيتنة (أو العامل المجزئىء) ، وإعتمادا على نوع الأيون الذى يمتاز إختياريا ، فإن الغروى الناتج سوف يكون إما موجب أو سالب الشحنة .

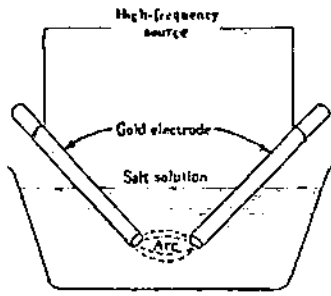
٤ - الموجات فوق السمعية Ultrasonic Waves

وهى موجات صوتية ذات ذبذبه عالية لا يمكن للأذن الإحساس بها ، ولها طاقة ميكانيكية عالية تمكنها من تفتيت المادة إلى دقائق يقع حجمها فى النطاق الغروى

ثانيا - طرق التكميف :

١ - طريقة القوس الكهربى Arc Process

وفى هذه العملية يمر تيار عالى التردد بين قطبين فلزيين فى مذيّب مناسب . ويوضح الشكل



(١) طريقة تحضير صول الذهب في الماء . وتؤدي الحرارة العالية للقوس إلى تبخر الفلز الذي يتكثف في المحلول إلى جسيمات ذات حجم غروي . ويعتبر وجود أثار من هيدروكسيد الصوديوم ، أو كربونات البوتاسيوم ضروريا ، بالنسبة لثبات الغروي المنتشر . ويبرد الوعاء في الثلج .

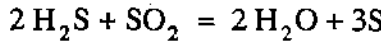
شكل (١) انتاج غروي الذهب بطريقة القوس الكهربى .

٢ - تكوين الغروي عن طريق التفاعلات في محاليل .

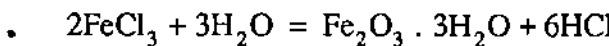
يمكن استخدام العديد من التفاعلات في محاليل لإنتاج معلقات غرويه . ويمكن توضيح الطريقة العامه بمناقشته بعض الأمثله :

١ - الاختزال : يجب أن يكون عامل الاختزال ، لا إلكتروليتا ، مثل الهيدروجين ، وأول أكسيد الكربون ، والفورمالدهايد ، والهيدرازين الخ . فقد أمكن تحضير بعض المحاليل الغروية للفلزات بإختزال محاليل أملاحها أو أكاسيدها القابلة للثوبان ، وهى تستخدم في تحضير الذهب ، والفضه ، والبلاتين . كما وجد أن كمية صغيره من الصمغ العربى فى المحلول تساعد على ثبات المحلول الغروي وعدم تجلطه .

٢ - الأكسدة : إذ يتعكر محلول كبريتيد الهيدروجين ، نتيجة لانفصال الكبريت فى الحالة الغروية ، عند تعريض محلول كبريتيد الهيدروجين للهواء الجوى لفترة طويلة ، وذلك لتأكسده باكسجين الجو . وعند إمرار كبريتيد الهيدروجين فى محلول ثانى اكسيد الكبريت فى الماء ، حتى تزول رائحة ثانى اكسيد الكبريت ، يترسب صول الكبريت طبقا للتفاعل :



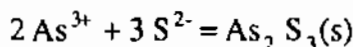
٣ - التحلل المائى Hydrolysis : تستخدم هذه الطريقة فى تحضير صول الأكسيد ، أو هيدروكسيد . إذ يمكن تحضير صول أكسيد الحديد (III) بصب محلول كلوريد الحديد (III) فى حجم كبير من الماء المغلى (أو يغلى المحلول لمدة طويلة) ، ويتغير لون كلوريد الحديد (III) من الأصفر الفاتح ، إلى البنى المشوب بحمرة ، وذلك لتكون محلول غروي من هيدروكسيد الحديد (III) طبقا للتفاعل :



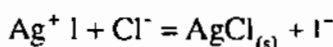
٤ - التبادل المزدوج (double decomposition) إذا أمر غاز كبريتيد

الهيدروجين في محلول محمض ملح الزرنيخوز ، يتكون راسب كبريتيد الزرنيخوز . أما إذا أمر غاز H_2S في محلول بارد غير محمض ، فإننا نحصل على محلول غروي مائل للصفرة، من صول كبريتيد الزرنيخوز في الماء ، ولا تحجزه ورقة الترشيح العادية .

كما يتكون صول كبريتيد الزرنيخوز إذا خلط محلول H_2S مع اكسيد زرنيخوز .



وإذا أضيف محلول نترات الفضة إلى محلول مخفف جدا لكلووريد ، سوف يصبح المحلول مغيبا ، دون أن يحدث راسب



كما أنه إذا أضيف محلول مخفف جداً من حمض الهيدروكلوريك إلى محلول مخفف جداً من ثيوكبريتات الصوديوم ينتج محلول غروي من الكبريت .

ومن الجدير بالذكر أنه يجب أن يكون المحلول الآخر الناتج الكتروليتا ضعيفا ، وذلك لأن الإلكتروليتات القوية تعمل على تجلط المحلول الغروي .

٥ - **تبادل المذيب** : إذا كانت مادة A قابلة للذوبان في مذيب B ، ولكنها غير قابلة للذوبان في مذيب آخر C ، فإن محلولاً غروباً للمادة A سوف يتكون إذا أضيف محلول A في B ، إلى كمية زائدة من C ، بحيث يكون B ، تامى الأمتزاج ، وحينئذ يتكثف A إلى جسيمات ذات حجم غروي . وقد تتكون جسيمات ذات حجم غروي من المذاب عندما يتفصل ذلك المذاب بتأثير إضافة ملح قابل للذوبان في المذيب (salting out) . فإذا أضيف الإيثانول إلى محلول أسيتات الكالسيوم في الماء ، سوف يتكون جيلي جامد إلى حد ما . وهذا الجيلي يشتمل على الكحول المضاف الذي يستخدم كوقود . وتستخدم هذه الطريقة صناعياً في إنتاج الكحول الجاف ، أو الحرارة المعبأه . وكذلك الحال نجد أن الفسفور أو الكبريت مثلاً قابل للذوبان في الكحول ولكنه لا يذوب في الماء ، فإذا أضيف محلول حقيقي من الكبريت في الكحول إلى كمية كبيرة من الماء ، سوف يحدث تبادل للمذيب ، ونحصل على محلول غروي من الكبريت في الماء .

تنقية الحاليل الغروية Purification of Colloidal Solutions

كما هو موضح في آخر هذا الجزء ، فإن وجود الكتروليتات في المعلق الغروي يميل إلى ترسيب الغروي . ولكي يمكن الحصول على صول ثابت ، فإنه من الضروري إزالة الأيونات

كلما امكن ذلك . ويمكن تحقيق تنقية الصول من الأيونات الموجودة بطريقتين أساسيتين هما فوق الترشيح (ultrafiltration) والدياليز (dialysis) .

(أ) طريقة فوق الترشيح Ultrafiltration

بالرغم من أنه لا يمكن فصل الجسيمات الغروية بالطرق العادية ، إلا أنه يمكن فصلها بطريقة فوق الترشيح . وعملية فوق الترشيح هي عملية فصل الجسيمات الغروية من المذيب والمواد الأخرى المذابة الموجودة باستخدام مرشحات محضرة بطرق خاصة ، والتي لها القدرة على إنفاذ جميع المواد الموجودة ما عدا الجسيمات الغروية . وهي تعرف بفوق المرشحات (ultrafilters) ، ويوجد منها أنواع عديدة .

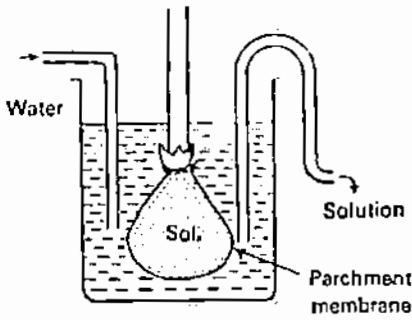
فمرشحات باستير المحضره من البورسيلين غير اللامع يمكن إستعمالها فى فصل البكتريا . وتستخدم مرشحات بتشهولد (Bechhold filters) على نطاق واسع فى الأغراض البيولوجية ، وهى تحضر من غمر ألواح القماش أو الورق فى النيترو سيليلوز . ويستخدم الضغط أو الشفط (suction) غالبا فى إسراع عملية فوق الترشيح . والمثل البيولوجى لفوق الترشيح هو فصل الماء ، وكذلك المواد الأخرى من الدم .

(ب) طريقة الفصل الغشائى (Dialysis)

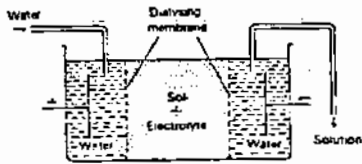
نظرا لإحجمها الكبير نسبيا ، فإن جسيمات الغروى تكون قليلة الحركة من نفسها ، بينما يكون لجسيمات المواد الذائبة فى محلول (وهى جزيئات أو أيونات أصغر فى الحجم) قابلية للحركة من نفسها . وبذلك فإن جسيمات المذاب سوف تنتشر بسرعة أكبر ، بينما يكون معدل انتشار الجسيمات الغرويه مهملا .

والدياليز هي عملية إزالة مادة ذائبة من نظام غروى بواسطة الانتشار عبر غشاء مناسب . ويوضح الشكل (٢) أحد أنواع الأجهزة البسيطة المستخدمة لإجراء عملية الدياليز ، الذى يشتمل على غشاء أو كيس يوضح به النظام الغروى . ويتكون الغشاء من الكلويون ، أو بعض أنواع الاغشية الحيوانية ، أو السيلوفان أو النيتروسيليلوز ، أو أى مادة أخرى مشابهة . وهذا الغشاء منفذ للأيونات ، وبعض المواد الأخرى الذائبة والموجودة فى المحلول ، ولكنه غير منفذ للجسيمات الغروية .

ويمرر الماء النقى باستمرار فى الوعاء المعلق فيه الكيس ، وذلك لأن معدل انتشار الالكتروليت خلال الغشاء ، سوف يعتمد على الفرق فى تركيز الأيونات على جانبي الغشاء . ويمكنه



شكل (٢) جهاز ديايليز بسيط .



شكل (٣) جهاز الألكتروداياليز.

إسراع تلك العملية بالتسخين الملائم المحلول .
ويمكن أيضا اسراع عملية الدياليز ، وتطويرها ،
بتطبيق مجال كهربى وتعرف العملية حينئذ
بالألكتروداياليز (electro-dialysis) كما هو
موضح بالشكل (٣) . حيث يوضع المحلول الغروى
ومعه الألكتروليت الغير مرغوب فيه بين غشائى
الدياليز (فى المنطقة الوسطى) ، ويوضع ماء نقى
فى الغرفتين الموجودتين على الجانبين ، ويفصل
المنطقة الوسطى عنهما غشاء الدياليز . وعند
تطبيق جهد عالى ، فإن التيار الكهربى المار بين
القطبين ، سوف يعمل على توجيه أيونات
الألكتروليت الموجودة مع الغروى الى منطقتى
المهبط والمصعد . داخل الغرف الموجودة بها الماء
تاركة الغروى فى حالة نقيه .

خواص المحاليل الغروية

(أ) خواص طبيعية Physical Properties

بالنسبة لغرويات الليوفوبيه (الكارهة للمذيب) فإن خواصها الطبيعية كالكثافة ، والتوتر
السطحى ، واللزوجة ، لا تختلف عن نظيراتها لوسط الانتشار النقى . ويرجع ذلك إلى أن
محاليلها تكون فى العادة مخففة جدا . كما أن دقائق الصنف المنتشر لا تظهر أى ميل
للارتباط بوسط الانتشار .

أما الغرويات الليوفيلية (المحبة للمذيب) فيمكن الحصول منها على محاليل مركزة ،
كما أن دقائقها تحيط نفسها بطبقة كبيرة من وسط الانتشار ، ترتبط بها ارتباطا وثيقا
(وتسمى هذه الظاهرة بالاستنواب (solvation) ، ويؤدى ذلك إلى تغير خواص وسط الانتشار
تغيرا ملحوظا ، فتزداد الكثافة ، واللزوجة ، ويقل التوتر السطخى .

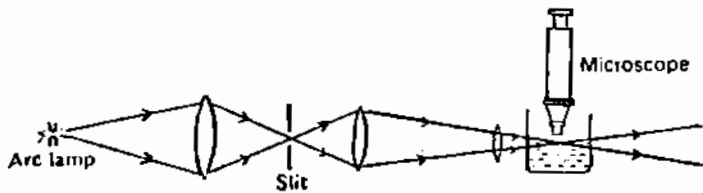
(ب) خواص جامعة يمكن الربط بينها Colligative Properties

للغرويات ، وكذلك المحاليل الحقيقية خواص عامة ، ولكن قيم هذه الخواص فى حالة

الغرويات أقل بكثير من نظيراتها في حالة المحاليل الحقيقية . ويرجع ذلك إلى الاختلاف الكبير بين حجم الدقائق في كل منها . فالوزن المعين من مادة ما ينتج في المحلول الغروي عددا من الدقائق أقل بكثير من عدد الجزيئات أو الأيونات التي ينتجها نفس الوزن في محلول حقيقي . ومن المعروف أن الخواص العامة للمحاليل تعتمد على عدد دقائق المادة الموجودة في المحلول ، لا على طبيعتها .

(ج) خواص ضوئية Optical Properties

إذا مر شعاع ضوئي في محلول حقيقي مثل كلوريد الصوديوم في الماء ، فإن هذا الشعاع لا يمكن رؤيته في المحلول إذا نظر إليه في اتجاه عمودي مع اتجاه مساره ، وذلك لأن جزءا من الضوء يمتصه المحلول ، وينفذ الباقي . أما إذا أمر الشعاع خلال محلول غروي ، فإنه يظهر بوضوح على هيئة ضوء مشتت ، ويعزى ذلك إلى أن دقائق الغروي (نظرا لكبر حجمها بالنسبة لدقائق المحلول الحقيقي) لها القدرة على تشتيت الضوء ، ويكون فعلها في المحلول مثل فعل الغبار المعلق في الهواء ، بالنسبة لأشعة الشمس . ويحدث تشتت الضوء دائما عندما تخترق أشعة الشمس وسطا غير متجانس وذلك بفعل الدقائق المادية الصغيرة المنتشرة فيه . وتعرف هذه الظاهرة بتأثير تندال (Tyndall effect) . وقد لاحظ تندال أن منطقة الضوء المشتت أكبر من حجم الجسيم نفسه ، وأحيانا يمكن رؤيتها بالعين المجردة . وتكون بعض أنواع الصول ملونة ، موضحة أنها تمتص بعض الأطوال الموجية ، فقد يبدو صول الذهب أحمر، وأزرق ، اعتمادا على حجم الجسيم . فإذا مر شعاع ضوئي شديد خلال الصول سوف نلاحظ الضوء المشتت خلال الميكروسكوب عند النظر عموديا على اتجاه الشعاع . ويمكن إدراك عدد الدقائق أو الجسيمات المعلقة في الوسط الناشر وتحديد أشكالها بصفة تقريبية . وحيث أن مدى التشتت الضوئي يعتمد على مدى الاختلاف بين معامل انكسار المادة المنتشرة ووسط الانتشار ، فإن ظاهرة تندال هذه تكون أكثر وضوحا في حالة الغرويات الليوفوبية ، عنها في حالة الغرويات الليوفيلية ، وذلك لان ارتباط جزيئات وسط الانتشار بالدقيقة الغروية الليوفيلية يلاشى إلى حد كبير الفرق بين معامل انكسار المادة المنتشرة ، ووسط الانتشار .



شكل (٤) ترتيب فوق الميكروسكوب Ultramicroscope

والجهاز المستعمل لرؤية هذه الظاهرة يعرف بفوق الميكروسكوب ، وبواسطة تظهر الدقائق كتنقط مضيئة في وسط معتم .

(د) خواص حركية Kinetic Properties

اكتشف العالم النباتي براون (منذ 100 عام تقريبا) أن حبوب اللقاح المعلقة في الماء تكون في حركة مستمرة وغير منتظمة ، وقد سميت هذه الحركة بالحركة البراونية (Brownian movement) نسبة إليه . وقد لوحظ أن هذه الحركة تظهر بوضوح في المحاليل الغروية عند رؤيتها بفوق الميكروسكوب ، كما أنها لا تعتمد على المؤثرات الخارجية . ويمكن القول بأن الحركة البراونية ما هي إلا نتيجة طبيعية لمحصلة الصدمات المتتالية التي تتأثر بها الدقائق الغروية نتيجة لحركة جزيئات السائل الدائمة المستمرة . ومن الطبيعي أنه كلما ازداد حجم الدقيقة الغروية ، كلما كانت حركتها البراونية ضعيفة نتيجة لصدمة جزيئات السائل معها . وتبعاً لذلك ، فإن هذه الظاهرة تبدو أكثر وضوحاً في حالة الغرويات اللبوفوية عنها في الغرويات اللبوفيلية ، نظراً لكبر حجم الدقائق في النوع الأخير .

(هـ) خواص كهربية Electrical properties

نشأة الشحنة على السطح : كما أوضحنا من قبل في هذا الباب ، فإن إحدى الخواص المميزة للجسام الغروية هي وجود شحنة على سطحها . فإذا وضع صول هيدروفوبي تحت تأثير مجال كهربى ، فإن الجسيمات سوف تتحرك نحو أحد القطبين ، فيما يوضح أن الجسيمات الغروية مشحونة كهربياً بالنسبة للوسط الناشر . فبعض الجسيمات الغروية ، مثل جسيمات هيدروسول أكسيد الحديد تكون موجبة الشحنة ، في حين أن غيرها مثل هيدروسول كبريتيد الزنك تكون سالبة الشحنة .

وتكون البروتينات ، وغيرها من الأنواع المائية مترددة (amphoteric) ، وقد تكون إما سالبة ، أو موجبة الشحنة ، اعتمادا على الأس الهيدروجيني (pH) للمحلول ، وبعض العوامل الأخرى .

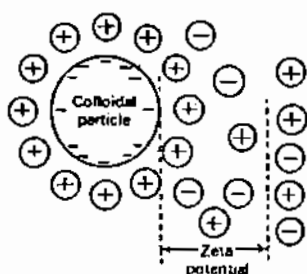
وهناك طريقتان أساسيتان ، يمكن بواسطتهما أن يكتسب السطح شحنة :
 فى العملية الأولى يكتسب الغروى شحنة عن طريق الامتزاز (adsorption) الاختيارى للأيونات من المحلول التى تكون فيه الجسيمات معلقة . فمثلا يفضل صول يويدد الفضة امتزاز أيونات اليويدد عن الأيونات الموجبة التى يكون أيون اليويدد مرتبطا بها فى المحلول . وفى العملية الثانية تنتج الشحنة من التأين المباشر للمجموعات السطحية على سطح الجسيمات . وهذه حقيقة بالنسبة للبروتينات التى تعزى شحناتها إلى المدى الكبير لتأين الجزيئات عند سطح الجسيم الغروى . فأحمر الكنجو (Congo Red) ومثله عديد من المواد الملونة الأخرى ، تكتسب شحنة عبر عملية من هذا النوع .

أولا : خاصية الامتزاز Adsorption

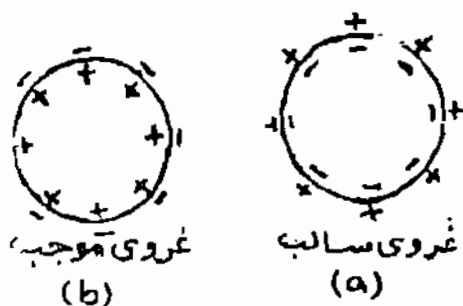
تظهر خاصية الامتزاز بوضوح بالنسبة للغرويات ، نظرا للسطح الكبير الذى تتميز به . فإذا كان لدينا مكعب طول ضلعه 1cm ، ومساحة سطحه 6 cm^2 ، فإنه إذا قسم هذا المكعب إلى مكعبات صغيرة طول ضلع كل منها 10 ميللى ميكرون ، فإن مساحة السطح سوف تقفز إلى $6 \times 10^6 \text{ cm}^2$. وحينئذ سوف يكون الامتزاز كبيرا جدا بالنسبة للغرويات نظرا لكبر مساحة سطحها .

وقد لوحظ غالبا أن كميات صغيرة من الكتروليتات ، تكون ضرورية لثبات الانظمة الغروية . وبذلك فإنه يبدو أن آثارا من أيونات موجودة فى الصول ، تكون مسئولة عن كل من الشحنة ، وثبات النظام الغروى . ويؤدى ذلك إلى الاقتراح بأن الشحنة تعزى إلى امتزاز أيونات من المحلول ، ويصبح سطح الجسيمات مغطى بطبقة من الأيونات الممتزة . فمثلا بالنسبة لصول هيدروكسيد الحديدك ، إذا وجدت ، زيادة من أيونات الحديدك Fe^{3+} فى المحلول ، فإنها سوف تمتز ، وتعطى جسيمات موجبة الشحنة . ولكن إذا فرض عند ظروف مناسبة ووجدت زيادة من أيونات OH^- ، فإنها سوف تمتز ويصبح الصول سالب الكهربيه .

وبالرغم من أن نشأة الشحنة على جسيم الغروى لازال موضع بعض الشك ، إلا أنه يعتقد كخطوه أولى أن جسيمات الصول تكون ممتزة بنوع ما من غلاف كامل من جزيئات



شكل (٥) نشأة الشحنة على الجسيم الغروي



شكل (٦)

الماء وإن الأيونات ذات الشحنة المضادة والموجودة في المحلول سوف تجذب بواسطة الجسم الغروي ، وتتشأ طبقه كهربيه مزبوجة كما هو موضح بالشكل (٥)

ويعتبر ذلك مشابها للطبقة التي تحدث عندما يكون فلز في تلامس مع محلول أيونات. حيث ينشأ فرق في الجهد بين سطح الجسيم والمحلول، وتعرف بجهد زيتا (zeta potential) وهو ذلك الجهد الذي يحدد سرعة الجسيمات. كما أن وجود الطبقة الكهربيه المزبوجة يهيء الثبات لجسيمات الصول.

وإذا احتوى محلول على أيونات يوديد ، وأيونات نترات ، وهما سالبان فإن أيون الفضة

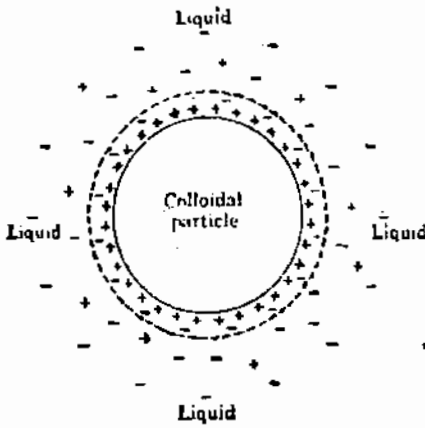
يعتز أيون اليوديد على سطحه ، مفضلا عن أيون النترات . وذلك لأن يوديد الفضة أقل نوياينة من نترات الفضة . والأيونات الممتزة على سطح الجسيم الغروي هي التي تكسبه تلك الشحنة الكهربيه المتماثلة . كما يعتمد نوع الشحنة على الإلكتروليت الموجود في المحلول بكمية زائدة .

فيوديد الفضة المحضر بإضافة نترات الفضة الى زيادة من يوديد البوتاسيوم سوف يحدث على سطحه امتزاز لأيونات I^- ، ويصبح سالب الشحنة . وحيث أن المحلول الغروي كوحدة يجب أن يكون متعادلا ، فإن أيون K^+ الموجب ، سوف يكيف نفسه في المحلول في مواجهة الأيون السالب الذي أمتز على سطح الجسيم الغروي، ويصبح وسط الانتشار موجب الشحنة . ويمكن تمثيل الدقيقه الغرويه بالصيفه $[AgI] I^- | K^+$ كما هو موضح بالشكل (٦ - a) .

أما إذا حضر يوديد الفضة بإضافة يوديد البوتاسيوم الى زيادة من نترات الفضة ، فإن دقائقه الناتجة تكون موجبة الشحنة نظرا لإمتزاز أيونات الفضة على السطح ، بينما يصبح المحلول سالب الشحنة . وتصبح الصورة النهائية للمحلول الغروي كما في شكل (٦ - b) ويمكن تمثيل الدقيقه في هذه الحالة هكذا $[AgI] Ag^+ | NO_3^-$

وكما ذكر من قبل فإن وجود زيادة بسيطة من الألكتروليت يكون ضروريا للحصول على

محلول غروي ثابت ، فلو كانت كمية يوديد البوتاسيوم ، وكمية نترات الفضة في المحلول متكافئتين ، لترسب الغروي الناتج ، وتجلط ، وذلك لعدم وجود شحنه عليه (كما سوف نرى فيما بعد).



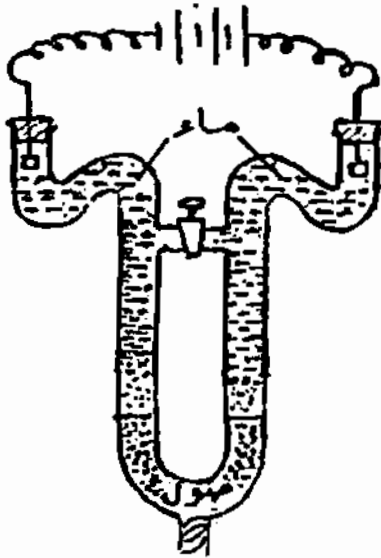
ويوضح الشكل (٧) مثالا لشحنة غروية مشحونة (انظر أيضا شكل ٥) حيث تقسر الشحنة أساسا بحوث امتزاز اختياري للأيونات الموجبه من لمحلول ، ويوجد حول الجسيم تجمع من الأيونات السالبة ، وذلك بسبب التجاذب الكهروستاتيكي بين الطبقة المكونة من الأيونات الموجبة ، والايونات

السالبة في المحلول . ويميل جزء من هذه الأيونات السالبة كما يوضحه الخط المنقطع ، إلى تكوين طبقة ثانية تبقى مثبتة الى الجسيم الغروي . وتكون هذه الطبقة منتشرة بطبيعتها الى حد ما ، وهي تكون مع الطبقة الموجبة ما يعرف بالطبقة المزوجة لهيلمهولتز (Helmholtz Double Layer) أما خارج الخط المنقطع ، فإن جميع الايونات السالبة تكون حرة الحركة وتكون غلظا أيونيا مماثلا لذلك الذي اقترحه ديبياي وهوكل لكي يوجد حول الأيونات في المحلول الحقيقي .

وبسبب الشحنة السطحيه ، فإنه يوجد فرق في الجهد بين الجسيم الغروي والمحلول . والجزء من الجهد الذي يوجد بين الطبقة السالبة الثابتة ، والموضحة بالخط المنقطع والمحلول ككل تعرف بالجهد الالكتروكينيكي ، أو جهد زيتا (ζ) Zeta Potential . ويكون هذا الجهد مسئولاً الى حد كبير عن الخواص الكهربية للأنظمة الغرويه .

الالكتروفوريز (Electrophoresis)

نظراً لأن الجسيمات الغروية تكون عادة مشحونة كهربيا ، فإنها تتحرك تحت تأثير مجال كهربى ، مثل ما تقوم به الأيونات بالضبط . إذ تتحرك الجسيمات الغروية سالبة الشحنة نحو الأنود ، بينما تتحرك الجسيمات موجبة الشحنة نحو الكاثود . وتعرف حركة الجسيمات الغرويه تحت تأثير مجال كهربى بالالكتروفوريز ويمكن ملاحظة التحرك بواسطة



شكل (٨) جهاز الالكتروليز

الميكروسكوب ، أو يتحرك الحدود الغروية .
ويوضح الشكل (٨) نموذجا للجهاز المستخدم
لهذا الغرض ، وهو يركب من انبوية ذات
شعبتين ، يوضع فى الجزء الاسفل منها
المحلول الغروى ، ويوضع فوقه باحتراس
محلول الكتروليتى (اقل كثافة من المحلول
الغروى ، وله تقريبا نفس درجة التوصيل)
بشرط أن يكون الحد الفاصل بين المحلولين
واضحا .

وعند غلق الدائرة ، يلاحظ أن سطح الاتصال
فى احدى الشعبتين يرتفع ، بينما ينخفض فى
ال اخرى ، دلالة على أن دقائق الغروى تتحرك

كوحدة واحدة نحو أحد القطبين ، دون الأخرى أى أنها مشحونة بشحنة كهربيه موحدة

ويمكن حساب المتناقص فى الجهد بالفوات ، لكل سم ، من معرفة قيمة emf المؤثرة ،
وأبعاد الجهاز .

وباجراء دراسة على الغرويات الليوفوبية ، وجد أن الغالبية العظمى لأنواع الصول
المختلفة ، تكون سالبة الشحنة مثل الفلزات ، الكبريتيدات الفلزية ، الكبريت ، وطمى
الكبريت ، فقد وجد مثلا أن الكبريت ، يتجه نحو القطب الموجب دلالة على أنه مشحون
بشحنات سالبة .

أما صول اكسيد الحديدك ، وكذلك بعض الاصباغ (فى الماء) فانها تكون موجبة
الشحنة ، حيث أنها تتجه نحو القطب السالب . وتعرف سرعة الجسيمات ، تحت تأثير فرق
فى الجهد قدره 1 volt لكل سم بالحركة الالكتروليتية electrophoretic mobility وتقع
قيمتها بالنسبة لغرويات الصول فى الماء فى المدى $2 - 4 \times 10^{-4}$ cm / sec .

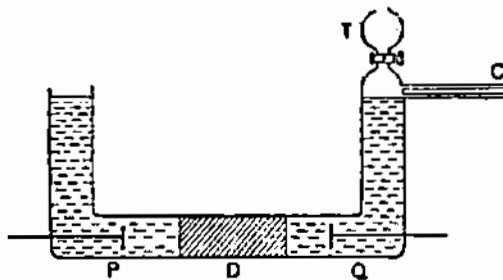
أما الغرويات الليوفوبيه (المحبة للمذيب) ، فقد وجد أنها تسلك مسلك الغرويات
الليوفوبية ، من حيث أنها تكون مشحونة بشحنة كهربيه موحدة . إلا أنه لوحظ أن شحنة
بعض الغرويات مثل البروتينات تعتمد على الرقم الهيدروجينى للمحلول ، فهى عند رقم

هيدروجيني معين ، تكون عديمة الشحنة ، ولا تتحرك بقائنها في المجال الكهربى . وإذا أصبح الرقم الهيدروجينى أقل من ذلك الرقم المعين ، سوف تصبح دقائق البروتينات موجبة الشحنة . أما عند رقم هيدروجينى أعلى ، فإنها تصبح سالبة الشحنة . ويعرف الرقم الهيدروجينى الذى تفقد عنده الغرويات شحنتها الكهربائية بنقطة التعادل الكهربى (isoelectric point) . وغالبا ما تستخدم الالكتروفوريز فى تحليل خليط من البروتينات ، أحماض النيوكليك الخ . ومن سرعة الجسيم الغروى فى مجال معلوم الشدة ، وبمعرفة شحنة الجسيم ، فإنه يمكن حساب كتلة الجسيم الغروى منفردا .

الالكترواسموز Electro - Osmosis

عند دراسة الالكتروفوريز ، إذا سمح لجسيمات الغروى بأن تبقى ساكنة ، فى حين يسمح للوسط الناشر فقط بالتحرك ، فإن هذه الظاهرة تعرف بالالكترواسموز . فبالإضافة إلى أن دقائق الغروى (الوسط المنتشر) تكون مشحونة كهربيا ، فإن الوسط الناشر فى المحلول الغروى يكون أيضا مشحوناً كهربيا . ويوضح الشكل (٩) الجهاز المستخدم لهذا الغرض .

وهو يتكون من أنبوبة على شكل حرف U أحد أفرعها يمكن غلقه بصنوبر ، كما أنه مزود بأنبويه شعيرية C ملحومه به : D عبارة عن حاجز مسامى (porous diaphragm) يقسم الغرفة الأساسية الى قسمين . ويوضع الكترود فى كل قسم ، وكذلك كميات من الطور السائل .



شكل (٩) جهاز الالكترواسموز

وعند تطبيق جهد كهربى على القطبين فإن الطور الصلب سوف لا يتحرك . ولكن يلاحظ انخفاض سطح السائل فى أحد الفرعين الجانبيين ، وارتفاعه فى الأخر T ، دلالة على تحرك الطور الناشر ، وكذلك على أنه مشحون بشحنة كهربية موحدة . كما يدل إتجاه تحرك الوسط الناشر على أن شحنته تخالف (تضاد) شحنة الطور المنتشر .

فالغرويات موجبة الشحنة يتحرك وسطها الناشر نحو القطب الموجب ، دلالة على أنه سالب

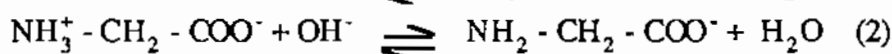
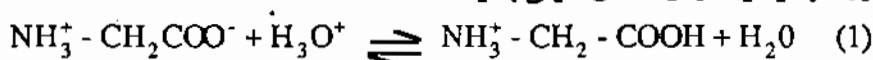
الشحنة والعكس صحيح .

ويمكن قياس معدل تحرك الوسط الناشر بمعرفة معدل تحرك السائل فى الأنيوية الشعرية C.

ثانياً تتك المجموعات المعضيه ، أو القاعدية (المجموعات السطحية)

Dissociation Of Surface Groups .

من المعلوم أن البروتينات تنتمى إلى تلك المجموعة من المواد المعروفة بالأمفوليتات . وهذه المواد فى الحالة غير المتفككة توجد على هيئة هجين أيونات ، والتي قد تقوم بعملية التأيين لتنتج إما أنيونات ، أو كاتيونات ، اعتمادا على ما إذا كانت تتعامل مع بروتون ، أو أيون هيدروكسيل . وتوضح المعادلات التالية كيف تحدث مثل هذه الحالات من التأيين فى محلول الجلايسين ، وهو حمض أمينى بسيط .



ويمكن أن يحدث مثل هذا النوع من التفاعلات بالنسبة للبروتينات .

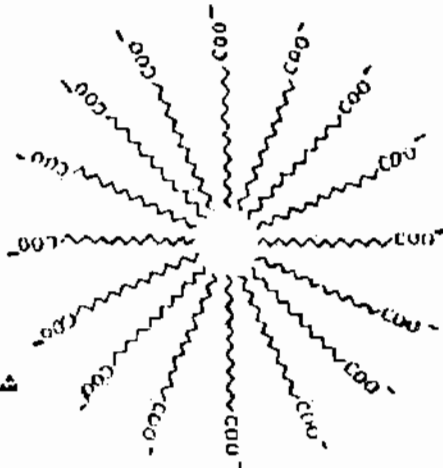
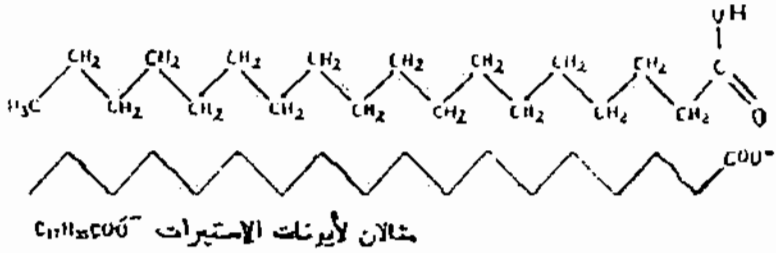
فى المعادلة (1) يترك أيون الهيدروجين السطح الى الماء ، ليصبح الماء موجب الشحنة . والجزء المتبقى من الغروى يكون سالب الشحنة . ولكن لا يبتعد أيون الهيدروجين كثيرا عن الجسم المتبقى بل يبقى قريبا منه ، نظرا للتجاذب الكهروستاتيكي بينه وبين المجموعة (-COO⁻) الموجوده على السطح ، وبذلك تتكون طبقة هيلمهولتز الثنائية ، حيث تكون الدقيقة الغروية سالبة الشحنة ، ووسط الانتشار موجب الشحنة .

وفى المعادلة (2) تتفاعل المجموعة (-NH₂) مع الماء لتنتزع منه أيون الهيدروجين ، وتصبح دقيقه الغروى موجبة الشحنة والوسط الناشر سالب الشحنة . وإذا كان المحلول حمضيا ، أى كان الرقم الهيدروجينى للمحلول منخفضا ، فإن دقائق البروتينات التى يشتمل سطحها على المجموعتين المذكورتين معا ، سوف تتأين طبقا للمعادلة (1) ، تأينا قليلا ، ويزداد التأيين طبقا للمعادلة (2) (بتأثير الأيون المشترك) وتصبح دقيقه البروتين موجبة الشحنة .

أما إذا كان المحلول قاعديا (حيث يكون الرقم الهيدروجينى للمحلول عاليا) فإن العكس سوف يحدث ، وتصبح دقيقه البروتين سالبة الشحنة .

وعند رقم هيدروجينى معين ، يكون التأيين الأول مساويا للتأيين الثانى . ويصبح البروتين

غير مشحون ، ويحدث هذا الوضع عند نقطة التعادل الكهربى . وتعتبر قيمة نقطة التعادل الكهربى ذات أهمية بالغة فى كيمياء البروتينات ، حيث تكون البروتينات فى احدى حالات الشبات ، وحينئذ فإنها تتجمع بسهولة عند هذا الرقم الهيدروجينى ، وقيمتة بالنسبة لصفار البيض 4.8 ، وللهيموجلوبين 6.8 .



شكل (١٠) تجمع كروي لأيونات الاستيرات يعرف بالجزئ الغروي (الميسيل) .

وتعتبر محاليل الصابون ، والمنظفات الصناعيه صولات . ومن انواع الصابون : استيرات الصوديوم . وأيون الاستيرات عبارة عن سلسلة هيدروكربونية طويلة ، ومتأينة عند أحد طرفيها . ويعرف الطرف المتأين COO^- بالطرف الكربوكسىلى ، وهو محب للماء ، أى أنه يجذب جزيئات الماء القطبية أما السلسلة الهيدروكربونية فهى غير قطبية وكارهه للماء ، وبذلك فإنها تطرد جزيئات الماء القطبية .

وحيثما تمزج استيرات الصوديوم ، بالماء ، فإن أيون الاستيرات ، يكون على هيئة أجسام صغيره ، طرفها الكربوكسىلى متجه نحو الخارج فى حين يتجه الطرف الهيدروكربونى نحو المركز ، كما هو موضح بالشكل (١٠) .

وقد يتجمع 100 جزىء فى هذا التجمع الذى يعرف بالجزىء الغروى (micelle) . وعموما فإن المنظفات الصناعيه الحديثه مثل كبريتات لوريل الصوديوم ، مثلها مثل الصابون ، لها سلسله هيدروكربونية غير قطبيه ، متصله فيما بينها بجزء أيونى ، أو قطبى ، يميل الى تكوين تجمعات والناتج هو انتشار غروى .

نبات المحاليل الغروية وتجلطها Stability and Coagulation

المحلول الغروى الثابت هو الذى يبقى حجم دقائقه فى النطاق الغروى أطول وقت ممكن. أما الغروى غير الثابت فهو الذى تتجمع دقائقه فى وقت قصير الى دقائق أكبر ، تخرجه عن نطاق الغرويات الى نطاق المعلقات الخشنه (coarse suspensions) . ويعزى ثبات المحاليل الغرويه الليوغوبية الى وجود الشحنات الكهربيه المتماثله حول دقائقها مما يؤدي الى تنافرها ، ووجود كل منها على حده .

أما الغرويات الليوغوبية ، فإنه بالإضافة الى شحنتها ، تحيط الدقائق نفسها بطبقة من المذيب تعمل كحائل كبير يمنع ارتطامها ببعضها ، ويجعلها أكثر ثباتا من الغرويات اللوفوبية. ويمكن أن تتجلط الغرويات الليوغوبية بفقدانها لشحنتها ، وذلك بإضافة زيادة من المحاليل الالكتروليتيه إليها . فبالرغم من أن وجود الاكتروليتات بكميات صغيره ضرورى للحصول على دقائق غرويه مشحونه (أى ثابتة) ، إلا أن وجودها بنسبة كبيرة يؤدي الى تعادل شحنة الدقائق بواسطة الأيونات المخالفة لها فى الشحنة .

وقد توصل هاردى وشولز (Hardy and Schulz) إلى أن الأيون الفعال بالنسبه لترسيب الغروى أو تجلطه ، هو ذلك الأيون ذو الشحنة المضادة لشحنة الدقيقه الغرويه . كما أن الأيونات عديدة التكافؤ ، تكون أكثر فعالية فى احداث تجلط الغرويات ، بالمقارنة بالغرويات أحادية التكافؤ . ومن الامثلة العملية ، استعمال الشب أو كلوريد الحديدك ، فى إيقاف نزيف الدم . فالدم غروى سالب الشحنة ، فى حين تكون أيونات الالومنيوم الموجوده فى الشب ، وكذلك أيونات الحديدك فى $FeCl_3$ ، موجبة الشحنة ، وهى لذلك مجلطة للدم .

وهكذا رأينا أنه يمكن ترسيب غروى من محلول ، بإضافة محلول غروى آخر مضاد له فى الشحنة . فعند إضافه غروى كبريتيد الزرنيخوز السالب إلى غروى هيدروكسيد الحديدك الموجب ، سوف يترسب الأخير ، كما أنه عند خلط نوعين مختلفين من حبر الكتابة (وهى عادة غرويات هيدروغوبية) ، سوف يحدث ترسيب . وأحيانا يحدث ترسيب معلق غروى

بطرق فيزيائية ، مثل تحريك الصول ، أو رجة ، أو غليانه ، أو تبريده الى نقطة التجمد .
 وإذا أضيف غروي عضوى ثابت ليوفيلي مثل الجيلاتين الى صول فلز ، فإن الأخير
 سوف لا يترسب عند إضافة الكتروليت إليه . وينتج عن إضافة مادة ليوفيلية الى صول
 ليوفوبى أن يصبح الأخير أقل حساسية بالنسبة للتأثير الترسيبى لالكتروليت . وتشتمل المواد
 التى تستعمل عادة كغرويات واقية على الجيلاتين ، الالبومين ، الأجار ، والكازين ، والصمغ
 العربى ، والغراء والنشا . ويتلخص فعلها كغرويات واقية (protective colloids) فى أنها
 تحيط بالغروى الليوفوبى على هيئة سياج يمنعه من التجلط السريع . وبذلك يصبح صول
 الذهب ، وغيره لقلزات أخرى ، وكذلك الاصبغ ، والأحبار ثابتة جداً فى وجود بعض
 المواد التى تعرف بالمثبتات (stabilizers) . ومن المحتمل بالنسبة لبعض المكونات فى
 الدم شحيحة النويان ، مثل فوسفات الكالسيوم ، أن تبقى عالقة على هيئة معلق ، نتيجة
 للتأثير الواقى للبروتينات فى الدم .

وقد أدخل زيجموندى (Zsigmondy) تعبير العدد الذهبى (gold number)
 لقياس الفعل الواقى للغرويات . وان عدد المبلجرامات من الغروى الواقى ، الذى يمنع بالكاد
 تغير اللون ، عندما يضاف 1ml من محلول قياسى للملح إلى 10ml من محلول غروى ،
 يعرف بالعدد الذهبى . كما استخدم أيضا مقلوب العدد الذهبى للتعبير المباشر عما يعرف
 بالنسبة الواقية . وتعتبر ظاهرة الفعل الوقائى هامة جداً . فهى تساعد على امكانية حفظ
 الغرويات لمدة طويلة ، دون ان تحدث تغيرات تلقائيه . وقد امكن كارى لى (Carey Lea)
 تحضير صول الفضة ، باختزال نترات الفضة بواسطة مخاليط من كبريتات الحديدوز ،
 وسترات الصوديوم . وهو يحتوى 99% فضه ، ويستخدم فى الطب .

كما أنه عند تحضير الكريم الثلجى (ice cream) يضاف قليل من الجيلاتين الغروى
 كعامل واقى يكسب الكريم نعومة القوام .

وبجانب العدد الذهبى يستخدم أيضا العدد الحديدى (Iron number) وغيره .
 ولكن بالنسبة لتجلط الغرويات الليوفيلية ، فانه لا بد من التخلص من شحنتها ، وكذلك من
 طبقة السائل المتصقة بها ، إذا أن إزالة الشحنة فقط لا يؤدي الى حدوث تجلط للغروى
 الليوفيلى . ويمكن أن يحدث تجلط الغروى الليوفيلى بإضافة كميات كبيره من الكتروليت (الكبر
 بكثير من تلك اللازمه لترسيب الغروى الهيدروفوبى) . ويكون لأيونات الكتروليت حينئذ فعل
 مزدوج . نظرًا لميلها للهيدرة (hydration) ، فإنها تنتزع الماء من حول الغروى ، ثم يحدث

ترسيبه . ويمكن كذلك ترسيبها على خطوتين ، وذلك بأن يضاف إليها أولاً مذيب عضوي تام الامتزاج مع الماء مثل الكحول ، الذي ينتزع الماء الملاصق للدقائق الغروية ، ويتركها عارية ، شبيهة بغروي ليوفوي مشحون ، والذي يمكن ترسيبه بازالة شحنته عن طريق إضافة كميته صغيرة من الكتروليت إليه .

المستحلبات Emulsions

المستحلب عبارة عن معلق سائل في آخر - أو هو عبارة عن قطرات صغيرة لسائل متناثره داخل آخر لايمتزج معه . والمستحلبات شائعة في الطبيعة - ومن أمثلتها اللبن ، والمايونيز . وفي معظم المستحلبات يكون أحد السائلين هو الماء ، والآخر - سائل آخر عديم الامتزاج بالماء ، مثل الزيت أو الدهن . وفي اغلب الاحيان إذا كان تركيز السائل المنتشر اكثر من % 1.0 ، فإن المستحلب لا يكون ثابتاً ، حيث تلتصق القطرات الصغيرة لتكون قطرات اكبر - وهذه تتجمع الى أكبر منها ، حتى ينفصل المستحلب الى طبقتين .

ولكى يمكن الحصول على مستحلب ثابت ، لابد من وجود جسم ثالث ، يكون غشاء حول القطيرات الصغيرة ، بحيث يمنع التصاقها ببعضها البعض . ويعرف هذا الجسم الثالث بعامل الاستحلاب (emulsifying agent) . وفي أغلب المستحلبات يكون قطر القطيرة الصغيرة أكبر من 10^{-5} cm والذي يعتبر الحد الأعلى بالنسبة للمحلول الغروي .

وعلى الرغم من ذلك ، فإنه يمكن اعتبار أن المستحلبات - محاليل غروية ، وذلك لأن عامل الاستحلاب يكون اما مادة غروية و اومادة لها صفات غروية . وأن عامل الاستحلاب يقلل التوتر بين السطحى . ومعظم عوامل الاستحلاب الشائعة هي الصابون ، مركبات حمض السلفونيك طويلة السلسلة ، وكبريتاتها . وهي تميز كمنظفات (detergents) . ويعزى الفعل التنظيفى للصابون الى تكوينه مستحلباً مع الزيوت ، والشحوم ، والماء . وعادة ما تكون المستحلبات قاتمة اللون نظراً لإختلاف معامل الانكسار بين السائلين . كما أن قطيرات المستحلبات غالباً ماتكون سالبة الشحنة .

كما يمكن تفسير المستحلبات الى طبقتين لسائلين منفصلين بعملية تعرف بإزالة الاستحلاب (demulsification) ، مثل عملية تحويل الكريمة إلى زبدة بالرج .

ومن تعريف المستحلب يمكن القول بأن هناك نوعين منها

الماء منتشراً في سائل غير مائى water in oil

وسائل غير مائي منتشرا في الماء oil in water وتحضر المستحلبات بطريقتين :

الطريقة الامريكية ، وفيها يتشرب عامل الاستحلاب بالماء ثم يمزج بالسائل غير المائي . أما في **الطريقة الأوروبية** ، فيطحن الصمغ الصلب مع السائل غير المائي ، ثم يضاف الماء بكمية تكفي لعمل المستحلب دفعة واحدة . والحصول على صنف منتشر دقيق في الصنف الآخر ينقل الخليط إلى زجاجة بصفة غير منتظمة مع الرج المستمر مما يسبب تقطيت الوسط المنتشر إلى نقط صغيرة لاتعوق عملية الاستحلاب وعلى العموم فإن عامل الاستحلاب الذي يدخل في تكوين المستحلب الثابت من السائل غير المائي ، في الماء قد ينجح ، أوفشل في تكوين مستحلب ثابت من الماء في سائل غير مائي . فمثلا يكون الصابون القلوي (الصوديومي) مستحلبات ثابتة من سائل غير مائي في الماء ، ولكنه لا يكون مستحلبا مائيا في سائل غير مائي ، بينما يكون الصابون الارضي (كالسيومي) مستحلبا ثابتا من الماء في سائل غير مائي ، ومستحلبا غير ثابت من سائل غير مائي في الماء .

نظرية الاستحلاب

نظرية التوتر المزدوج للسطح الداخلي : أفترض " كونيك وديوان " أن عامل الاستحلاب يخفض توتر السطح الداخلي بين السائلين ، وذلك عن طريق تركيزه عند هذا السطح .

وقد طور " بانكروفت " هذا الرأي لتفسير تكوين نوعين من المستحلبات . فطبقا لنظرية التوتر المزدوج للسطح الداخلي ، يكون عامل الاستحلاب غشاء يبلغ سمكه 3 جزيئات على الأقل : جزيء من الماء ، وجزيء من عامل الاستحلاب ، وجزيء من سائل غير مائي . ولهذا الغشاء سطحان واحد ناحية الماء ، والثاني ناحية السائل الآخر . فإذا كان التوتر بين السطحين عند خط الانفصال بين الماء ، وعامل الاستحلاب أقل منه عند خط الانفصال بين السائل غير المائي ، وعامل الاستحلاب ، فإن الغشاء ينحني بحيث يكون محببا ناحية الماء ، ويتكون المستحلب من السائل غير المائي في الماء .

وبالعكس ، فإنه إذا كان التوتر بين السطحين عند خط الانفصال بين الماء ، وعامل الاستحلاب أكبر منه بين السائل غير المائي ، وعامل الاستحلاب ، فإن الغشاء يكون مقعرا ناحية الماء ، ويتكون المستحلب من الماء في السائل غير المائي .

وتطبيقا لهذه النظرية فإنه عند اضافة نقطة من زيت الزيتون فوق محلول صابون صوديومى فإنها تقف رأسيا ، لأن الزيت يميل لتكوين المستحلب ، بينما إذا اضيفت نفس النقطة فوق محلول صابون كالسيومى ، فإنها تنتشر على السطح وتستحلب الماء .

أمثلة للمستحلبات

- ١ - اللبن مستحلب من دهن الزبد فى الماء . ويقوم الكازين بدور عامل الاستحلاب . فعندما يتخمر اللبن ، يتكون حمض اللبنيك الذى يجلط الكازين ، ويتجمع دهن فى كتل كبيرة .
- ٢ - تحضر أغلب المواد المطهرة من الكريزول المستحلب فى الماء ، وذلك بإضافة نسبة معينة من الصابون كعامل استحلاب .

أنواع الجل Gels

هناك بعض المواد ذات التركيز العالى للصلب المنتشر ، وتتغير تلقائيا إلى شكل نصف صلب يعرف بالجل . فالجيلاتين مثلاً يذوب فى الماء الدافىء مكونا محلولاً غرويا ، والذى عند تبريده يتحول إلى جيلى . ويتكون الجيل من تشابك الجسيمات المنتشرة على هيئة شبكة غير ثابتة ، يوجد داخلها الوسط الناشر . ويمكن تقسيم الجيل الى ثلاثة انواع طبقا لخواصها الميكانيكية .

١ - الجل المطاطى Elastic gel

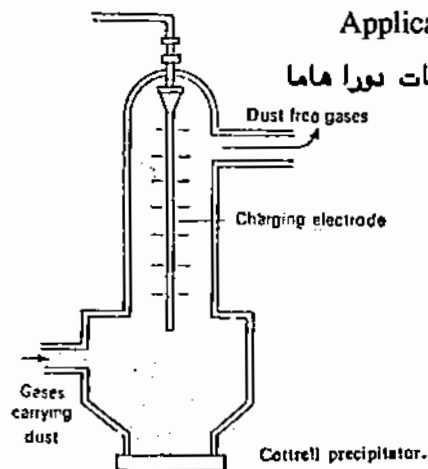
وهو يتميز بالخاصية المطاطة - أى يتغير شكله بتأثير قوة خارجية بسيطة ، ثم يستعيد شكله الاصلى بزوالها . وأمثله النشا ، الجيلاتين ، مربى الفواكه ، والجيلى . وتكون الجزيئات ممسوكة بواسطة قوى كهروستاتيكية من الجاميع المتأينة أو القطبية.

٢ - الجل الجاسىء Rigid gel

ومن أمثله حمض السيليسيك ، والذى يعرف بالسيليكا جيل . والذى يكسبه التركيب الجاسىء ، هو شبكة من روابط كيميائية .

- ٣ - جل نصف صلب وهو ساكن ، ويصبح سائلا بالرج الشديد . إذ تكون بودرة التلك (kieselguhr) والماء عجينة رقيقة عندما يسمح لها بالانحدار ببطء . وبالرغم من أن الخليط لايسيل ، إلا أنه يسيل بسهولة عند الرج وتبدى بعض محاليل البلمرات العالية مثل هذه الخاصية ، وهى تكون ممسوكة بواسطة قوى تجاذب ضعيفة .

تطبيقات الغرويات Applications Of Colloids



شكل (١١) مرسب كوتريل.

هناك عدد من العمليات الهامة التي تلعب فيها الغرويات دورا هاما

(أ) واحد التطبيقات المفيدة جدا هي ترسيب

كوتريل (Cottrell precipitation) ، كعملية

تنقية للدخان الصناعي . فالهواء الموجود

قرب المصانع يكون غالبا ملوثا بالدخان ،

والغازات الناتجة من العمليات الصناعية .

ويكون الدخان محملا بجسيمات غروية مثل

غبار الاسمنت ، مركبات الزرنيخ ، وبودرة

فلزية. وهي تتسبب في حجب الرؤية . وغالبا

ما تكون سامة ، وتؤدي إلى حدوث تلوث في المدن. كما أنها مسئولة عن حدوث خسائر

الاقتصادية بالنسبة للإنتاج النباتي والحيواني ، وصحة الانسان ، نظرا لتأثيرها على

العمليات البيولوجية والكيميائية . وفائدة مرسب كوتريل هي ازالة الجسيمات الغروية من تيار

الهواء ، والغازات عن طريق الترسيب الكهربى ، حيث تمرر الغازات فوق أسلاك مزودة بجهد

عالى . وتكتسب الجسيمات المعلقة شحنة كهربية وتنجذب الجسيمات المشحونة نحو

الاقطاب، ويجرى فصلها بالطرق الميكانيكية (شكل ١١) مما يقلل تلوث الهواء الى حد كبير.

(ب) يستفاد في عملية دباغة الجلود من الخواص الغروية . فالجلود الخام تشتمل على

جزيئات عملاقة مرتبة على هيئة الياف طويلة ملتفة على بعضها . وتشتمل مواد الدباغة على

التانين ، ومركبات الكروم ، والألومنيوم ، وجميعها تكون في حالة غروية. وإن جزيئات الانسجة

البروتينية موجبة الشحنة تمتص الشحنات السالبة من المكونات الفلزية .

(ج) في عمليات تلوين المنسوجات ، تستخدم غرويات تعرف بمرشحات الالوان (mordants)

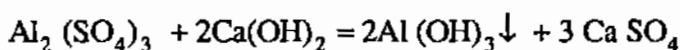
لتثبيت الالوان .

(د) في عمليات تنقية المياه ، تضاف كبريتات الالومنيوم ، والجير على هيئة راسب متلبد

(flucculant precipitate) من هيدروكسيد الالومنيوم . ويقوم هذا الراسب بامتزاز

جسيمات دقيقة جدا من الطمي ، أو أى جسيمات أخرى معلقة ، ويحملها معها إلى صهاريج

الترسيب ، أو الاحواض . ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة التالية :



- (هـ) تتكون دلتا الأنهار من رواسب هائلة من الطمي عند مصب النهر ، بتأثير الفعل الغروي .
- (و) يعزى الفعل التنظيفي للمنظفات إلى خواص المستحلبات . فالمنظفات تكون مستحلبات مع الزيوت وجسيمات الغازورات في الماء كما سبق شرحه .
- (ز) يحتوى مياه الصرف (sewage water) عادة على كميات كبيرة من موانع التلبد (deflocculating agents) مثل الصابون ، ومواد عضوية ، وغيرها التي تجعلها محملة بجسيمات غروية منتشرة . ويتلخص المعاملة الناجحة لمياه الصرف ، والمياه المسترجعة ومياه صرف المصانع ، على فصلها عن الغرويات ، باستخدام عمليات التجميع ، والامتزاز ، والترشيح ، أو تحطيم الأجسام الغروية بتأثير البكتيريا في صهاريج خاصة .
- (س) تتكون ستائر الدخان من جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم ، مشتتة في الهواء . وهي تستخدم في الحروب بغرض التعمية ، والتمويه .
- (ص) رغاوى الحريق عبارة عن رغاوى ثاني أكسيد الكربون ، وهي تحضر بخلط محلول بيكربونات الصوديوم ، والشب . كما يضاف غروي واقى مثل الغراء ، والدكسترين ، أو السابونين ، لتثبيت الرغاوى ، وتبقى على الزيت على هيئة رغاوى دقيقة الانتشار .
- (ع) تعتبر الغرويات ذات أهمية فائقة بالنسبة للأنظمة الحية . إذا أن البروتوبلازم نفسه عبارة عن جل ، يشتمل على مقادير محسوسة من البروتين ، الجليكوجين ، والفسفوليبيد ، وجميعها مواد ليوفيلية . وتقوم جزيئات تلك المواد بعمليات تشرب ، أى إنها تجذب الماء بقوة ، واحكام ، لدرجة يمكن معها أن يقال بأن الماء مرتبط (bound water) . ولا يمكن لهذا الماء حتى أن يتجمد . وعندما تقوم جسيمات تلك الغرويات بعملية إعادة الترتيب (rearrangement) ، وتدفع بعضا من الماء المرتبط الى الخارج ، فإنه يقال أنه قد حدث انقباض للخلية (syneresis) .
- وفي القناة الهضمية تعمل الاملاح الموجودة في الصفراء ، كعوامل تحول مستحلبات الزيوت الوقتية في الماء إلى حالة مستتيمية . وإن كثيرا من الأنوية المستعملة ، يكون في الحالة الغروية ، ومثبتة بواسطة عوامل استحلاب . وتستعمل غرويات عديدة للذهب ، والكالسيوم ، والفضة في الطب ، كمرهم .

امثلة وتمارين

١ - اختر أمثلة تترادف كل من الغروي الموضح

- أ - كلوريد الامونيوم في جو المعمل ب - الجيلاتين ج - سلاطة متجانسة متبلة . د - رشاش مزيل للرائحة في المنزل . هـ - غروي فلز في ماء ساخن . و - غباريركاني ز - صابون الحلاقة
- (i) ضباب ايروصول (ii) دخان ايروصول (iii) رغاوى سائل (iv) رغاوى صلب (v) مستحلب (vi) جل (vii) صول.
- (ج) (i) د - (ii) أ، (iii) ز - (iv) و - (v) ج - (vi) ب - (vii) هـ
- ٢ - صنف الانظمة الغروية التالية :

- أ - حبوب اللقاح الميكروسكوبية ب - سلطة من زيت وخل متبلة ومتجانسة . ج - محلول مائي لمعلق منظف صلب . د - كريم مخفق (whipped cream) .
- (ج) (i) ايروصول (ب) مستحلب (ج) صول (سائل) (د) رغاوى

- ٣ - وضح العامل الاساسي (شحنة السطح ، الجسائة (rigidity) ، أو أى عوامل اخرى) التى تساهم فى ثبات كل من الانظمة التالية . يتضمن تعبير بعض العوامل الاخرى : الحركة البروانية ، معدلات الترسب البطيئة ، حمل تيارات الحرارة .
- (أ) مستحلب زيت فى ماء صابون (ب) ماس أسود (ج) لبن متجانس (د) كبريتيد الانتيمون محضر بطريقة الترسب فى وسط قلووى (هـ) حلوى من سكر ودهون وزلال البيض .
- (ج) (أ) شحنة السطح (ب) الجسائة (ج) عوامل اخرى (د) شحنة السطح (هـ) الجسائة .

٤ - ماذا تعنى بالحالة الغروية للمادة - وضح الفروق بين محلول غروي ، ومحلول حقيقي .

٥ - ماهى الطرق المختلفة لتحضير غروي ؟ كيف تحضر محلولاً غروبياً من

- (أ) الذهب (ب) كبريتيد الزنكوز (ج) الكبريت .

٦ - اشرح فائدة

(أ) الدياليز (ب) الالكتروداياليز (ج) فوق الترشيح ، فى تنقية المحاليل الغروية

٧ - فرق بين الغرويات الليوفوبية ، والليوفيلية - اشرح طريقة لتحضير غروى ليوفوبى .

٨ - اشرح لماذا:

أ - لايترسب محلول غروى عند إضافة الكتروليت فى وجود الجيلاتين .

ب - تستعمل الشب فى محطات تنقية المياه . ج - تبدو السماء زرقاء

د - يشتمل المحلول الغروى على جسيمات مشحونه كهربيا .

٩ - اكتب نبذة عن كل مما يلى :

أ - الحركة البراونية ب - العدد الذهبى ج - التجلط بواسطة الإلكتروليتات .

د - الالكتروأسموز ه - الالكتروفوريز و - المطر الصناعى

ز - مرسب كوتريل (س) تأثير تندال (ص) التطبيقات العملية للغرويات .

١٠ - اكتب بالتفصيل عن المستحلبات ، تصنيفها - اشرح طريقة لتحضيرها .

الباب الخامس عشر تركيب الذرة

The Structure of The Atom

أولاً - تطور تاريخي Historical Development

ظهر المفهوم عن الذرات بأنها أصغر جسيمات ، لاتقبل التجزئة، وتتألف منها جميع المواد، لأول مرة في القرن الخامس قبل الميلاد، نتيجة لأعمال الفلاسفة اليونانيين القدماء ، مثل ليوسيبوس (Leucippus) وديموقريطس (Democritus) ثم أبيقور وغيرهم.

وفي عام ١٨٠٨ أعلن دالتون تصوره عن الطبيعة الذرية للمادة اعتماداً على أدلة عملية، وأورد القائمة الأولى للأوزان الذرية النسبية، بمقياس أعتبر فيه ذرة الهيدروجين الوحدة، وأن باقي الذرات تنتمي إليها، وبالرغم من عدم دقة نتائج العملية، إلا أنه كان قادراً على أن يفسر، أن المواد تتكون نتيجة لإتحاد ذرات. وأمكناً حينئذ تفهم قانون التركيب الثابت (لبروست)، وقانون النسب المتضاعفة لـدالتون (١٨٠٣).

وفي عام ١٨٠٣ أعلن دالتون (Dalton) النظرية الذرية ، و افترض أن المادة تتكون من دقائق صغيرة تعرف بالذرات، وأن لكل عنصر ذراته الخاصة به، التي تختلف عن ذرات عنصر آخر في الوزن، والخواص. وقد كان يظن في بادئ الأمر، أن الذرة عبارة عن جسم صلب كروي الشكل، متجانس، غير قابل للانضغاط، وأنه غير قابل للتجزئة، وله وزن محدد، وأنه يمكن تعيين الأوزان الذرية للعناصر المختلفة منسوية الى كتلة ذرة الهيدروجين، وذلك بطرق كيميائية.

وقد لوحظ أن تلك الأوزان الذرية، هي في الواقع أعداد صحيحة، أو قريبة جداً من ذلك، وهذا ما أوعز إلى بروت (Prout) في ١٨١٦، أن يفترض أن ذرات العناصر المختلفة، تتكون من مضاعفات لذرة الهيدروجين، إلا أنه اتضح فيما بعد أن بعض الأوزان الذرية، التي عينت بدقة، ليست مضاعفات لكتلة ذرة الهيدروجين، وكان ذلك مدعاة لإهمال نظرية بروت.

وفي الفترة ١٩١٢ - ١٩١٨، وضع برزيليوس (Berzelius) نظريته المعروفة بالنظرية الكهروكيميائية للاتحاد الكيميائي، والتي افترض فيها أن ذرات العناصر محملة بكميات غير محدودة من الكهرباء الموجبة، والسالبة. وقد بنى برزيليوس نظريته هذه على

أساس ماتم مشاهدته من أن التيار الكهربى، له القدرة على فصل ذرات الجزيئات بعضها عن بعض، وقد نجح نيكولسون (Nicholson) (1800) فى إجراء عملية التحليل الكهربى للماء، كما تمكن (Davy) (١٨٠٧) من فصل فلز الصوديوم بإمرار التيار الكهربى فى مصهور هيدروكسيد الصوديوم، ولكن نظراً لأن نظرية برزيليوس عجزت عن تفسير التعادل الكهربى للذرات فى حالتها العادية، فإنها لم تثبت.

ثم توصل فاراداي (1834) إلى قوانين التحليل الكهربى، المعروفة باسمه، والتي ورد ذكرها فى الباب الثالث عشر.

ثم حاول أرهينيوس (1886) أن يفسر القيم الشاذة للضغط الأسموزى لمحاليل بعض المواد، وأفترض تفكك الأملاح إلى أيونات، وأن هذا التفكك يزداد بزيادة تخفيف المحلول. وفسر تبعاً لذلك القيم الشاذة للضغوط الأسموزية، والإنخفاض فى نقطة التجمد، والارتفاع فى نقطة الغليان، وعلاوة على ذلك فقد فسر على أساس ذلك زيادة التوصيل الكهربى للمحاليل بزيادة التخفيف (أنظر الباب الثالث عشر).

ثم استنتج هيلمهولتز (1891) أن المكافئ الجرامى لأى مادة أحادية التكافؤ يحمل شحنة كهربية قدرها $F = 96494 \text{ coulomb}$. وأن الجرام أيون من أى مادة، يحمل شحنة قدرها nF كولوم (حيث n - تكافؤ الأيون) وحيث أن عدد الأيونات فى الجرام أيون يساوى 6.06×10^{23} هو ما يعرف بثابت أفوجادرو. ويرمز له بالرمز N ، فإن شحنة كل أيون تساوى (nF/N) ، وحيث أن n لا بد أن تكون عدداً صحيحاً، فإن شحنة أى أيون تساوى (F/N) ، أو أحد مضاعفات هذه القيمة. أى أن الكهرباء، مثل المادة لها طبيعة ذرية، أى أنها تتكون من دقائق، وأن القيمة F/N هى وحدة الكهربية. وقد أطلق عليها ستونى (Stony) (1891) اسم الإلكترون (electron). ووجد أن شحنة الإلكترون تساوى $1.6 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$ ، أو تساوى $4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u}$ - وحدة كهروستاتيكية).

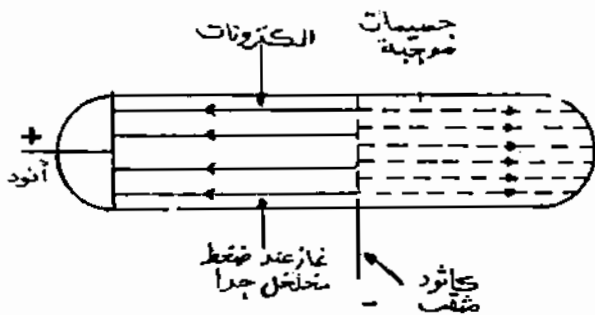
وهكذا فقدت الذرة معناها التاريخى، من حيث أنها الجوهر الفرد الذى لا يقبل التجزئة. وبالرغم من أن وحدة بناء المادة لا يمكن تقسيمها، بالطرق الكيميائية، إلا أنه ثبت بالتجربة، أنها معقدة التركيب، وتتكون من وحدات أصغر. وبالرغم من أن الذرة متعادلة

كهربياً، إلا أنها تتكون من أجزاء بعضها مشحون كهربياً ، وفيما يلي الخطوات التي أدت إلى الصورة الجيدة للنرة.

١- توصيل الكهربائية خلال الغازات

Conduction of electricity through gases

في عام ١٨٦٧ أمر جولدمشتين (Goldstein) ، شرارة كهربية عالية الجهد خلال عديد من الغازات عند ضغط مخلخل، واكتشف جسيمات سالبة الشحنة ، أسماها أشعة الكاثود (cathode rays). وفي الحقيقة فإن هذه الجسيمات عبارة عن الكاترونات ناتجة عن انشطار (splitting up) الذرات الغازية بواسطة الشرارة. وعند الضغوط المنخفضة، فإن هذه الأجزاء لاتتحد ثانية.



وتجذب الكاترونات ناحية القطب الموجب. وعندما قام واين (Wein) بقياس نسبة الشحنة : الكتلة (charge / mass ratio) للجسيمات موجبة الشحنة الناتجة في أنابيب التفريغ (أو الأشعة الموجبة كما أطلق عليها حينئذ) أوضح، أن قيمتها تعتمد على طبيعة الغاز الموجود في الأنبوبة.

شكل (١) جهاز ينتج جسيمات سالبة ، وأخرى موجبة .
وأن أعلى نسبة شحنة : كتلة (أو أصغر جسيم موجب التكهرب) التي أمكن الحصول عليها ، هي عندما كان الهيدروجين موجوداً في الأنبوبة.

كما أوضحت قياسات طومسون (1897) على التفاعلات التي تحدث نتيجة لإمرار شرارة في أنبويه بها غاز عند ضغط مخلخل أن قيمة نسبة الشحنة : الكتلة في حالة الجسيمات سالبة الكهربائية، لاتعتمد على طبيعة الغاز، مما أدى إلى الاقتراح بأن الجسيمات، والتي تعرف بالكاترونات هي مكونات في جميع الذرات، ولكن لم يثبت ذلك بصفه نهائية حتى قام ميلكان بقياس شحنة الكاترون.

ويمكن تلخيص نتائج التجارب التي أجريت في أنبوية التفريغ فيما يلي

يمكن للذرات أن تنقسم الى أجزاء موجبة الشحنة، وأجزاء سالبة الشحنة. ويعتبر الجزء سالب الشحنة، وهو الالكترون، شائعاً لجميع الذرات، ولكن يختلف الجزء موجب الشحنة من ذرة إلى أخرى. ومن المرجح أن يكون للجزء موجب الشحنة كتلة أكبر بكثير منها بالنسبة للإلكترون. ولكن حيث أن الذى أمكن تحديده حتى ذلك الوقت هو نسبة الشحنة : الكتلة فقط ، فإنه لم يمكن إعلان ذلك بطريقة مؤكدة.

ثم أكتشف بيكوريل (1896) مصدراً للإشعاع فى جميع أملاح اليورانيوم، وأطلق على تلك الظاهرة إسم النشاط الإشعاعى (radioactivity). وبعد ذلك بعامين تتبعت مدام كورى وزوجها هذه الأبحاث، ونجح فى فصل عنصرين جديدين، هما البولونيوم، والراديوم، وذلك من خام يحتوى على الراديوم إسمه بتشبلند (Pichblende).

ثم أوضح رذرفورد (1902) أن نوعاً من النشاط الإشعاعى، يعرف بإشعاع الفا (α -radiation) ، يعزى الى ذرت هيليوم موجبة الشحنة. وأدى ذلك الى اقتراح وجود وحدة أساسية، موجبة الشحنة داخل الذرة .

وعندما قام جيجر، ومارسون (1910) بقذف شريحة رقيقة من الذهب بشعاع من جسيمات α ، لاحظ أن بعضاً من هذه الجسيمات قد انحرف عن مساره، ولكن الجزء الأعظم منها قد استمر فى مساره المستقيم خلال شريحة الذهب، نون أى اضطراب فى مسارها (أو مع اضطراب بسيط). والحقيقة المثيرة التى انبثقت هى أن عدداً صغيراً جداً من جسيمات ألفا (حوالى واحد من كل 20,000) قد انعكس الى الخلف بزوايا تزيد على 90° .

وقد فسر رذرفورد التشتت الملاحظ لجسيمات α بزواية كبيرة، إلى أنه لا بد أن يعزى إلى تصادم مع نواة صغيرة للغاية، تحمل شحنة موجبة. وقد تحقق عملياً أن كل كتلة الذرة تقريباً، تكمن فى هذه النواة. وأصبح التصور بالنسبة للذرة، هو أنها تشتمل على نواة صغيرة موجبة الشحنة (حيث تكمن كل كتلة الذرة تقريباً فيها). وأن النواة نفسها تتكون من عدد من الجسيمات موجبة الشحنة (سميت فيما بعد بالبروتونات)، بالإضافة إلى عدد من الالكترونات. وحول هذه النواة، توجد منطقة منتشرة (diffuse) إلى حد ما، تشتمل على الكترونات لكى تحفظ التعادل الكهربى للذرة. وأخيراً، قدر نصف قطر النواة، بأنه يقع فى المرتبة 10^{-15} - 10^{-14} m ، وأن السحابات الالكترونية الأكثر بعداً، تبعد حوالى 10^{-10} m من مركز النواة ، أنه بعبارة أخرى، فإن ذرة مكبرة إلى قطر حوالى 60 cm ، تحتوى نواة، لا يزيد قطرها على 0.003 cm ، والذى هو حوالى نفس حجم حبة رمل دقيقة جداً، وعلى أساس

$$Ee = HeV \quad ; \quad \text{or} \quad v = \frac{E}{H} \quad (2) \quad \text{فإن} :$$

ويمكن قياس سرعة الإلكترون من العلاقة (2) . وقد وجد أنه يتحرك بسرعة قدرها $3 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$ ، أى حوالى 1/10 من سرعة الضوء. وبالتعويض عن v فى العلاقة

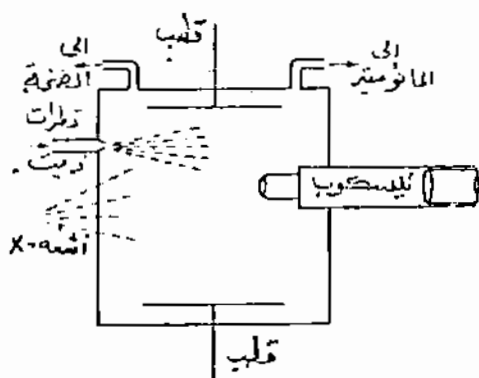
$$(1) \quad \text{، نجد أن} : \quad \frac{e}{m} = \frac{E}{rH^2}$$

وقد حصل طومسون على قيمة من المرتبة $10^{11} \text{ coulomb kg}^{-1}$ ، والقيمة المقبولة حالياً لهذه النسبة هى $1.7589 \times 10^{11} \text{ coulomb kg}^{-1}$.

٣- البرهان القنع على أن الإلكترونات عبارة عن جسيمات ،

أجرى ميلكيان (1910-1914)

سلسلة من التجارب المتحكم فيها بدقة، لتحديد قيمة شحنة الإلكترون. واستخدم جهازه المستعمل بالشكل (٣) . وقد استطاع بإستخدام تليسكوب، أن يلاحظ عملية سقوط قطيره صغيره من الزيت، بين قطبين متوازيين لفلز. وأن بعضاً من القطيرات يكتسب كل منها شحنة، إما نتيجة للإحتكاك، عند تكونها أثناء الرش ،



أو بتأثير أشعة x التى يمكن استخدامها شكل (٣) جهاز ميلكيان لتحديد قيمة الشحنة الالكترونية بطريقة خاصة لإكساب القطيرات شحنات. وعندما يؤثر فرق فى الجهد، قيمته عدة آلاف من الفولت، عبر قطبي الفلز المتوازيين، فإنه يمكن للقطيرات المشحونة، أن تُجرف إلى أعلى ناحية الأنود وقد كان ميلكيان قادراً عن أن يربط بين معدل تحرك قطيرة، وشحنتها، والتي يمكن تغييرها بواسطة أشعة x .

فإذا أمكن لقطيرة كتلتها m ، وشحنتها e_1 ، أن تسقط بتأثير الجاذبية، فإن سرعتها النهائية v_1 (التي يمكن تحديدها بتطبيق قانون ستوك) تتناسب طردياً مع القوة المؤثرة عليها (kv_1 تضاد mg)

$$mg = kv_1 \quad (3)$$

وبتطبيق مجال كهربى E ، فإن القطيرة، سوف تتحرك إلى أعلى ، ناحية الأنود، بسرعة

ثابته جديدة قدرها v_2 (تضاد Ee_1) تضاد $(mg + kv_2)$

$$Ee_1 - mg = kv_2 \quad (4)$$

وبجمع العلاقتين (3) ، (4) نجد أن

$$e_1 = \frac{mg(v_1 + v_2)}{Ev_1} \quad (5)$$

وإذا تغيرت الشحنة الموجودة على القطيرة، بتأثير أشعة x إلى e_2 ، فإن السرعة

الجديدة، تصبح : (Ee_2) تضاد $(mg + kv_3)$

$$e_2 = \frac{mg(v_1 + v_3)}{Ev_1} \quad (6)$$

وبطرح العلاقتين (5 - 6) نجد أن :

$$e_2 - e_1 = \frac{mg(v_3 - v_2)}{Ev_1}$$

وحيث أن mg/Ev_1 ثابتة ، فإن التغير فى الشحنة يتناسب مع التغير فى السرعة.

وقد وجد ميليكان تغيراً أساسياً فى السرعة، يتلام مع التغيرات الأخرى ، أى أن جميع التغيرات فى السرعة عبارة عن مضاعفات للقيمة الأساسية. وقد عزى هذا التغير فى السرعة الأساسية الى تغير فى الشحنة التى تحملها قطيرة الزيت، بمقدار قدره الوحدة بالضبط، أى بمقدار الكيلون واحد.

ومن معرفة قيمة m (بإستخدام قانون ستوك)، E ، والسرعة الملاحظة v_1 ، أمكن ميليكان تحديد قيمة وحدة الشحنة الأساسية تلك، والتى وجد أنها لاتعتمد على حجم القطيرة، ومادتها، ومصدر الشحنة. والقيمة المقبولة حالياً، للشحنة على الالكترين فى

$$1.602 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$$

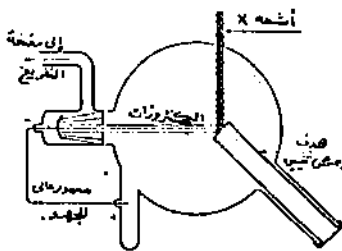
ومن قيمة e/m لطومسون، وقيمة e لميليكان، فإنه يمكن تحديد كتلة الالكترين. والقيمة

$$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

٤ - الشحنة على النواة .

أمكن رذرفورد، تحديد الشحنة الموجودة على نواة ذرة من تجارب تشتت جسيمات α . وبالرغم من القيم غير الدقيقة التي حصل عليها، إلا أنها أشارت الى علاقة بين الشحنة النووية، والترتيب التسلسلي للعنصر (أى الرقم المعطى للعنصر عندما يوضع فى ترتيب تصاعدي بالنسبة لوزنه الجزيئى النسبى). وعلاوة على ذلك، فإن التجارب التي تتضمن تشتت جسيمات β (الالكترونات المنبعثة من نويات بعض العناصر النشطة إشعاعياً)، وكذلك أشعة x ، والتي أجراها رذرفورد، وباركلا على التوالي، أدت الى الاقتراح بأن عدد الالكترونات فى الذرة، وبالتالي الشحنة الموجبة على النواة، تساوى تقريباً الوزن الذرى النسبى للعنصر المعنى. ثم أجرى تشاويك (1920) بعض التجارب على تشتت جسيمات β بدقة كافية، لكي توضح بصفة قاطعة أن الشحنة الموجودة على النواة تساوى الرقم التسلسلي، أو الرقم الذرى (atomic number) للعنصر. واقد أمكن موزلى (1913) توضيح أهمية الرقم (أو العدد) الذرى لعنصر، عن طريق تجاربه على أطيف أشعة x .

العدد (أو الرقم) الذرى .

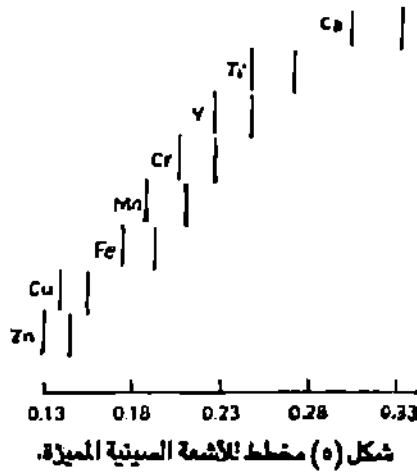


شكل (٤) رسم تخطيطى لانبوبة أشعة X .

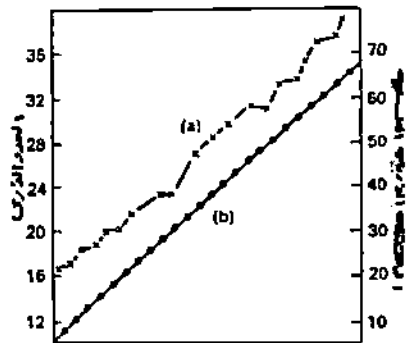
إذا قذف أنود صلب بواسطة الكترونات سريعة الحركة، فإن أشعة x الناتجة، سوف يكون لها أطوال موجية مميزة للعنصر المعين، والمصنوع منه الأنود (الأشكال ٤-٦). وان الخطوط الطيفية، والتي تعرف حالياً بأنها انبعثت نتيجة لإزاحة الكترونات من المسارات (orbits) الأكثر داخلية فى الذرة، والتي تظهر فى متسلسلات من مجاميع يرمز لها بالحروف O ، N , M , L , K ، ينحل كل منها الى عدد من الخطوط، مقابل خلفية من اطوال موجية متغيره بصفه متواصلة، وتقل قوة نفاذ هذه الأشعة طبقاً للترتيب الموضح.

ولقد قام موزلى بقياس الأطوال الموجية للخطوط المرادفة لكل مجموعة معينة، (والتكن

بالنسبة للمجموعة K) وذلك لعناصر مختلفة (شكل ٥). وأوضح وجود علاقة خطية بين الجذر التربيعي لتردد الخط، (وليكن K_{α}) والرقم الذي ميز بأنه العدد الذري للعنصر. ولاتوجد مثل هذه العلاقة بالنسبة للوزن الذري النسبي للعنصر. وبذلك، أمكن التحقق من أنه هو العدد الذري (وليس الوزن الذري النسبي) الذي يعتبر خاصية أساسية للنواة. وكما سبق الإشارة إليه فقد أدت التجارب اللاحقة الخاصة بالتحقق التي تطابق العدد الذري (والذي كان يعرف حينئذ بالرقم التسلسلي) مع الشحنة الموجبة التي تحملها النواة المعينة.



ويوضح الشكل (٥) ملاحظات موزلي، حيث يقل الطول الموجي (λ) لإحدى متسلسلات الأشعة السينية المميزة، (ولتكن المتسلسلة K) بتغير موضع العنصر في الجدول الدوري. والمعروف أن تردد الموجة (ν) يتناسب عكسيا مع طول الموجة، حيث $C = \lambda \nu$ - سرعة الضوء وهو مقدار ثابت). ويوضح الشكل (٦) العلاقة الخطية بين الأعداد الذرية، والجذر التربيعي لترددات الخطوط



الطيفية للمجموعة K. إذ يتضح من الخط (a) أن العلاقة البيانية بين الكتل الذرية النسبية مقابل الجذر التربيعي للتردد، ليست علاقة خطية. في حين يوضح الخط (b) علاقة خطية بين العدد الذري مقابل الجذر التربيعي للتردد.

الجدول الدوري :
بعد أن رتب العناصر في الجدول الدوري (1869) بترتيب تتزايد فيه الكتلة الذرية النسبية للعناصر، فقد أسهمت قياسات موزلي الخاصة بالأعداد الذرية، المبينة على أطيااف الأشعة السينية، في وضع العناصر في المكان الصحيح، وذلك للمرة الأولى،

شكل (٦) مخطط العلاقة البيانية بين التردد $\sqrt{\nu}$ مقابل الكتلة الذرية النسبية (a) ، والعدد الذري (b)

وأمكن التلخص من كثير من الأوضاع الشاذة القديمة في الجدول الدوري،
فمثلاً تبين أن البوتاسيوم ذا الكتلة الذرية النسبية 39.10 يجب أن يلى الأرجون مباشرة،
بالرغم من الحقيقة بأن الكتلة الذرية النسبية للأرجون (39.95) أكبر بمقدار بسيط منها
للپوتاسيوم.

وبالمثل، فإن اليود (90. 126 r. a. m) يجب أن يلى التيلوريوم مباشرة
(127.60 r.a.m.)، ولقد كان مندليف نفسه مهتماً بأمثلة من مثل هذا النوع، كما أجرى
بعض التصحيحات. وقد حل موزلى مثل هذه المشاكل خصوصاً، وقد تبين فيما بعد أن العدد
الذري لليود هو 18، وأنه للپوتاسيوم يساوي 19، وبالمثل، وجد أن العددين الذريين
للتيلوريوم، واليود هما 52، 53 على الترتيب.

كما تبين أن عنصرى اللوتيتيوم (lutetium)، والتانتالوم (tantalum) وعددهما
الذريان 71، 73 على الترتيب، والذين كانا قد وضعا متجاورين في الجدول الدوري، أنه لابد
أن يوضع بينهما عنصر الهافنيوم (72) الذى تم إكتشافه فيم بعد فى خام الزركونيوم.
وبالإضافة إلى ذلك فقد ترك مكانين شاغرين لعنصرين 43، 61. ثم أمكن بعد ذلك
إكتشافهما كنواتج فى المفاعلات النووية، وهما تكنيتيوم، والبروميثيوم.

البروتون :

تبين من قياسات أجريت على تجارب أنبوية تفريغ الغازات، أن الجزء الموجب الناتج،
عند استعمال الهيدروجين فى الأنبوية يتميز بأعلى نسبة شحنة : كتلة . ومن موضعه فى
الجدول الدوري، فقد كان من المعروف أن لذرة الهيدروجين شحنة نوية قدرها +1، وكان من
المنطقى اعتبار أن نواه الهيدروجين، والى تعرف بالبروتون، هى الوحدة الأساسية للشحنة
الموجبة، وأنها الوحدة البنائية لجميع العناصر الأخرى.

وقد وجد أن نسبة الشحنة : الكتلة ، بالنسبة للبروتون تساوى
 $9.57 \times 10^7 \text{ coulomb kg}^{-1}$ ، كما أيدت تجارب التحليل الكهربى هذه القيمة، أى أن
المول من البروتونات (باعتبار أن لكل منها شحنة موجبه وحيدة) يحمل مجموعاً قدره واحد
فاراداي أى 96500 C ، وبذلك فإن :

نسبة الشحنة : الكتلة للبروتون $= 96500/1.008 \times 10^{-3} = 9.57 \times 10^7$ كولوم كجم⁻¹ .
وباعتبار أن الشحنة على البروتون هى (+1) نفس مقدار تلك الموجودة على الإلكترون أى

$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ، فإنه يمكن حساب كتلة البروتون. وقد وجد أنها تساوي

$1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$. ويعنى ذلك أن

$$\frac{1.67 \times 10^{-27}}{9.11 \times 10^{-31}} = 1836 \text{ تساوى } \frac{\text{كتلة البروتون}}{\text{كتلة الإلكترون}}$$

أى أن كتلة البروتون تساوى 1836 مرة مثل كتلة الإلكترون.

النظائر :

حتى ولو لم تكن أبحاث موزلى عن الأعداد الذرية قد أجريت، فإن الكيميائيين، الذين كانوا يثقون فى الكتلة الذرية النسبية على أنها كمية أساسية، قد فوجئوا ، بأنه يمكن أن يوجد نفس العنصر ، فى حالات لها أوزان ذرية مختلفة.

وقد أصبحت ظاهرة النشاط الإشعاعى، منذ اكتشافها (1896) ، موضوعاً لدراسات متتابعة. وقد فوجئ العلماء بأزواج لعناصر نشطة إشعاعياً، وتبدو أنها متماثلة كيميائياً، وبالرغم من ذلك ، فإن لها خواص نشاط إشعاعى انحلالى مختلفه إختلافاً كبيراً. وقد اقترح سودى تعبير النظير (isotope) لمثل تلك العناصر.

ثم انتقل طومسون (1913) من دراساته على الإلكترونات، الى أبحاث أكثر التصاقاً بالأيونات موجبة الشحنة، التى تنتج فى أنابيب تفريغ الغازات، وبإستعمال تقنيه مثل تلك التى أدت الى تحديد قيمة e/m للإلكترون، فقد طبق مجالين، أحدهما كهربى، والآخر مغناطيسى، متزامنين ، على شعاع للأيونات الموجبة، الناتجة من غاز النيون وبينما تبارت

(focused) جسيمات لها نفس مقدار نسبة $\frac{\text{الشحنة}}{\text{الكتلة}}$ ، على قوس القطع المكافئ، فإنه

لاحظ أيضاً، قوساً (arc) يرادف أيون Ne^+ ، كتلته 20 ، وأثار باهته لكتله قدرها 22. ومع ذلك، فإن هذه التجريه لم تعتبر حاسمة ، لأنه من الممكن أن تعزى تلك الآثار الى وجود شوائب من CO_2 (أى CO_2^{2+} مزوج التاين) ، بدلاً من نظير للنيون.

ثم طور أستون (1919) تقنية طومسون، الى جهاز أكثر دقة، وهو مطياف الكتلة ،

وهذا الجهاز يبيّن (focus) الجسيمات التي لها نفس نسبة $\frac{\text{الشحنة}}{\text{الكتلة}}$ ، على خط، بدلا من

قوس . وباستخدام نيون نقى للغاية ، اكتشف أستون خطين يميزان الكتلتين الذريتين 20, 22 ، على الترتيب . واستنتج بذلك أن النيون يوجد في حالتين متماثلتين كيميائياً ، لهما نفس العدد الذري (10) ، ولكنهما يختلفان في الكتلة الذرية (20) ، (22) . ومن المعروف أن النيون الموجود في الطبيعة، كتلته الذرية تساوى 20.183 . ويعطى ذلك إنطباعاً بأن ذرة النيون الأثقل توجد بوفرة حوالى 9% . وبذلك عرفت حالتا النيون، بأنهما نظيران لنفس العنصر، أى ذرات لها نفس العدد الذري، ولكنهما تختلفان في الكتلة الذرية. كما قام أستون فعلاً بفصل النيون (20) ، والنيون (22) ، وأوضح أنهما يختلفان في الكتلة الذرية.

كما اكتشف أيضاً نظائر لعناصر أخرى ، فمثلاً تبين أن الكلور (a. m. 35.5) هو عبارة عن خليط من 75% كلور (a.m. 35) ، 25% كلور (37 a.m.) . وبذلك اتضح أخيراً لماذا لا تكون الأوزان الذرية للعناصر على هيئة أعداد صحيحة . وفسر ذلك بأنها في كثير من الحالات، تكون عبارة عن مخاليط لنظائر. ومع ذلك لم يكن من الممكن تفهم تركيب النواة الذى امكن استيضاحه فيما بعد، وبصفة خاصة بعد اكتشاف النيوترون .

النيوترون :

كان من المعتقد حتى (1920) أنه من الممكن تفسير الفرق بين الكتلة الذرية، والعدد الذري للنظير، على أساس وجود ما يعرف بأزواج (وهى بروتون + إلكترون). من جسيمات ينتج عنها أجسام متعادلة، ولقد كانت هذه الفكرة مغرية، نظراً لأنه يبدو أنها تفسر إنبعاث جسيمات β (إلكترونات عالية الطاقة) من نويات بعض العناصر النشطة إشعاعياً . وأدت الى الاقتراح بأن الالكترونات فى النواة يمكنها أن تعمل كغراء نووى (nuclear glue) يربط البروتونات معاً. وبالرغم من ذلك، فقد اقترح رذرفورد (1920) أنه يمكن أن يوجد جسيم متعادل فى النواة. كما أنه تحقق بأن عدم وجود شحنة عليه ، من الممكن أن يجعل عملية اكتشافه صعبة، حيث أنه سوف لن يتأثر بمجالات مغناطيسية، أو مجالات كهربية، وهى التى كانت المفتاح بالنسبة للتقنيات المستخدمة فى دراسة الجسيمات الذرية، فى ذلك الوقت . وبعد ذلك، أكتشف " تشادويك " (1932) النيوترون، عندما قذف البريليوم بجسيمات ،

ووجد أنها تبعث جسيمات ذات قوة اختراق عظيمة، ولاتتأثر بالمجالات الكهربائية، أو المغناطيسية. وعرف ذلك الجسيم الجديد بالنيوترون.

ويمكن تمثيل تكوينه بالمعادلة التالية ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$ حيث تشير اللاحقة الأعلى الى الكتلة الذرية، والسفلى الى العدد الذرى.

وحينئذ أصبح من الواضح ان يوجد نظيران لعنصر، بكل منهما نفس العدد من البروتونات فى نوياتهما (وبالتالى، توجد الكترونات حولها)، ولكنهما يشتملان على أعداد مختلفة من النيوترونات.

ولا يعنى اكتشاف النيوترون فى وقت غير متزامن مع النواة، أنه يوجد كجسيم أساسى داخل النواة . فحتى النيوترون الحر - غير ثابت، وينحل الى بروتون، الكترون، ونيوترينو . ولازال من الممكن اعتبار أن النيوترون ، يوجد داخل النواة على هيئة زوج (بروتون + الكترون). وكتلة النيوترون 1.67482×10^{-17} g وشحنته 0.0، وشحنته بالنسبة للبروتون 0.0 ، وكتلته بالنسبة للإلكترون تساوى 1839 .

ومن المعروف حالياً أنه توجد جسيمات نووية عديدة بالإضافة الى البروتون، والنيوترون. وفيما يلى بعض التعريفات الهامة :

العدد الذرى لعنصر : Atomic number هو عدد البروتونات المحتواة فى نواة الذرة ويرمز له بالحرف z ، وهو نفسه مثل عدد الالكترونات المحيطة بالنواة . ويعتبر العدد الذرى خاصية أساسية مميزة للعنصر . ولكل عنصر عدد ذرى يختلف عنه بالنسبة لعنصر آخر.

العدد الكتلى mass number : هو مجموع البروتونات + النيوترونات فى نواة معينه، ويخلاف الكتلة الذرية، فإنه عبارة عن عدد صحيح، ويرمز له بالحرف A .

النوكليد Nuclide : وهو نوع نووى له عدد كتلة (A) معلوم، وعدد ذرى z ، وهو يكتب على هيئة رمز للعنصر ، بحيث يكون العدد الكتلى على يساره الى أعلى، والعدد الذرى الى أسفل مثل ${}^{32}_{16}\text{S}$ ، ${}^{16}_8\text{O}$.

وبالرغم من أنه يوجد حتى الآن 104 عنصراً متميزاً، إلا أنه يوجد حوالى 1400 نوكليد . فمثلاً يوجد لنظائر عنصر الكبريت "4" نوكليدات ثابتة.

الكتلة الذرية النسبيه (r. a.w) : هى عبارة عن نسبة كتلة ذرة معينه إلى

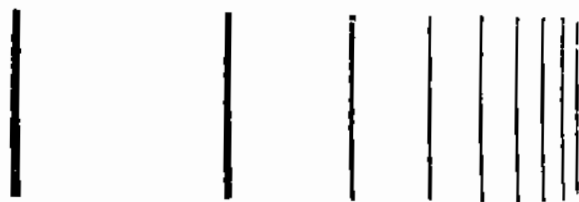
$\frac{1}{12}$ من الكتلة الذرية للنوكليد $^{12}_6\text{C}$. وقد أخذ هذا التدرج في الإعتبار عام 1961 ، في حين أعمدت سابقا تدرج أخرى تعتمد على الهيدروجين ، والأكسجين . والكتلة الذرية لعنصر في خليط أيزوتوبى ، هى متوسط الكتل الأيزوتوبية . فالكتلة الذرية النسبية لعنصر الكلور الموجود فى الطبيعة

$$35.45 = \frac{34.97 \times 75}{100} + \frac{36.97 \times 24.2}{100} =$$

ثانياً ، سلوك الإلكترونات Behaviour of electrons

١- فشل ذرة رذرفورد : إن نموذج رذرفورد عن الذرة ، الذى اقترحه فى 1911 يشتمل على نويات موجبة الشحنة ، تتمركز فيها معظم كتلة الذرة ، ويحيط بها الكترونات سالبة الشحنة ، والذى يحدد أوريبيتالاتها (مساراتها) حول النواة ، هو حجم الذرة وبالرغم من أن نموذج رذرفورد ، اتفق مع الدليل المعملى ، إلا أنه تضاد مع بعض النظريات المتداولة ، وبصفة خاصة نظرية الاشعاع الكهرومغناطيسى (electromagnetic radiation) ، التى اقترحت بأن الجسيمات المشحونة ، التى يحدث لها إسرار ، سوف تبعث إشعاعات بصفة متواصلة ، وبالتالي فإنها تفقد طاقة . وطبقاً لهذه النظرية ، لم يمكن لنموذج رذرفورد عن الذرة ، أن يكون له وجود ثابت ، وذلك لأن الالكترونات عبارة عن جسيمات مشحونة ، وعند دورانها حول النواة ، تكون معرضه لعملية إسرار . وبذلك فإنها يجب أن تفقد طاقة ، وتلف لواليا إلى داخل النواة ، مما يؤدى بالتالى إلى إنهيار الذرة .

ويتمثل التضاد الثانى فى طبيعة الأطياف الذرية ، التى تتكون من متتاليات من الخطوط المنفصلة (discrete lines) فى أجزاء مختلفة من الطيف الكهرومغناطيسى . ويوضح الشكل (٧) جزءاً من طيف الهيدروجين الذى يحدث فى المنطقة المرئية . وفى عام (1885) أوضح بوهر أنه توجد علاقة رياضية بسيطة بين ترددات تلك الخطوط . ولكن فى ذلك الوقت ، لم يكن هناك سبب يدعو إلى الإقتراح بأن الذرة التى يمثلها نموذج رذرفورد ، يجب أن تنتج طيفاً خطياً ، ولكن الأكثر احتمالاً بالنسبة لها هو وجود طيف متواصل .



شكل(٧) طيف الهيدروجين الذرى (متسلسلة بالمر) .

The Bohr atom : ذرة بوهر - ٢

إن طيف الهيدروجين الذري (تكون أطيايف الذرات الأخرى مشابهة ولكنها أكثر تعقيداً) يتكون من متسلسلات متتالية من خطوط منفصلة وهي تميل إلى الالتقاء في أجزاء منفصلة من الطيف الكهرومغناطيسي. ويوضح الشكل (A) تلك المتسلسلات، والتي سميت بأسماء مكتشفها. واتفسير نشأة ذلك الطيف، تبني بوهر مبادئ نظرية الكم، التي اكتشفت حديثاً في ذلك الوقت، وطبقها على مشكلة بوران الإلكترون حول نواة ذرة الهيدروجين. وقدم الافتراضات التالية:

(أ) أن نموذج رذرفورد للذرة يعتبر صحيحاً بصفة

أساسية.

(ب) ينتج كل خط طيفي بواسطة إلكترون مفرد.

(ج) يمكن للإلكترونات أن توجد في مدارات (orbits) ذات قيم محددة (مكماه quantized) من كمية التحرك الزاوي (angular momentum) والطاقة.

(د) إن كمية التحرك الزاوي (J) لهذه المدارات المسموح بها، تتحدد من العلاقة:

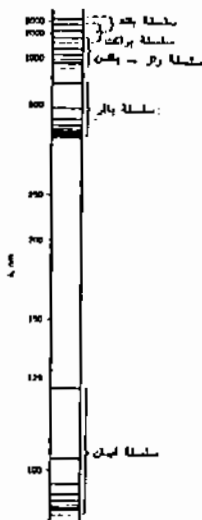
$$J = nh / 2\pi \quad (7)$$

حيث n - عدد صحيح (integer)، h ثابت بلانك، ويساوي $6.6256 \times 10^{-34} \text{ Js}$.

(هـ) يشع الإلكترون طاقة على هيئة إشعاع، عندما يتحرك من مدار أعلى إلى آخر أدنى، مسموح به. وينتج عن ذلك خط في طيف الإشعاع الذري، ويكون لهذا الخط طاقة مميزة وذلك لأن طاقتي الخطين الأعلى، والأدنى ثابتتان. وبالمثل، فإنه عند التحرك من مدار أدنى إلى آخر أعلى، فإن الإلكترون يمتص نفس الكمية من الطاقة، وينتج خط في طيف الإمتصاص.

(و) إن الفرق ΔE بين طاقتي المدارين المعنيين، يرتبط بتردد الإشعاع عن طريق معادلة بلانك.

$$\Delta E = h\nu \quad (8)$$



شكل (A) خطوط أطيايف متسلسلات

حيث ν - تردد الإشعاع .

فمثلاً، الطول الموجي للخط D - الأصفر، في الطيف الخطي للصوديوم يساوي 589 nm والفرق في الطاقة بين المسارين (المدارين) المعنيين في هذا التغير ΔE هو

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

$$= \frac{6.6256 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{5.89 \times 10^{-7}} = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

c - سرعة الضوء ، λ - الطول الموجي للضوء .

عدد الكم الرئيسي The Principal Quantum Number :

وفى أكثر حالاته إستقراراً ، والتي تعرف بالحالة المستقرة (ground state) ، يكون الالكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين ، موجوداً في مساره أدنى طاقه ، وفى أكثر الأوضاع قريباً من النواة ، ويميز كل مدار في ذرة بوهر، بعدد الكم الرئيسى n (العدد الصحيح في العلاقة (7)) ، وفى الحالة المستقرة تكون $n = 1$.

وسوف يؤدي امتصاص طاقة (مثلاً من شرارة كهربية ، أو مصدر للضوء ، أو لهب) إلى إزاحة الالكترون إلى مدار ذى طاقة أعلى ، حيث $n = 2, 3, 4 \dots$ الخ. ويقال للذرة حينئذ ، أنها فى حالة مثارة (excited state) . وإذا سقط الالكترون إلى مدار أدنى ، فإن الالكترون يعود ، إلى حالته المستقرة ، وأن الطاقة المنبعثة ، تنتج خطأً فى متسلسلة ليمان من الطيف الذرى ، طبقاً للعلاقة (8) .

وتوجد متسلسلة ليمان فى المنطقة فوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسى .

وبطريقة مماثلة ، فإن متسلسلات بالمر ، وباشن ، وبراكيت ، وبفوند ، فى الطيف الذرى للهيدروجين ، ترادف الكترونات فى المدارات المثارة ، وهى تسقط عائدة الى الخلف (ليس فى هذه الحالات إلى المدار الأدنى مباشرة) ، لكن إلى المدارات التى يكون فيها $n = 2, 3, 4, 5$ على الترتيب (شكل ٩) . وبهذه الطريقة كان بوهر قادراً على تفسير المظهر العام لطيف الهيدروجين الذرى ، وبخلاف رذرفورد ، فقد عامل بوهر نموذج رياضية ، لإستنباط نتائج ، يمكن التحقق منها بدقة أكثر .

رياضيات ذرة بوهر

١٤ - يمكن التعبير عن الإقتراض (د) الذي يعتبر حاسماً إلى حد بعيد ، بالصيغة

الرياضية التالية :

$$mvr = nh / 2\pi \quad (9)$$

حيث m - كتلة الإلكترون - v السرعة - r نصف قطر المسار .

ويمكن مساواة قوة التجاذب الكهروستاتيكي بين الإلكترون، والبروتون في النواة، بالقوة الطاردة المركزية (centripetal force) الضرورية لكي تمسك الإلكترون في مدار دائري .

$$\text{حيث } ke^2 / r^2 = mv^2 / r \quad (10)$$

الثابت k يساوي $k = (a \text{ constant}) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)$

حيث ϵ_0 ثابت العزل (permittivity) للفراغ .

ومن العلاقتين (9) ، (10) ، نجد أن

$$r = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m k e^2 \quad (11)$$

وباستخدام العلاقة (11) ، أصبح بوهر قادراً على حساب r ، نصف قطر ذرة الهيدروجين في حالتها المستقرة، ووجد أنه يساوي 0.0529 nm ، والذي يتفق مع القيمة الناتجة من النظرية الحركية للغازات .

ثم إتجه بوهر نحو حساب الطاقة الكلية للإلكترون في مدار معين ، حيث

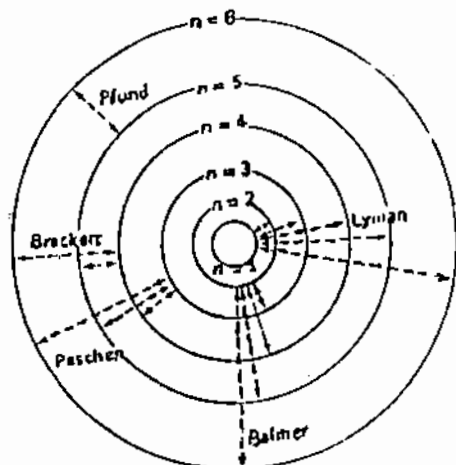
$$(12) \quad \text{الطاقة الكلية} = \text{الطاقة الحركية} + \left(\frac{1}{2} mv^2 \right) + \text{طاقة الوضع} (-ke^2 / r)$$

ويجمع العلاقتين (10) ، (12) نجد أن :

$$\text{Total energy} = ke^2 / 2r - ke^2 / r = - ke^2 / 2r \quad (13)$$

وبالمثل فإنه يجمع المعادلتين (11) ، (13) نجد أن :

$$\text{Total energy} = -2\pi^2 m k^2 e^4 / n^2 h^2 \quad (14)$$



شكل (٩) مدارات ذرة بوهر بالنسبة لذرة

الهيدروجين .

وباستخدام العلاقة (14) أمكن بوهر حساب التغير في الطاقة ΔE من مدار ذى عدد كم

رئيسي n_1 إلى آخر ذى عدد كم رئيسي n_2 ، حيث $n_2 > n_1$

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 mk^2 e^4}{h^2} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (15)$$

وبتطبيق العلاقة (8) ، يتحدد تردد الخط الطيفي المرادف من العلاقة

$$\nu = \frac{2\pi^2 mk^2 e^4}{h^3} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (16)$$

وكان بالمر (1885) قد لاحظ أن ترددات الخطوط في المنطقة المرئية من طيف الهيدروجين الذري ، تتلاءم مع العلاقة :

$$1/\lambda = R_H (1/2^2 - 1/n^2) \quad , \quad \text{or} \quad \nu = cR_H (1/2^2 - 1/n^2)$$

وقد شرحت معادلة بوهر (16) أساس هذه العلاقة ، كما أنه حسب قيمة R_H -والذي يعرف بثابت رايدبرج (Rydberg constant) ، ووجد أنه يساوي $1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ، وأن قيمته العملية تساوي $1.09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

وهذا أعطى الإتفاق الممتاز بين القيمتين

النظرية، والمعملية دعماً إضافياً لنموذج بوهر

بالنسبة لذرة الهيدروجين . ويمكن استخدام المعادلة

(16) لحساب الأطوال الموجية للخطوط في

المتسلسلات المختلفة في طيف الهيدروجين الذري .

فمثلاً بالنسبة للخط الأول في متسلسلة بالمر، الذي

يرادف انتقال الكترون من $n = 3$ إلى $n = 2$ ،

يتحدد تردد هذا الخط من العلاقة

$$\nu = \frac{2\pi^2 mk^2 e^4}{h^3} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$$

وقيم الثوابت في هذه العلاقة هي :

$$e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C} , k = 8.99 \times 10^9 \text{ Nm}^2 \text{ C}^{-2} , m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} , h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js} .$$

سلسلة طيف	n_2	n_1	الخط
باي	1	2, 3, 4, ...	الخط القوسية
بالت	2	3, 4, 5, ...	الخط الوردية
بالت	3	4, 5, 6, ...	خط الحمراء
بركيت	4	5, 6, 7, ...	خط الحمراء
بالت	5	6, 7, 8, ...	خط الحمراء

شكل (١٠) قيم n_2 ، n_1 في

متسلسلات طيف ذرة الهيدروجين، وفي

مناطق الطيف المختلفة .

ويؤدى التعويض فى هذه العلاقة ، بتلك القيم الى الحصول على قيعة التردد ، بالنسبة للخط الأول فى متسلسلة بالمر ، والمعلوم أن التردد يرتبط بالطول الموجى ، بالعلاقة

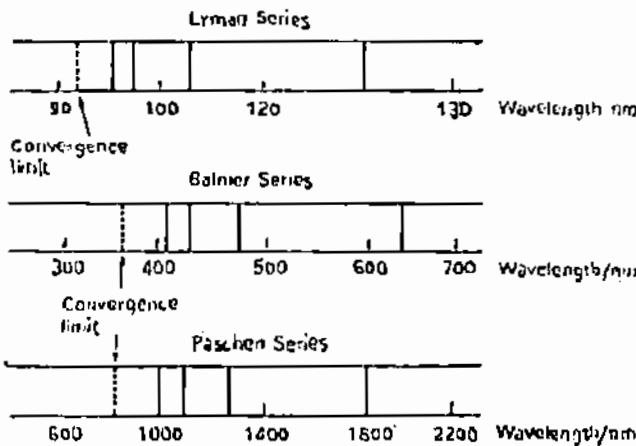
$$v = c/\lambda$$

وبحساب الطول الموجى للخط الأول فى متسلسلة بالمر، وجد أنه يساوى 656 nm ، متفقا مع القيمة العملية ، مما يقدم دعماً أكثر لنظرية بوهر عن الذرة.

وهكذا أصبحت نظرية بوهر قادرة على تفسير الخطوط الطيفية الملاحظة للهيدروجين الذرى ، ومع ذلك فإنها تحتاج إلى تطوير إلى حد كبير عند تطبيقها على ذرات أخرى ، ويمكن معالجة مشكلة ترتيب الالكترونات فى ذرات أخرى عندما نأخذ طاقات التأين بعين الإعتبار.

(٣) طاقات التأين :

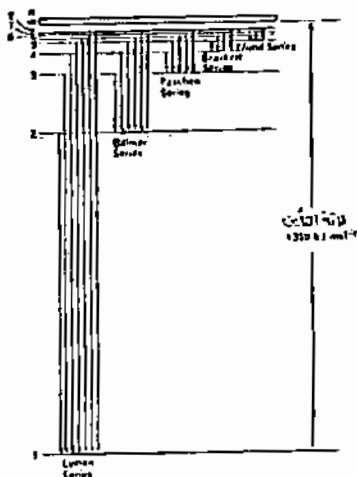
فى أى متسلسلة معينة ، ويكون فى متسلسلة بالمر مثلاً ، تتقارب الخطوط فى طيف الهيدروجين الذرى ، كلما ازداد التردد ، (أى كلما نقص الطول الموجى) ، إذ يصبح كل خط متعاقب أكثر التصاقاً بالخط السابق له (شكل ١١).



شكل (١١) متسلسلات فى أطيف الهيدروجين الذرى

وكما تتنبأ العلاقة (15) ، فإن كل متسلسلة من الخطوط تتقارب نحو حد ، يصبح الطيف بعده متواصل (شكل ١٢) . وعند هذه النقطة ، فإن الالكترون المسئول عن

الخط الطيفي ، يكون قد أُثير إلى مدار له طاقة عالية ($n = \infty$) ، بحيث يهرب
بفعالية من تأثير النواة ، وبعبارة أخرى ، تكون النواة قد فقدت إلكترونها ، وكونت أيوناً موجباً
 $H \rightarrow H^+ + e^-$ ، وإن الفرق في الطاقة بين الحالة المستقرة للذرة ، والحالة المثارة التي
ترادف حد تقارب الخطوط الطيفية ، يعرف بطاقة التأين (ionization energy) . ويلاحظ
أن طاقات التأين تشير دائماً إلى إزاحة الإلكترون في الطور الغازي .



شكل (١٢) مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين .

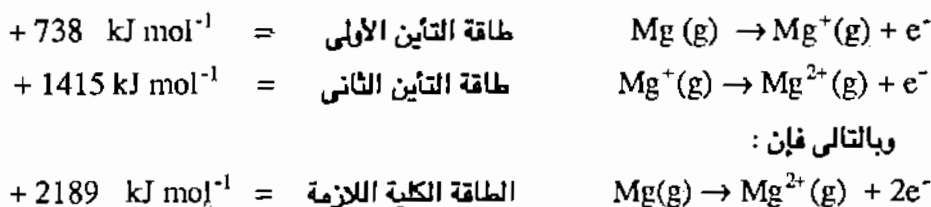
وتسمح العلاقة (15) بحساب طاقة

التأين لذرة الهيدروجين حيث $n = 1$ (الحالة
المستقرة) ، $n_2 = \infty$ (حد التقارب في
متسلسلة ليمان) . والقيمة الناتجة حينئذ
تساوي 2.1785×10^{-18} ج لكترون واحد ،
وحيث أنه يعبر عن طاقات التأين عادة
بوحدة kJ mol^{-1} ، فإنه بضرب القيمة
السابقة في ثابت أفوجادرو ، تعطى قيمة
قدرها 1312 kJ mol^{-1} ، بالنسبة

لطاقة تأين ذرة الهيدروجين .

طاقات التأين المتتالية :

يمكن إزاحة أكثر من الكترون من ذرات أخرى غير الهيدروجين ، ويشار إليها بطاقات
التأين الأولى ، الثانية ، الثالثة .. الخ . ويصحب الإزاحة المتتالية للإلكترونات ، صعوبة
متزايدة ، حيث أن الشحنة الموجبة على الأيون المتبقى ، سوف تزداد ، كلما إزيع الكترون .
ومن المهم أن نتذكر أن طاقة التأين الثاني ، مثلاً هي الطاقة اللازمة لإزاحة الإلكترون
الثاني من أيون وحيد الشحنة الموجبة ، وليست الطاقة اللازمة لإزاحة الإلكترونين الأوليين ،
فمثلاً :



ويمكن تحديد طاقات التأين المتتابة ، بطريقة سبكتروسكوبية ، أى أنه يمكن قياس طاقة التأين الثانية للمغنسيوم من الطيف الخطى لأيون Mg^+ . ويمكن أيضاً قياسها باستخدام مطياف الكتلة ، وفى هذه التقنية الثانية ، يمكن قياس الطاقة الناتجة عن القذف لإلكترونات ، عند تلك اللحظة بالضبط، التى يظهر عندها النوع ذى نسبة $\frac{\text{الكتلة}}{\text{الشحنة}}$ المطلوبة فى الطيف الكلى .

المعلومات التى يمكن الحصول عليها من طاقات التأين .

تمدنا طاقات التأين بدليل هام بالنسبة لترتيب الإلكترونات فى ذرة . وإن مقدار طاقة التأين يقيس السهولة التى يمكن بها أن يزاح الكترون معين من ذرة ، أو أيون فى الحالة الغازية . ويعتبر ذلك بالتالى مقياساً لثبات الإلكترون فى مداره حول النواة . وإن ثبات الإلكترون فى ذرة يعتمد على :

أ- الشحنة التى تحملها النواة فى الذرة . ب - المسافة بين الإلكترون، والنواة،

ج - المدى الذى تكون النواة عنده محجوبة (screened) عن الإلكترون ، بواسطة الكترونات أخرى فى الذرة.

ومن الواضح أن قوة تجاذب كبيرة تعنى طاقة تأين كبيره . وبذلك ، فإن طاقات التأين ، تخبرنا عن الطريقة التى بها تتأثر الكترونات معينه بواسطة النواة ، وبواسطة الكترونات أخرى فى الذرة .

الإلكترون فولت : عادة مانمیز طاقات التأين بوحدات تعرف بالإلكترون فولت (electron volt). وهو عبارة عن الطاقة (ev) اللازمة لكى يكتسبها إلكترون ، عندما يتحرك عبر فرق فى الجهد قدره واحد فولت . وحيث أن الشحنة التى يحملها إلكترون تساوى $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ، فإن واحد إلكترون فولت (الطاقة بالجول المساوية للشحنة بالكولوم مضروبة فى الفرق فى الجهد بالفولت) يساوى $1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$. والضرب فى ثابت أفوجادرو ، يعطى قيمة قدرها $96.49 \text{ kJ mol}^{-1}$.

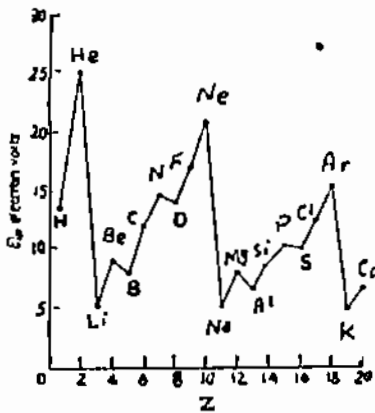
(٤) مستويات الطاقة الإلكترونية Electronic energy levels :

يعطى الطيف الذرى للهيدروجين الدليل على وجود مستويات طاقة مختلفة ، متاحة بالنسبة للإلكترون ، فى ذرة الهيدروجين . ويتميز كل مستوى ، بعدد كم رئيسى يعطى له

الرمز n .

وفى الذرات ذات الأعداد الذرية الأعلى ، فإن الأطياف الذرية ، تؤكد أن مستويات طاقة متماثلة ، لازالت موجودة ، ولكنها مطورة إلى حد ما . والمشكلة هى تفسير الطريقة التى بها تقوم الإلكترونات الكثيرة فى الذرات الأكثر تعقيدا بشغل مستويات الطاقة تلك . وإن النموذج الذى تقوم به الإلكترونات بشغل مستويات الطاقة المتاحة بالنسبة لها يعرف بالترتيب الإلكتروني (electronic configuration) للذرة .

ويوضح الشكل (١٣) مخططا لطاقات التآين الأولى للعناصر 1 إلى (20) (الهيدروجين إلى الكالسيوم) مقابل العدد الذرى Z . ويتضح منه أنه يوجد نموذج محدد ، فنجد أن الغازات النبيلة تشغل مواقع القمم ، وأن فلزات المجموعة 1A توجد عند مواقع فى القاع . ويتوالى فحص المخطط ، يلاحظ وجود زيادة واضحة فى طاقة التآين من الليثيوم إلى النيون (وتجد أن البريليوم ، والنيتروجين يشغلان قمما جانبية ، وسوف نناقشها فيما بعد).



شكل (١٣) طاقات التآين الأولى للعناصر

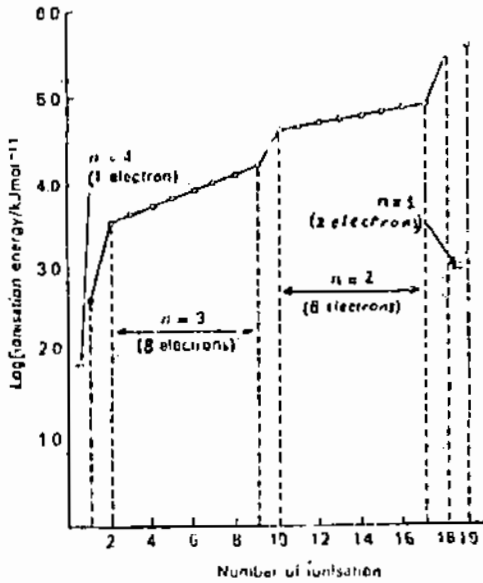
وتحدث نزعه مماثلة بالضبط فى الجزء من

المخطط من الصوديوم ، حتى الأرجون . ويمكن تفهم الزيادة الحادة فى طاقة التآين من الهيليوم إلى الليثيوم ، إذا أخذنا بعين الاعتبار أن إلكترونين فى ذرة الهيليوم يشغلان نفس مستوى الطاقة (عدد الكم الرئيسى $n=1$) ، ومع ذلك ، فإنه فى الليثيوم ، يبنى أن هناك الكترونان يشغلان نفس المستوى $n=1$ ، وأن الإلكترون الثالث ، موجود فى مستوى طاقة ، ذى عدد كم رئيسى $n=2$ ، وبالتالي فإنه مزاح بسهولة أكثر من قبل . وتتأى الإضافة المنطقية لهذا التفسير بإعتبار أنه من الليثيوم ، حتى النيون ، فإن كل الكترون إضافى ، سوف يذهب إلى مستوى الطاقة المميز بعدد الكم الرئيسى $n=2$ ، وأنه سوف يبدأ مستوى آخر جديد $n=3$ ، بعنصر الصوديوم .

وعلاوة على ذلك ، فإنه بالنسبة لمجموعة دوريه معينة ، سوف تصبح طاقات التآين

الأولى أصغر تدريجياً فمثلاً، قيم طاقات التأين للهيليوم، والنيون، والأرجون هي $1520, 2080, 2372 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، وأن القيم المرادفة لليثيوم، والصوديوم، والبوتاسيوم هي $419, 496, 520 \text{ kJ mol}^{-1}$. وفي نموذج بوهر فإن الإلكترونات في كل عنصر تالي في مجموعة معينة، تشغل مستويات طاقة (مدارات) تتزايد في بعدها عن النواة، بالرغم من الزيادة في الشحنة النووية، وتصبح الإلكترونات أسهل في إزاحتها كلما نزلنا أسفل المجموعة.

طاقات التأين المتتابة :



نعطى قيم طاقات التأين المتتابة للذرات، والموجودة في جداول، دليلاً مقنعاً جداً بالنسبة لوجود مستويات للطاقة، ويوضح الشكل (١٣) العلاقة بين طاقات التأين المتتابة لذرة البوتاسيوم، وعدد مرات التأين. ومنه نجد أن طاقات التأين تعطى مدى واسع جداً من القيم. ولذلك عبر بلوغاريتيم طاقة التأين لكي يكون المخطط ملائماً.

ويلاحظ زيادات واضحة في طاقة التأين، عندما تتضمن العملية التأين الثاني، والعاشر والثامن عشر، مما يؤدي إلى الإقتراح بأن نواة ذرة البوتاسيوم، تكون محاطة

بالكترونات مجتمعة في عدد من مستويات الطاقة، تعرف أحياناً بالأغلفة (shells).

وإن التأين المتتابع يصبح أكثر صعوبة، نظراً لأنه في كل مرة يزاح فيها الكترون، سوف يضيف إلى الذرة وحدة شحنة موجبة زيادة. وبالإضافة إلى ذلك، فإن الزيادة الكبيرة في طاقة التأين، بالنسبة لإزاحة الإلكترون الثاني، والعاشر، والثامن عشر، تؤدي فوراً إلى الإقتراح بأن الإلكترون الثاني، يكون أكثر إتصاقاً بالنواة من الإلكترون الأول. وبالمثل، فإن الإلكترون العاشر، والثامن عشر، يكونان أكثر قريباً للنواة من التاسع، والسابع عشر على الترتيب.

التقسيم الثاني لمستويات الطاقة الأساسية :

أوضحت دراسات أكثر تفصيلاً (سبكتروسكوبية بصفة أساسية) أن مستويات الطاقة الأساسية للذرة، $n = 2, 3, 4, 5$ etc والنسب يشار إليها غالباً بالحروف المرادفة لأغلفتها $L, M, N, O...$ etc. هي نفسها قابلة لأن تنقسم تقسيماً ثانياً (يلزم الإشارة إلى أن مستوى الطاقة $n = 1$ ، وهو المستوى K ، غير قابل للتقسيم الثاني) .

فمثلاً تكون الإلكترونات الثمانية في المستويين M, L للبووتاسيوم ($n = 2, 3$ على الترتيب) موزعة بين المستويات الجانبية (sub levels) التي تحتوي $2, 6$ إلكترونات على الترتيب . ومن الممكن تمييز طاقة الكترون في ذرة بواسطة أربعة أعداد كم كما يلي :

(أ) عدد الكم الرئيسي n principal quantum number ، وله قيم صحيحة $1, 2, 3, 4, \dots$ الخ. وحيث أن الإلكترون ذا أكبر قيمة للمقدار n يتميز بأكبر طاقة ، فإنه هو ذلك الإلكترون الذي يتطلب أقل مدداً من الطاقة لكي يتأين . أى أنه هو ذلك الإلكترون الذي يتأين بأقصى سهولة .

(ب) عدد الكم الجانبي، أو الثانوي، أو السمتي

(I) subsidiary, or azimuthal, quantum number

وله قيم صحيحة، تتراوح بين $0, 1, 2, \dots, (n-1)$. وبالنسبة لعدد كم رئيسي معين، يكون الإلكترون ذو أعلى قيمة للمقدار I ، هو ذلك الأكثر سهولة بالنسبة لعملية التأين.

(ج) عدد الكم الثالث، أو عدد الكم المغناطيسي (m)

The third or magnetic quantum number .

له قيم صحيحة تتراوح من $-I, -(I-1), \dots, 0, \dots, (I-2), (I-1), I$. وينشأ هذا العدد لأن بعض المستويات التي يكون لها عادة نفس الطاقة ويطلق عليها تعريف (degenerate)، سوف تختلف طاقاتها إختلافاً بسيطاً، عندما تعرض الذرات لمجال مغناطيسي قوى غير متجانس.

(د) عدد الكم المغزلي (s) The spin quantum number

له القيمتان $+1/2, -1/2$. ويمكن أن ينظر إلى الإلكترون على أنه يدور مغزلياً حول محوره ، إما في اتجاه عقرب الساعة، أو ضده .

ومن الملائم الإشارة إلى الإلكترونات ، بواسطة أعداد كم ثانوية مختلفة ، تميز بالحروف s, p, d, f (وهي الحروف التي استخدمت في البداية لوصف خطوط طيفه

معينه). وبذلك فإنه بالنسبة لعدد الكم الثانوى $I = 0, 1, 2, 3$ فإنه يشار إلى الالكترونات بالخروف s, p, d, f على الترتيب .
وقبل أن يكون من الممكن تطبيق مفهوم أعداد الكم للتعبير عن الترتيب الالكترونى فى الذرات، فإنه من الضرورى الإشارة إلى مبدأ الاستثناء لباولى (Pauli exclusion principle)، الذى ينص على مايلى :

لايمكن لأى الكترونين فى نفس الذرة ، أن يكون لهما نفس القيم المرادفة لأعداد الكم الأربع.

وهذا يعادل القول ، بأنه لايمكن لأى الكترونين فى نفس الذرة ، أن يسلكا بطريقة مماثلة تماما . ولنعتبر مثلاً ذرة الهيليوم ، فى أدنى حالة للطاقة بالنسبة لها (الحالة المستقرة ground state) ، حيث يخصص للإلكترونين بها أعداد الكم $m=0, I=0, n=1$ ، وحيث أن دورانيهما المغزليين لايمكن أن يكونا هما نفسهما (مبدأ الاستثناء لباولى) ، فإن أحد الالكترونين ، سوف يميز بعدد كم مغزلى $-1/2$ ، والآخر ، بعدد كم مغزلى $+1/2$ ، وحينئذ يكتب الترتيب الالكترونى لذرة الهيليوم فى حالتها المستقرة بالصورة التالية : $1s^2$ ، حيث يشير الحرف s إلى أن مستوى الكم الجانبى I هو 0 ، وتشير اللاحقة إلى أنه يوجد الكترونان فى نفس المستوى ، ولكنهما يتضادان فى دورانهما المغزلى . وتوضيح تزواج الكترونين طبقاً للشرط المشار أعلاه ، تعتبر الإشارة التالية $\uparrow\downarrow$ ملائمة .

الترتيب الإلكترونى للعناصر العشر الأولى ،

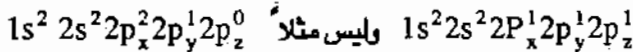
تشيد الترتيبات الإلكترونية للعناصر بالأخذ بعين الإعتبار أن الالكترونات تشغل أدنى مستويات الطاقة المتاحة، ويتحدد عدد الإلكترونات فى أى مستوى بواسطة أعداد الكم الأربع، ومبدأ الإستثناء لباولى . ويوضح الجدول التالى، الترتيبات الإلكترونية للعناصر العشر الأولى .

ومنه يمكن أن نرى أنه بالنسبة لعدد الكم $I = 1$ ، يوجد ثلاث مستويات مرادفة $m = 1, 0, -1$ ، والتى لها نفس الطاقة (degenerate) . ويمكن أن تستقبل هذه المستويات الثلاث، إلكترونين متضادى الدوران المغزلى (بعدد أقصى قدره 6) . والسؤال المطروح ، كيف يمكن للإلكترونات أن تترتب فى تلك المستويات الثلاث ، التى لها نفس الطاقة ؟ أو بعبارة أخرى ، إذا كان المطلوب هو تسكين الكترونين ، ثلاثة ، أو أربعة هل سوف يمتلىء مستوى

أعداد الكم الأربعة				أقصى عدد من الإلكترونات في مستوى مستوي	أقصى عدد من الإلكترونات في كل مستوى أساسي	الترتيب الإلكتروني للذرات في حالتها المستقرة	
الرئيسي	الثانوي	الثالث	المغزلي				
$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	± 1	2 electrons	2	Hydrogen $1s^1$ Helium $1s^2$	
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	± 1	2 electrons	8	Lithium $1s^2 2s^1$ Beryllium $1s^2 2s^2$ Boron $1s^2 2s^2 2p^1$ Carbon $1s^2 2s^2 2p^2$ Nitrogen $1s^2 2s^2 2p^3$ Oxygen $1s^2 2s^2 2p^4$ Fluorine $1s^2 2s^2 2p^5$ Neon $1s^2 2s^2 2p^6$	
		$m = 1$	± 1				
		$l = 1$	$m = 0$	± 1			6 electrons
			$m = -1$	± 1			

شكل (١٥) الترتيب الإلكتروني في ذرات العناصر العشرة الأولى

تماماً بواسطة الكترونين متضادى الدوران المغزلي . أو هل سوف تسكن الإلكترونات كل منها منفرداً في كل مستوى ، قبل أن يحدث التزاوج الإلكتروني ؟ والإجابة على هذا السؤال هي أن الإلكترونات يشغل كل منها منفرداً ، كل مستوى قبل أن يحدث التزاوج الإلكتروني . ويعرف هذا المبدأ بقاعدة هوند Hund's rule . وبذلك ، فإنه يمكن تمثيل الترتيب الإلكتروني لذرة النيتروجين في حالتها المستقرة ، كما يلي :



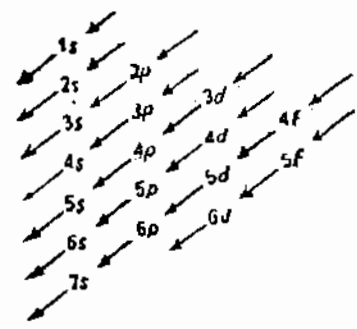
وهكذا رأينا أن مستويات الطاقة الرئيسية في ذرة ، تكون لها قابلية الإنقسام الثاني (subdivision) (ماعدا مستوى الطاقة $n = 1$) ، وأنه يكون للمستوى $2p$ مثلاً ، طاقة أعلى بكثير من المستوى $1s$. ويكون ذلك صحيحاً بالنسبة لجميع الذرات ، ماعدا ذرة الهيدروجين . حيث تكون تحت المستويات جميعها (أو المستويات الجانبية sublevels) متاحة للإلكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين . أى أن جميع المستويات الجانبية التي تتميز بنفس عدد الكم الرئيسي تكون متعائلة في الطاقة (degenerate) . وفي هذه الحالة أيضاً ، تكون مستويات $2p$ ، $2s$ متعائلة في الطاقة ، كما هو الحال بالنسبة للمستويات $3s$ ، $3p$ ، $3d$.

الترتيب الإلكتروني في ذرات بعض العناصر الأثقل :

لذرة الصوديوم ، عدد من الإلكترونات أكثر بواحد مما هو في ذرة النيون . ويسكن هذا الإلكترون في مستوى يميزه عدد الكم الرئيسي $n = 3$. وقد وجد أن أقصى عدد من الإلكترونات التي يمكنها أن تسكن في أى مستوى كم رئيسي معين هو $2n^2$ ، حيث $n -$

قيمة مستوى الكم الرئيسي، بحيث أنه عندما تكون $n = 3$ ، فإن أقصى عدد من الإلكترونات التي يمكنها أن تتخل في هذا المستوى هو 18. وقد وجد أنه بعد أن تسكن 8 إلكترونات، فإن الإلكترونين التاليين سوف يدخلان مستوى الكم الرئيسي $n = 4$ ، قبل أن يكتمل بناء الغلاف السابق من 8 إلى 18. وسوف نناقش تلك الحقيقة التي تعزى إلى تراكب (overlapping) مستويات الطاقة، وأنها تفسر مثلاً الترتيب الإلكتروني في ذرة البوتاسيوم $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$ وليس $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. ويوضع الجدول التالي الترتيب الإلكتروني للعناصر من الصوديوم حتى الخارصين.

الترتيب الإلكتروني للذرات من الصوديوم إلى الخارصين في حالتها المستقرة.	العدد الذري	أقصى عدد من الإلكترونات في كل مستوى رئيسي.	أقصى عدد من الإلكترونات في كل تحت مستوى.	أعداد الكم الأربعة			
				مزك	الثالث	التانوي	
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$ Sodium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ Magnesium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ Aluminium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ Silicon $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ Phosphorus $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ Sulphur $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ Chlorine $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ Argon $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ Scandium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1 3d^1$ Titanium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^2$ Vanadium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^3$ Chromium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1 3d^5$ Manganese $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^5$ Iron $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^6$ Cobalt $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^7$ Nickel $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^8$ Copper $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1 3d^9$ Zinc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^10$	11	2	2	2s electrons	$l = 0$	$m = 0$	$\pm \frac{1}{2}$
	12	2	2	6p electrons	$l = 1$	$m = 1$	$\pm \frac{1}{2}$
	13	2	2	6p electrons	$l = 1$	$m = 0$	$\pm \frac{1}{2}$
	14	2	2	6p electrons	$l = 1$	$m = -1$	$\pm \frac{1}{2}$
	15	2	2	10d electrons	$l = 2$	$m = 2$	$\pm \frac{1}{2}$
	16	2	2	10d electrons	$l = 2$	$m = 1$	$\pm \frac{1}{2}$
	17	2	2	10d electrons	$l = 2$	$m = 0$	$\pm \frac{1}{2}$
	18	2	2	10d electrons	$l = 2$	$m = -1$	$\pm \frac{1}{2}$
	19	2	2	10d electrons	$l = 2$	$m = -2$	$\pm \frac{1}{2}$
	20	2	2	2s electrons	$l = 0$ etc.	$m = 0$	$\pm \frac{1}{2}$



ويتضح في هذا الجدول، التقسيم الثاني لمستوى الكم الرئيسي $n = 3$ ، وجزء من مستوى الكم $n = 4$ ويكون للمستوى 4s طاقة أدنى من طاقة المستوى 3d في ذرتي البوتاسيوم، والكالسيوم، والكروم والنحاس الترتيبان الإلكترونيان التاليان

$$3d^5 4s^1, \dots, 3d^10 4s^1$$

$$3d^9 4s^2, \dots, 3d^4 4s^2$$

شكل (١٦) طريقة بناء الترتيب الإلكتروني للعناصر.

الاستثناءات ، بناء الترتيب الإلكتروني للعناصر بناء على التتابع الموضح بالشكل (١٦) . وهكذا نرى أنه يمكن تشييد الترتيبات الإلكترونية للعناصر ، بدءاً بوضع الإلكترونات فى أدنى مستويات الطاقة المتاحة، كما تمثله أعداد الكم الأربعة، ومبدأ الاستثناء لباولى ، ثم تملأ المستويات الجانبية متساوية الطاقة بالإلكترونات فديه ، قبل أن يحدث تزاوج للإلكترونات.

ولكن تبين أن مثل هذا النموذج للذرة ، لا يمكنه تفسير لماذا تبدأ الإلكترونات بشغل مستوى الكم الرئيسى للطاقة رقم 4 قبل أن يكتمل ملء مستوى الكم الرئيسى للطاقة رقم 3. وللبحث عن إجابة لتلك المعضلة، من الضروري إيقاف معاملة الإلكترون على أنه جسيم ، والبدء فى معاملته على أنه يسلك كموجة (wave) ، وهو ماسوف تناقشه فى الباب القادم .

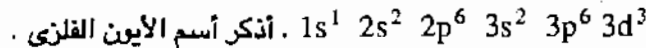
أسئلة وتمارين .

١- (أ) إرسم مخططاً يمثل عدد الأوربيتالات ، وطاقتها النسبية بالنسبة لأعداد الكم الثلاثة الأولى .

(ب) أكتب الترتيب الإلكتروني لذرة ، الكربون ، فى الحالة الغازية .

(ج) إرسم أشكال الأوربيتالات الممثلة بالنسبة للكربون فى الحالة الغازية.

٢- (أ) أيون فلز M^{3+} فى الحالة المستقرة ، له الترتيب الإلكتروني التالى



(ب) أكتب المعادلات التى تمثل التغيرات التى تحدث ، عند قياس طاقات التأين التالية

(i) طاقة التأين الأول للصوديوم (ii) طاقة التأين الثانى للصوديوم .

(ج) أشرح (i) لماذا يكون للهيليوم أعلى طاقة تأين أول بالمقارنة بأى عنصر .

(ii) لماذا تكون طاقة التأين الأول للبيوتاسيوم أقل من طاقه التأين الأول

للليثيوم .

٣- فسر تكوين الطيف الخطى للهيدروجين ، وأشرح العلاقة بين هذا الطيف ، وطاقة

تأين الهيدروجين إذا كانت طاقات التأين الست الأولى لعنصر A هى 762

(الأول) ، 1540 ، 3300 ، 4390 ، 8950 ، 11900 kJmol^{-1} .

أشرح ، وفسر مايمكن أن تنتجاً به بالنسبه (i) لتركيب العنصر (ii) تفاعله إذا كان ممكناً مع الماء .

٤- اشرح ترتيب تجريبه يمكن بها ملاحظة طيف الإنبعاث لغاز مثل الهيدروجين . ماهى التغيرات اللازمة فى الجهاز لكي يمكن ملاحظة طيف الإمتصاص للغاز.

(أ) كيف يختلف مظهر طيف الإنبعاث عن طيف إمتصاص ذلك الغاز.

(ب) أشرح العلاقة بين تردد خط فى الطيف الذرى (إنبعاث) ومستويات طاقة الإلكترون.

(ج) كيف يمكن حساب طاقات التأين للعناصر من القياسات السبكتروسكوبيه .

(د) ماهى المعلومات التى تعطىها طاقات التأين عن طاقات المستويات الإلكترونية .

$$e - a - يتحدد الطيف الخطى للهيدروجين من العلاقة \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

(i) ماذا تعنى λ . (ii) ماذا يمثل الحدان n_2 , n_1 . (iii) ماهى وحدات

الثابت R_H .

ب - يشتمل الطيف على عدد من الخطوط ، التى قد تكون منقسمة إلى عدد من

المتسلسلات .

(i) لماذا يتكون الطيف من خطوط .

(ii) لماذا يوجد عدد صغير من المتسلسلات فى الطيف .

(iii) أشرح لماذا تتقارب (converge) كل متسلسلة ، وفى أى إتجاه يحدث التقارب.

(ج) ماهى الطريقة المستخدمه لتوليد مصدر ضوئى لملاحظة الطيف الذرى للهيدروجين .

(د) أذكر اسم الجهاز المستخدم فى تفسير طيف الهيدروجين .

٦ - ناقش الطيف الخطى للهيدروجين ، وعلاقته بمفهوما عن التركيب الالكترونى للذرات.

اقترح تفسيراً للملاحظات التالية :

(i) الطيف الذرى للهيدروجين يشتمل على خطوط فى منطقة تردد الراديو من الطيف

الكهرومغناطيسى .

(ii) يظهر خط فى الطيف الذرى للهيدروجين من جسم ، على مسافة فى الغلاف

الخارجى عند طول موجى 300 nm ، بالرغم من المعروف أنه يحدث فى المعمل

على مسافة قدرها 121.6 nm .

٧ - ماهو الدليل المعلى الذى يؤدى إلى الإقتراح بأن الإلكترونات المرتبطة فى الذرات تشغل مستويات طاقة محددة . فى الهيدروجين الذرى ، تتحدد مستويات الطاقة التى تشير الى أن يكون فيها الالكترون ، والبروتون ، عند مسافة تفصل بينهما قدرها مالاتهاية من العلاقة التالية $E_n = -R' / n^2$.

حيث $n = 1, 2, \dots$ ، $R' = 2.17 \times 10^{-18} \text{ J}$. بإستخدام هذه العلاقة إرسم مخططاً لمواقع مستويات الطاقة الأولى القليلة فى الهيدروجين ، ثم أحسب :

(i) الطاقة اللازمه لتأين ذرة الهيدروجين فى حالتها المستقرة $n = 1$ ، بالإلكترون قولات .

(ii) الطول الموجى ، للخط الطيفى المنبعث عند الإنتقال من أدنى مستوى مثار ($n = 2$) إلى الحالة المستقرة ($n = 1$) .

(iii) نصف قطر مدار الإلكترون فى المستوى $n = 1$ ، إذا علمت أن الطاقة الحركية للإلكترون فى هذه الحالة تساوى ($- 1/2$) مرة قدر طاقة وضعه .
 $(e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ coulomb ; } h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})$

الباب السادس عشر

الميكانيكا الموجية (نظرية أساسية) - الدارات - التركيب الجزيئي - القوى

بين الجزيئية

Wave mechanics (basic theory) - Atoms - Molecular structure-
Intermolecular forces.

أولاً ، الخواص الموجية للإلكترون The wave properties of the electron

بالرغم من أن نموذج بوهر للنرة كان ناجحاً على نحو ملفت للنظر فى كثير من الأوجه ، إلا أنه لم يمس وقت طويل حتى واجه قيوداً واضحة يمكن تلخيصها فيما يلى :

(أ) فشلت محاولات التنبؤ بترددات الخطوط الطيفية بالنسبة للذرات الأكثر تعقيداً من

ذرة الهيدروجين .

(ب) ضعف التبريرات بالنسبة لتكميه (quantisation) كمية التحرك الزاوية

(angular momentum) للإلكترون فى وحدات $h / 2\pi$.

(ج) فى الواقع ، لم يفسر نموذج بوهر ، لماذا لم تتحطم ذرة رذرفورد ، كما تنبأت به

نظرية الإشعاع الكهرومغناطيسى .

وقد ظهر فى (1920) دليل جديد بالنسبة للضوء ، وإنذى القى شكاً بالنسبة لمعاملة

الإلكترون على أنه جسيم يدور مثل ما أقترح رذرفورد ، وبوهر - وقد أرسى هذا الدليل

الأساس لما يعرف الآن بالميكانيكا الموجية (wave mechanics) ، والتي تقترح أنه يجب

معاملة الإلكترون على أنه موجة بدلاً من جسيم .

وفى تناظر أجراه مع الضوء ، تنبأ دى بروجلى (1924) ، بأن الإلكترونات يجب أن

تبدى خواصاً شبيهة بخواص الموجات . ولكنه اعترف بوجود رابطة بين مدارات بوهر

المسموح بها ، والحلول المطلوبة بالنسبة للمعادلات الموجية للحالة الثابتة ، وربط بين

الطول الموجى λ ، للموجة الإلكترونية (electron wave) ، وكمية تحرك الإلكترون

(momentum of the electron) بالعلاقة :

$$\lambda = h / m v \quad (1)$$

وتسمح العلاقة (1) بحساب الطول الموجى للموجة المصاحبة لى جسم متحرك . ويوضح

الجنول التالي ، لماذا لا يمكن رؤية الخواص الموجية ، أو إدراكها بالنسبة للأجسام الكبيرة ، حيث أن الطول الموجي لها صغير جداً .

الجسم	الكتلة (kg)	السرعة ($m \cdot s^{-1}$)	الطول الموجي (m)
الالكترون تحت تأثير $100v$.	9.1×10^{-31}	5.9×10^6	1.2×10^{-10}
كرة الجولف	4.5×10^{-2}	30	5.0×10^{-34}
رصاصة	5.0×10^{-3}	350	4.0×10^{-34}
سيارة	900	25	2.9×10^{-38}

ويتضح من تلك المعطيات أن الإلكترون ، المسرع عبر فرق في الجهد قدره $100 v$ ، يجب أن يكون له طول موجي حوالى $10^{-10} m$ ، أو $0.1 nm$. ويشابه ذلك الطول الموجي لإشعاع x . ومن المقترح حينئذ أن شعاعاً من الإلكترونات ، يكون قادراً على أن ينحرف ، إلى حزمة لأشعة x .

وقد ظهر مايؤيد تنبؤات "دى بروجلى" (1927) عندما أوضح دافيسون ، وجيرمر ، وطموسون ، أنه يمكن أن تنحرف حزمة لأشعة الكترونية (وهى جسيمات) بواسطة شريحة رقيقة من فلز، حيث تعطى صورتها حلقات دائرية (وهى ظاهره موجية) ، كما أوضحت القياسات الدقيقة لنموذج الإنحراف أن المعادله (١) صحيحة.

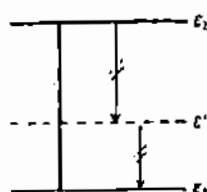
وهناك نظريتان لتفسير سلوك الإلكترونات :

أ- نموذج الجسيم (particulate model) وهو الأسهل فى تصوره ، كما أنه ملائم لكثير من الأغراض ، والذي يعامل الإلكترون على أنه جسيم دقيق له كتلة وشحنة محددتين ، وكمية تحرك تطيع القوانين التقليدية للأجسام المتحركة .

ومن المعلوم أن نيوتن (1727 - 1642) قد طور مجموعة من ثلاثة إفتراضات ، فسرت معاً السلوك الديناميكي للعالم الفيزيائى . فإذا عرف موقع قطعه من مادة ، والقوى المؤثرة عليها ، فإنه يمكن بدقة التنبؤ بما سوف يحدث لها . وتعرف هذه الإفتراضات بقوانين نيوتن ، أو الميكانيكا التقليدية .

ولكن تلك القوانين ليست مثل قوانين الديناميكا الحراريه . إذ لم تثبت أنها غير قابله للنقد . وبالرغم من أنها صالحة بصفة جيدة عند التعامل مع الأجسام الكبيرة (macroscopic) ، إلا أنه تظهر مشكلات لا يمكن دحضها (تخطيها) عند التعامل مع

الأجسام الدقيقة . وإن الجهود التي بذلت لتطوير طريقة كمية دقيقه للتعامل مع ديناميكا
الأجسام الدقيقة ، قد أدت فى الربع الأخير من القرن
العشرين إلى الإقتراب من نظام جديد ، مثل الميكانيكا
الحديثة .



وقد أتت الطفرة الأولى بالنسبة للديناميكا الكلاسيكية،
بدءاً بإقتراح بلانك (1900) ، وهى أن الطاقة تمتص ، أو
تعطى بواسطة المادة على هيئة جرعات صغيرة تعرف

بالكرانتا (quanta) ، أى أنه لا يمكن لنظام أن يمتلك شكل (١) طاقتا الحالتين المسموح
أى طاقة يختارها، إذ أن الطاقة مكماه (quantised)، بهما ϵ_1 ، ϵ_2 فى نظام ميكروسكوبى.
ويوضح الشكل (١) أن ϵ_1 ، ϵ_2 هما الطاقتان المسموح بهما بالنسبة لنظام
ميكروسكوبى. وعندما يتحول النظام من حالة ϵ_2 الى حالة ϵ_1 ، سوف تنطلق كمية من
الطاقة تساوى $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$. وحيث أن ϵ' ، ترادف حالة غير مسموح بها بالنسبة لهذا
النظام ، فإن إنتقالات من الحالة المسموح بها ، إلى تلك الحالة ϵ' ، لا يمكن أن تحدث ،
وبالتالى لا يمكن ملاحظة كم الطاقة $(\epsilon_2 - \epsilon')$ أو $(\epsilon_1 - \epsilon')$.

مثال (١) : إذا كانت طاقة تنشيط تفاعل معين ، فوتوكيميائياً معين هى

10 kcal mol^{-1} - بحسب طول موجة الفوتون الذى يمتص بواسطة جزيء متفاعل ، لكى
يرتفع إلى الحالة الإنتقالية (transition state) .

$$10 \text{ kcal mol}^{-1} = \frac{(10000 \text{ cal mol}^{-1}) (4.18 \times 10^7 \text{ ergs cal}^{-1})}{6.02 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} \quad \text{ج)}$$

$$= 6.9 \times 10^{-13} \text{ erg molecules}^{-1}$$

وبذلك فإن طاقة التنشيط لكل جزيء هى $7 \times 10^{-13} \text{ erg}$

$$\lambda = hc/\epsilon = \frac{(6.6 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}) (3.00 \times 10^{10} \text{ cm sec}^{-1})}{(6.9 \times 10^{-13} \text{ erg})}$$

$$= 2.9 \times 10^4 \text{ cm} = 2.9 \times 10^3 \text{ m}\mu \text{ (millimicrons)}$$

وقد دعمت الأعمال اللاحقة لاينشتين ، بل واعتبرت إمتداداً لأفكار بلانك بالنسبة للكلم .
وبالرغم من أن بوهر عامل نرة الهيدروجين (وهى أبسط الذرات ، التى تمتلك الكترون واحد ،

وبروتونا واحداً) مستخدماً أفكار الكم ، إلا أن محاولته لإمتداد هذا الإقتراب إلى ذرات أخرى على وجه الخصوص ، لم تكن ناجحة . ثم أتت الطفرة الهائلة (1923) لاقتراح دي بروجلي (أنظر المعادله ١) .

مثال (٢) : أحسب الطول الموجى (١) لكرة بيسبول منطلقة بسرعة 4470 cm sec^{-1} ، وكتلتها 148.84 g

(ب) للإلكترون كتلته $9.11 \times 10^{-28} \text{ g}$ بسرعه 10^8 cm sec^{-1}

$$\lambda = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg - sec} / (148.8 \text{ g}) (4470 \text{ cm sec}^{-1}) \quad (\text{ج}) (\text{أ})$$

وهذه قيمة صغيرة بحيث يصعب إدراكها

$$\lambda = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg - sec} / (9.11 \times 10^{-28} \text{ g}) (1.00 \times 10^8 \text{ cm sec}^{-1}) \quad (\text{ب})$$

وتلك قيمة كبيرة بحيث يمكن إدراكها

وبذلك فإن النموذج الموجى ، يربط الإلكترون بموجه ذات طول موجى معين وسعة اهتزاز ، كما أنه يطيع قوانين الحركة الموجية . وسوف لايفيد الجدول بالنسبة لتفضيل أى من النموذجين ، والمهم هو أنه يجب أن نقبل أن الإلكترونات ، مثلها مثل الضوء ، تبدى سلوكاً مزوجاً ، وأن النظريتين تتفان جنباً إلى جنب .

وفى الحقيقه ، فإن الخواص الموجية للإلكترون ، تجعله جسيماً محيراً جداً . فإذا حاولنا أن نعرزل الكتروناتاً يجعله يمر خلال ثقب دقيق جداً ، فإن هذا الثقب يجب أن يكون ضيقاً (لعزل الإلكترون عن الإلكترونات الأخرى) لدرجة تؤدى إلى حدوث إنحراف . وإن الإتجاه اللاحق ، وتبعاً لذلك كمية تحرك الإلكترون ، سوف تصبح غير مؤكده .

وقد صيغت درجة عدم التأكد المصحوبة بالإلكترون معين فى المبدأ المشهور المعروف بمبدأ عدم التأكد لهايسنبرج (1927) Heisenberg uncertainty Principle .

$$\Delta x \cdot \Delta p = h$$

Δx - عدم التأكد بالنسبة للمكان ، Δp - عدم التأكد بالنسبة لكمية التحرك .

ويعنى ذلك ، أنه إذا قمنا بقياس كمية تحرك الكترون بدقة ، فإنها لاتمكننا من معرفه مكانه بصفة مؤكدة . وبالمثل فإنه إذا عرفنا مكانه بالضبط ، فإن كمية التحرك سوف تصبح غير أكيدة . ويمكن ملاحظة تأثيرات مبدأ عدم التأكد فى المعمل ، فمثلاً ، يلاحظ القائمون بالدراسة السبكتروسكوبية ، وجود قيود محددة بالنسبة لدرجة وضوح الخطوط الطيفية على

نحو قاطع ، واضح المعالم .

وإذا عومل الالكترون على أنه موجة ، فإن المشكلة الأولى هي تلك الخاصة بتطابق الموجات الإلكترونية على مقاييس حدود ذرة ، إذ يلاحظ إمكانية تطابق طول موجى كامل واحد داخل حدود ذرة الهيدروجين ، أو بالكاد طولين موجيين فى نفس الذرة . وإن التعبير بالنسبة للوضع العام . هو $2\pi r = n\lambda$.

حيث n - عدد صحيح ، r - نصف قطر المدار وبتطبيق معادلة دى بروجلى (1) ، نجد أن :

$$2\pi r = nh / mv \quad , \text{ or } \quad mvr = nh / 2\pi$$

وإن هذا التعبير الأخير عن كمية التحرك الزاوية الكمماه (quantized) كان أكثر الافتراضات حسماً ، التى أتمد عليها بوهر فى إستنباط نظريته بالنسبة لذرة الهيدروجين ، والتى لم يكن لها أى تبرير نظرى فى بادئ الأمر .

ولقد جمع شرودنجر (1926) الأفكار المتطورة عن النظم الكمماه ، والطبيعة الموجية للجسيمات ، فى مجموعة من الإفتراضات التى اعتبرت الحجر الأساسى أو مركز الميكانيكا الموجية . وقد أدت هذه النظرية إلى تفهم جديد بالنسبة للعالم الميكروسكوبى .

وتعتمد نظرية الميكانيكا الموجية ، على مجموعة من الإفتراضات التى لا يمكن استنباطها . ويمكن فقط إثبات أن تلك الإفتراضات صحيحة من ناحية مقارنة ملاحظتنا ، وقياساتنا بالنسبة للعالم الفيزيائى ، بجانب التنبؤات المبنية على إفتراضات .

وإذا أثبتت النظرية أنها مفيدة ، بالنسبة لتنظيم سلوك جزء من العالم الفيزيائى ، والتنبؤ به ، فإنها تقدم حينئذ ، نموذجاً يساعدنا على تصور هذا السلوك وتفهمه . وبالتالي فإنه يمكننا أن نؤكدته كنظرية جيدة ، يمكن تطبيقها بثقة تتزايد مع استمرارية عدم وجود إستثناءات .

ويمكن تقديم افتراضات ميكانيكا الكم بطرق عديدة . وسوف لانبحث هنا تلك التى تتطلب رياضيات معقدة ، ولكننا سوف نقتصر على الخصائص الضرورية لمستوى مناقشاتنا .

[فقد افترض وجود دالة موجية (wave function) مصاحبه لكل نظام من جسيمات . وأن سلوك دالة الموجة تلك (وبالتالى النظام من الجسيمات) ، إنما يأتى من معادلة شرودنجر .

وأن قيمة دالة الموجة المفترضه $\Psi(x_1, x_2, \dots, t)$ المصاحبة لنظام من الجسيمات ، تعتمد على موقع

كل جسيم، وعلى الزمن. وأن الموقع x يعبره عن متجه (vector) للموقع، ويكتب رياضياً :
 $x = ix + jy + kz$. ويعبارة أخرى ، متجه الموقع يعبره عن دالة للإحداثيات (coordinates) x, y, z . وعلاوة على ذلك ، فقد افترض أن اعتماد دالة الموجة على الزمن (أي كيف تتغير ψ بمرور الزمن) ، تتحدد من العلاقة التالية :

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi \quad (2)$$

حيث i هي $\sqrt{-1}$ ، E - الطاقة الكلية للنظام .

وتعرف هذه العلاقة (2) بمعادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن .

وعند التعامل مع حالات على مستوى ميكروسكوبى بحيث تكون مقاومة للتغير (conservative) ، حيث أنه من التعريف ، لا تكون طاقتها الكلية دالة للزمن (حيث لا تضاف طاقة إلى النظام ، أو تروح منه ، وبالتالي لا يحدث تغير فى طاقتها الكلية بمرور الزمن) ، فإنه يمكن إجراء تبسيط ملاحظ فى العلاقة (2) ، وكتابة دالة الموجة لهذا النظام بالصورة

$$\psi(x_1, x_2, \dots, t) = e^{-2\pi i E t / h} \cdot \psi(x_1 + x_2, \dots)$$

والآن، سوف تعتمد دالة الموجة ψ فقط على مواقع الجسيمات فى النظام، وليس على الزمن، ويمكن حينئذ كتابة العلاقة (2) كما يلي

$$H\psi = E\psi \quad (3)$$

وتعرف العلاقة (3) بمعادلة شرودنجر التى لاتعتمد على الزمن ، H عامل الكم الميكانيكى لهاميلتونيان (quantum mechanical Hameltonian operator)

وتعتمد صيغته الصحيحة على النظام المعين . ولكن هناك قواعد عامة لتشبيده . فلو لا نكتب الطاقة الحركية كدالة لكمية التحرك .

فبالنسبة لنظام يشتمل فقط على جسيم واحد كتلته m ، وسرعته v ، فإن $P^2/2m = 1/2 m v^2$ ، حيث كمية التحرك $P = mv$ ، ثم نستبدل P^2 بالمقدار $(h/2\pi)^2 \times (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$ ،
والذى يرمز له غالباً بالمقدار $-\frac{h^2}{2\pi^2} \nabla^2$.

ثم نضيف الى هذا المقدار طاقة الوضع V ، وبذلك يتحدد عامل هاميلتونيون من العلاقة التالية:

$$H = \frac{-(h/2\pi)^2 \nabla^2}{2m} + V = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$$

ريصبح المقدار $H\psi = E\psi$ كما يلي

$$\left[- (h^2 / 8 \pi^2 m) \nabla^2 \psi + V \psi = E \psi \right]$$

$$\therefore - (h^2 / 8 \pi^2 m) \nabla^2 \psi + (V - E) \psi = 0 \quad (4)$$

وبالرغم من أن تلك العملية تعتبر معقدة ، إلا أنه عند تطبيقها على أنظمة معينة فإن تلك المعادلة التفاضلية من المرتبة الثانية ، سوف تمدنا بدوال الموجه المصاحبه لكل نظام معين $[\Psi - \psi , \text{del} - \nabla]$ وسوف تكون معادلة شرودنجر لجميع الأنظمة ، مماثلة للعلاقة (4) التي تشتمل على المشتق الثاني لدالة الموجه ، بالنسبة للموقع $(\nabla^2 \psi)$. وطاقة الوضع (V) ، والطاقة الكلية للنظام (E) . وتمثل هذه المعادلة ، معادلة الموجه للميكانيكا التقليدية . وهي عبارة عن معادلة تفاضلية من المرتبة الثانية (أي أنها تشتمل على المشتق الثاني) . وان المعادلات الخاصة بمعدل التفاعل (فى الكيناتيكية الكيميائية) تشتمل على أمثله لمعادلات تفاضلية ، تصف سلوك نظام فيزيائى .

وبذلك ، فإننا نفترض دالة موجه مصاحبة لكل نظام يتكون من جسيمات ، ثم نفترض معادلة ، تصف سلوك دالة الموجه تلك ، ثم نقيم علاقة منطقيه بينها ، وبين الطاقة الكلية للجسيمات .

مثال (٣) : اكتب معادلة شرودنجر بالنسبة للحالات التالية :

(١) نظام يتكون من جسيم وحيد كتلته m ، يتحرك فقط فى الإتجاه x . فى وعاء ، طاقة الوضع

فيه هى

(i) zero (ii) دالة للموضع $V = (x/L) \text{ erg}$ ، حيث L إن طول الوعاء

الحوارى .

(ب) جسيم شحنته $+1 \text{ coulomb}$ يتحرك فى وعاء ذى بعد واحد ، طوله L ، به

شحنة $+1 \text{ coulomb}$ ملتصقة إلى أحد طرفى الوعاء الحوارى .

(ج) إن الجزء الخاص بالطاقة الحركية لجميع عوامل ماملتونيان ، التى تتعامل مع

جسيم وحيد ، سوف يكون هو نفسه $-(h^2 / 8 \pi^2 m) (d^2 / dx^2)$.

والأجزاء الخاصة بطاقة الوضع ، سوف تكون مختلفة (i) $V = 0$ وحينئذ يكون

$$H = (h^2/8\pi^2m)(d^2/dx^2) + 0$$

$$-(h^2/8\pi^2m)(d^2\psi/dx^2) = E\psi \quad \text{ومعادلة شرودنجر هي}$$

$$V = x/L \quad \text{(ii) ، وعامل هاميلتونيان الكلى هو}$$

$$H = - (h^2/8\pi^2m)(d^2/dx^2) + x/L$$

$$-(h^2/8\pi^2m)(d^2\psi/dx^2) + (x/L)\psi = E\psi \quad \text{ومعادلة شرودنجر هي :}$$

(ب) سوف تنتج طاقة الوضع في هذه الحالة من تناظر كهروستاتيكي بين شحنتين موجبتين.

عند $x = 0$ ، والآخر عند L . و الآن إذا كانت الشحنة الثابتة ، ملتصقة بالطرف عند $x = 0$ ، فإن

موقع الجسم في الصندوق يكون عند $r = x$ ، وتكون $V = q_1 q_2 / x$. ولكن وحدات V هي

coul^2 ، بينما وحدات الجزء من عامل هاميلتونيان الخاص بالطاقة الحركية ، هي الأرج . ولكي يصبح

كل منهما بالإرج ، فإننا نضرب q (كولوم) $\times 3 \times 10^9$ يعطى q ، بالوحدات الكهروستاتيكية

(esu) ، ويكون V بالإرج إذا كانت x بالسم

$$V = (1\text{coul}) (1\text{coul}) / \chi = (3 \times 10^9)^2 / \chi = (9 \times 10^{18} / \chi) \text{ erg}$$

وتكون معادلة شرودنجر ماثلة للجزء (ii)

$$\left[-(h^2/8\pi^2m)(d^2\psi/dx^2) + (9 \times 10^8/x)\psi = E\psi \right]$$

وبذلك ، فإننا نفترض دالة موجة مصاحبه لكل نظام من جسيمات ، ولى ذلك افتراض

معادلة تصف سلوك دالة الموجه تلك . ونقيم علاقة بينها وبين الطاقة الكليه للجسيمات .

ولندرس الآن حالة معينة ، لنرى كيف يمكن تطبيق تلك الافتراضات عملياً .

الحركة الإنتقالية في بعد واحد Translational motion, one dimension :

يتعلق أبسط تطبيق للميكانيكا الموجية ذات الأهمية بالنسبة لنا بنظام يتكون من جسيم

غازى وحيد (ذرة) فى وعاء . وتكون الذرة حرة التحرك فى هذا الصندوق ، كما ترتبط

حركتها بدرجة الحرارة . ولتسهيل العملية إلى حد ما ، سوف نعتبر الذرة موضوعة فى

صندوق له بعد واحد (سلك مثلاً) طوله L (وسوف نناقش حالة الأبعاد الثلاث ، والأكثر

شيوعاً ، فيما بعد) .

وفى بادئ الأمر تعد معادلة شرودنجر بالنسبة لهذا النظام ، ثم تحل المعادلة للحصول على

دوال الموجة ، والطاقة المصاحبة لكل دالة موجة ، والتي تتنبأ بها ميكانيكا الكم لهذا النظام .

وبدون الدخول فى تفاصيل ليس هنا مجالها ، فإن معادلة شرودنجر $H\psi = E\psi$ لهذا النظام هى

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (5)$$

ومنها تكون معادلة النوال الموجيه ، بالنسبة لجسيم ، يتحرك فى صندوق ذى بعد واحد هى

$$\psi_n = \sqrt{2/L} \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \quad (6)$$

وتحدد طاقة جسيم له دالة موجيه ψ_n من العلاقة

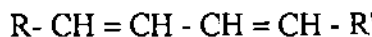
$$\hat{E}_n = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2} \quad (7)$$

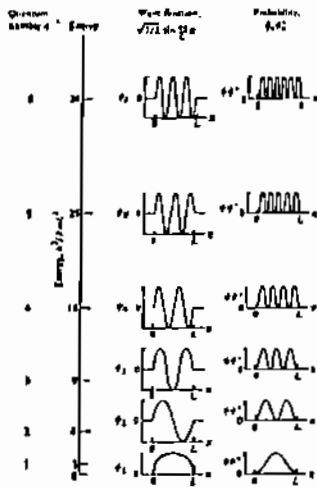
وتوضح العلاقة (7) ، أن الطاقة تعتمد على كتلة الجسيم ، وعلى طول السلك ، كما أنها كمائة أيضاً (quantized) ، ويمكن للجسيم أن يمتلك فقط الطاقات الإنتقالية المعطاه بالمعادلة (7) - حيث n - عدد صحيح موجب. ويوضح الشكل (٢) النوال الموجية ، وطاقتها بالنسبة لقيم n الأولى القليلة . وبالنسبة لكل قيمة من n ، توجد دالة موجيه مختلفة ، مع طاقتها المصاحبة لها . وإذا لم تحدث إضافه طاقة للنظام ، أو تسحب منه (أى أن النظام يقاوم التغيير) ، فإنه سوف لاتوجد طاقات إنتقالية ممكنة أخرى . ويعرف العدد الصحيح n - بعدد الكم (quantum number) ، وإن قيمته تحدد دالة الموجه ، والطاقة .

وسوف نرى ظهور أعداد كم أخرى، فى حلول المعادلات الموجية ، بالنسبة لمواقع أخرى . وأنه لمن خلال وجودها ، قد حدث تكمية (quantisation) لمستويات الطاقه ، وذلك ببعض الطاقات المسموح بها ، فى حين يكون البعض الآخر ممنوعا (forbidden) (أنظر الشكل ١) . وإن تفسير هذه الظاهرة المتميزه ، للأنظمة الميكروسكوبية . والتي أمكن التحقق منها بسهولة ، بالملاحظة ، يعتبر إحدى مراتب النجاح الكبير للميكانيكا الموجية . كما يوضح أيضا الشكل (٢) الإحتمالية $\psi\psi^*$ كدالة للموقع x بالنسبة لكل دالة موجية .

والأكثر إحتمالا هو أن يوجد الجسيم فى المواقع التى تكون فيها $\psi\psi^*$ كبيره .

مثال (٤) : تكون الجزيئات ثنائية الإزواج (congugated) التى تتبادل فيها الروابط الوحيدة ، والروابط المزدوجة من النوع التالى

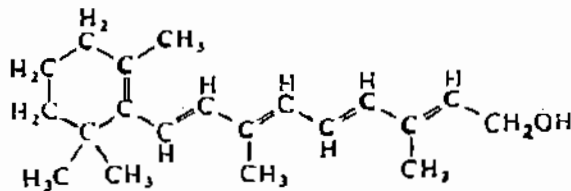




شكل (٢) الدوال الموجية، ومعها طاقاتها بالنسبة لقيم

n القليلة الأولى - والاحتمالية ψ_n^* كدالة

للموقع x لكل دالة موجية .



نجد أنه باستخدام متوسط الطول الموجي $(1.40 \times 10^8 \text{ cm})$ أي 1.40 \AA لكل رابطة، سواء كانت مزبوجة أو وحيدة، فإنه سوف يحدث للوعاء مط فوق ذرات الكربون، ويصبح طوله $1.40 \times 10^{-7} \text{ cm}$ (9 روابط متبادلة في النظام، وبالتقريب نجد أن $1.40 \times 10^{-7} = 10 \times 1.40 \times 10^{-8}$). ويوجد في هذا الوعاء 10 إلكترونات، واحد من كل ذرة كربون، وقد يشغل الإلكترونان فقط مستوى طاقة وحيد.

أ- أحسب طاقة كل من حالات الكم الست، ذات الطاقة الأدنى.

ب- باعتبار أن الإلكترونات، سوف تشغل أدنى مستويات طاقة ممكنة، إحسب طاقة

تلك الحالة.

وبالرغم من أننا سوف نناقش الترابط في مثل هذه الجزيئات في الباب التالي، إلا أن بعض الإلكترونات في الأنظمة ثنائية الازدواج، يمكن معاملتها بصفه تقريبية، بإعتبارها جسيمات في وعاء له بعد واحد. والوعاء في هذا المثال هو الجزء ثنائي الازدواج من الجزيء، ويعتبر أن الكترونا واحدا من كل ذرة، في النظام ثنائي الازدواج، هو المتوسط فمثلاً في جزيء

فيتامين A_1 .

(ج) (أ) باستخدام العلاقة (7) ، يمكن حساب مستويات الطاقة بالنسبة للجزء متبادل

الشحنة من فيتامين A_1

$$E_n = \frac{n^2 (6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec})^2}{8 (9.11 \times 10^{-28} \text{ g})(1.40 \times 10^{-7} \text{ cm})^2} = n^2 (3.1 \times 10^{-13} \text{ erg})$$

والحالات الست، ذات ادنى طاقة هي

6	5	4	3	2	1	n
111.6	77.5	49.6	27.9	12.4	3.1	$E_n, \text{ erg} \times 10^{13}$

(ب) إن الكترونين من الإلكترونات العشر في النظام متبادل الرابطة، سوف تكونان

مرتبطتين بكل من مستويات الطاقة الخمس ذات الطاقة الأدنى . وتصبح الطاقة الكلية كما يلي :

$$\begin{aligned} E &= 2 E_1 + 2 E_2 + 2 E_3 + 2 E_4 + 2 E_5 \\ &= 3.40 \times 10^{-11} \text{ erg} \end{aligned}$$

Translational motion, three dimensions الحركة الإنتقالية في ثلاثة أبعاد

يمكن أن تمتد النتائج بالنسبة لبعد واحد، الى حالة اكثر فائدة ذات ثلاثة أبعاد،

وبالنسبة لجسيم يتحرك في متوازي مستطيلات ، أبعاده a, b, c فإنه يمكن إيجاد الدوال

الموجية من معادلة شرودنجر بالعلاقة التالية

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{8/abc} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right) \quad (8)$$

والطاقات المرادفة هي :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (9)$$

ويكون للدوال الموجية، وطاقاتها المصاحبة لها، مجموعها من أعدادكم ثلاث

، ويمكن أن يكون لكل منها أي قيمة موجبة لاتساوى الصفر. n_x, n_y, n_z

وإذا كان الوعاء مكعباً أى أن $a = b = c$ ، فإن الطاقة تكون

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (9a)$$

مثال (٥) : تتحرك الإلكترونات فى الفلزات بحرية. ويمكن تقريباً معاملتها كجسيمات فى وعاء ثلاثى الأبعاد ، حجمه يساوى حجم قطعة الفلز. وضع تماثل الطاقة (degeneracy) بالنسبة لمستوى الطاقة ، فى مكعب صلب من النحاس له أعداد الكم التالية

$$n_x = 1 , n_y = 1 , n_z = 2 \quad (ii) \quad n_x = 1 , n_y = 1 , n_z = 1 \quad (i)$$

$$E = (h^2 / 8 a^2) (1^2 + 1^2 + 1^2) = 3 (h^2 / 8 a^2) \quad (i) \quad (ج)$$

ولتوجد أى مجموعة أخرى من أعداد الكم (أى أنه لا توجد أى دالة موجه أخرى) التى ينتج عنها هذه الطاقة. ولذلك فإن هذا المستوى من الطاقة ليس له نوال موجيه أخرى لها نفس الطاقة (ليس له تماثل non degenerate)

$$E = (h^2 / 8 a^2) (1^2 + 1^2 + 2^2) = 6 (h^2 / 8 a^2) \quad (ii)$$

وحيث أن النوال الموجيه ذات أعداد الكم (n_x , n_y , n_z) التى تساوى على الترتيب $(1,2,1)$, $(2,1,1)$. سوف تمتلك أيضاً هذه القيمه من الطاقة ، فإن تماثل هذا المستوى من الطاقة، يصل إلى ٢ أضعاف (3 - fold degenerate) أى له نوال موجيه مختلفة، لها نفس الطاقة .

وبذلك، فإن معاملة جسيم حر الحركة فى وعاء، بإستخدام الميكانيكا الموجية، تتنبأ بأن الجسيم، ترتبط به دالة موجيه، والتى يجب أن تكون واحدة من مجموعة نوال موجيه (المعادلة 8) ، والتى فى حلول لمعادلة شرودنجر. وتحدد دالة الموجه المعينه بقيم لأعداد الكم الثلاث (n_x , n_y , n_z) . ويكون للجسيم، طاقة حركية إنتقالية ذات مقدار تحدده العلاقة (9) ، وهو مرة ثانية يعتمد على قيم أعداد الكم الثلاث. وقد يغير الجسيم دالته الموجيه، وطاقته فقط إذا امتص، أو بعث طاقة بكمية تساوى بالضبط الفرق فى الطاقة بين حالته السابقة، وحالته الجديدة (كما فى شكل ١). ومن المفيد حساب هذا الفرق فى الطاقة بالنسبة لبعض الحالات .

مثال (٦) : حدد الطاقة اللازمة للإنتقال من الحالة $n_x = n_y = n_z = 1$ الى الحالة

$$n_x = n_y = 1, n_z = 2$$

- (i) ذرة أرجون (a.w = 39.95) في وعاء على هيئة مكعب طول ضلعه 1.0 cm.
(ii) الكترون (mass = 9.11×10^{-28} g) في حفرة مكعبية لبلورة طول ضلعها 10^{-8} cm

(ج) (i) حيث أن الوزن الذري للأرجون 39.95 g ، فإن كتلة ذرة واحدة من الأرجون تساوي 39.95 مقسومة على عدد أفوجادرو ، وهو عدد الذرات في جرام ذرة . وتتحد طاقة أدنى حالة من الطاقة الأدنى من العلاقة (9- a) .

$$E_{1,1,1} = \frac{(6.63 \times 10^{-27})^2 \text{ erg}^2 \text{ sec}^2}{8 [39.95 / (6.02 \times 10^{23})] (1)^2 \text{ g. cm}^2} (1^2 + 1^2 + 1^2)$$

$$= (8.3 \times 10^{-32}) (3) \text{ erg} = 2.5 \times 10^{-31} \text{ erg}$$

وطاقة الحالة الأعلى هي :

$$E_{1,1,2} = (8.3 \times 10^{-32}) (1^2 + 1^2 + 2^2)$$

$$= (8.3 \times 10^{-32}) (6) = 5.0 \times 10^{-31} \text{ erg}$$

وبذلك ، فإن الطاقة التي تمتصها ذرة أرجون لتغيير طاقتها الإنتقالية من حالة الكم

(1,1,1) إلى (1,1,2) هي :

$$E_{1,1,2} - E_{1,1,1} = 2.5 \times 10^{-31} \text{ erg}$$

(ii) طاقات حالات الكم في الحالة الثانية هي :

$$E_{1,1,1} = \frac{(6.63 \times 10^{-27})^2 \text{ erg}^2 \text{ sec}^2}{8 (9.11 \times 10^{-28} \text{ g}) (10^{-8})^2 \text{ cm}^2} \times 3$$

$$= (6.0 \times 10^{-11}) (3) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ erg}$$

$$E_{1,1,2} = (6.0 \times 10^{-11}) (6) = 3.6 \times 10^{-10} \text{ erg}$$

والطاقة الممتصة بواسطة الالكترون هي

$$E_{1,1,2} - E_{1,1,1} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ erg}$$

وبالنسبة لذرات ، وجزيئات في أوعية حاوية ، ذات الحجم العادي ، تدنو مستويات الطاقة جدا من بعضها البعض الى حد التلاصق (المثال ٦ - أ) . وعندما يمكن مقارنة فجوة الطاقة هذه (energy gap) بالمقدار kT ، وهي الطاقة الحرارية المتاحة من تصادمات مع جزيئات

أخرى، وكذلك مع جدران الوعاء الحاوى (5×10^{-14} erg = عند درجة حرارة الغرفة) ، فإنه من الواضح أن طاقة هذه الفجوة، صغيره فى الواقع، ويمكن الحصول عليها بسهولة ، عن طريق تصادمات . وفى الحقيقة، لايمكننا قياس مثل تلك الفروق الضئيلة جداً فى الطاقة. وإذا قمنا بتحديد توزيع طاقة جسيمات فى صندوق ميكروسكوبى صغير جداً (microscopic) ، سوف نحصل على مخطط يبدو متواصل الشكل ، إلى حد التضليل، وببساطة تكون الخطوات الناتجة عن تكميه الطاقة صغيره جداً، لدرجة لايمكن إكتشافها. ونتيجة لذلك ، فإنه يمكن التعامل مع إنتقال جسيمات ، فى وعاء حاوى ماكروسكوبى (كبير) بطريقة مماثلة للميكانيكا التقليدية. ويعتبر ذلك مثلاً لمبدأ التناظر (correspondence principle) ، وبذلك، فإنه عندما نتعامل مع أنظمة ماكروسكوبية ، فإن ميكانيكا الكم، والميكانيكا التقليدية، يجب أن نتوقع (نتنبأ بـ) نفس النتائج.

ومن ناحية أخرى، فإننا نرى بالنسبة للوضع الميكروسكوبى (المثال ii) ، أنه يوجد فصل كبير فى الطاقة، بحيث يمكن إدراكه. ويمكننا فى هذه الحالة، إكتشاف مستويات الطاقة المكماه. ومع ذلك، فإننا نحتاج فى معظم الحالات، إلى أن نأخذ بعين الإعتبار، أنه توجد الجزيئات فى أوعية حاوية ماكروسكوبية. ويمكننا بطريقة ملائمة تطبيق وجهة نظر الميكانيكا العادية، فى التعامل مع طاقاتها الإنتقالية.

وتفترض العلاقة (4) أسس جميع أنواع السلوك الميكانيكى الكمى للمادة وكذلك تعبير الصيغة الأخرى (10) عن الخصائص الشبيهة بالموجات للإلكترون عن طريق معادلة تفاضلية وهى صيغه، لا يمكن إستنباطها. وقد توصل إليها شرودنجر، أساساً عن طريق الحدس الرياضى. ويمكن حلها حلاً مضبوطاً بالنسبة لأنظمة أحادية الإلكترون، أى بالنسبة لذرة الهيدروجين، وأيون الهيليوم He^+ مثلاً. وقد وجد بالنسبة لتلك الأنظمة أن مستويات الطاقة المنتبأ بها، تتفق تماماً مع النتائج العملية . والمعادلة هى :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (10)$$

حيث m - كتلة الإلكترون، h - ثابت بلانك، V - طاقة وضع الإلكترون، E - الطاقة الكلية للإلكترون، ψ دالة الموجة . وبالرغم من أنه لايعنينا هنا حل تلك المعادلة، إلا أن

النقطة الهامة هي، أن هذه المعادلة، سوف تعطينا فقط حلولاً بالنسبة لقيم معينة من الطاقة الكلية E .

وتتضمن المعادلتان (4)، (10) في جوهرهما، أن جسيماً متحركاً، كتلته m ، وسرعته v ، وطاقة وضعه V ، وطاقته الكلية E ، يكون له موجة مصاحبة، لها سعة (amplitude)، تعطىها دالة الموجة ψ . وبالنسبة لأي موقع فيزيائي، فإن ψ يجب أن تكون محددة (finite)، أحادية القيمة، ومتواصلة (continuous). وقيم ψ المعينة، التي تعطى حلولاً مقننة للمعادلة (4) أو (10) تسمى بوال إيجن (eigen functions)، أو اللوال الموجية المميزة (characteristic wave functions). بينما تعرف قيم الطاقة المرادفة للوال إيجن، بقيم إيجن (eigen values) بالنسبة للنظام.

وبالرغم من أن مغزى، أو دلالة ψ تعتبر محيرة، إلا أنه يمكن تفسير ψ^2 أو $\psi\psi^*$ (حيث ψ^* قرين مترابك complex conjugate، للمقدار ψ) بأنها تعبر عن احتمال وجود جسيم داخل جزء معين من فراغ. فبالنسبة لحالة أحادية الأبعاد (one - dimensional)، فإن هذا الجزء عبارة عن مسافة بين x ، $x + dx$. وبالنسبة لحالة ثنائية الأبعاد فإن هذا الجزء عبارة عن عنصر في مساحة. وبالنسبة لحالة ثلاثية الأبعاد، كان هذا الجزء عبارة عن عنصر في حجم. وفي المعادلة (10) تعرف القيم المسموح بها من الطاقة الكلية بقيم إيجن (eigen values). وتعرف قيم ψ المرادفة لها بدوال إيجن، أو الدوال الموجية (wave functions)، والدالة الموجية للإلكترون في ذرة تعرف بالأوربيتال الذري (atomic orbital).

وإن ψ ، أي الدالة الموجية، أو الأوربيتال الذري للإلكترون، ليس له حقيقة فيزيائية، ولكن، توجد علاقة منطقية بين ψ^2 (أو $\psi\psi^*$ ، شكل ٤) وإحتمال وجود الإلكترون داخل حجم محدد من فراغ.

والنتيجة الهامة لمعاملة الإلكترون كموجة، هو أن التأكد (certainty) بالنسبة لمدارات بوهر، يجب أن يحل محلها، وصف احتمالي (probability description) للأوربيتالات الذرية. ولم يعد لدينا حاجة لأن نقول إن الإلكترون في ذرة الهيدروجين يوجد على مسافة 0.0529 nm من النواة، ولكن الأفضل هو أن نعلن أن الأكثر احتمالاً بالنسبة للإلكترون أنه يوجد على مسافة 0.0529 nm من النواة، ولكن هناك فرصة ضئيلة لإمكانية وجوده في مكان ما آخر.

أعداد الكم الثلاث :

إن حل معادلة شرودنجر بالنسبة لذرة الهيدروجين، يتطلب أن تتميز قيم إيجن بثلاث أعداد كم : m, l, n والتي معا، وبالإضافة إلى عدد المغزلي كانت تستخدم عند تشييد التركيب الإلكتروني للعناصر.

وإن المعادلة الموجية (10) لايمكن حلها حلاً كاملاً بالنسبة لنظام يشتمل على أكثر من إلكترون واحد، وذلك لأنه بالإضافة إلى قوى التجاذب : الكترون - نواة ، يجب أن نأخذ بعين الإعتبار التنافر : الكترون - الكترون . وحينئذ تصبح الرياضيات الناتجة معقدة، وتتضائل إمكانية حلها حلاً مضبوطاً. وبالرغم من ذلك، فإن حلوياً تقريبية، تكون ممكنة، والتي تدل على أنه يمكن أن تتميز الإلكترونات بواسطة أعداد كم ثلاثة، وفيما يلي وصف لدلالة هذه الأعداد :

عدد الكم الرئيسي principal quantum number (n) يأخذ أرقاماً صحيحة من 1 إلى ∞ . ويعتبر الحاسم الأساسى بالنسبة لطاقة الالكترن، كما أنه يحدد كيف يتغير احتمال تعيين موضع الالكترن بتغير المسافة من النواة .

عدد الكم الجانبي، أو الثانوى (l) subsidiary quantum number يأخذ أرقاماً صحيحة من 0 إلى ($n-1$) ، ولكن الأكثر شيوعاً هو التعبير عن الأرقام بحروفها السبكتروسكوبية s, p, d, f, \dots الخ. وهو يحدد الطريقة التي بها يتغير احتمال تعيين موضع الكترون، بتغير الإتجاه من النواة.

عدد الكم المغناطيسى (m) magnetic quantum number يأخذ أرقاماً صحيحة تتراوح من -1 ماراً بالرقم 0 ، حتى +1 . فإذا كانت $l = 1$ ، فإنه يمكن أن تأخذ m القيم -1 , 0 , +1 ، وإن طاقة الالكترن، لاتتأثر بقيمة m ، ماعدا عندما يوضع فى مجال مغناطيسى، إذا أن إنفلاق (splitting) الخطوط الطيفية فى مجال مغناطيسى (Zeeman effect) بهيىء المبرد العملى لعدد الكم هذا .

ومن السهل تماما أن نوضح أنه توجد دالة موجية واحدة، أو أوربيتال ذرى بالنسبة لعدد الكم الرئيسى (1)، وأربع، أوربيتالات ذرية مختلفة بالنسبة لعدد الكم الرئيسى (2)، وتسع أوربيتالات ذرية مختلفة بالنسبة لعدد الكم الرئيسى (3)، وليس أقل من (16) أوربيتالات ذرية مختلفة، بالنسبة لعدد الكم الرئيسى (4).

ثانياً : الذرات Atoms :

الطاقة الكلية لذرة هي عبارة عن مجموع الطاقة الحركية للنواة، ولإلكترونات، بالإضافة إلى طاقة الوضع نتيجة للتفاعل المتبادل بين النواة الموجبة، والإلكترونات السالبة، وكذلك بين الإلكترونات وبعضها البعض. وإلى ذلك يجب إضافة الطاقة النووية الناتجة عن قوى، وتعاملات متبادلة داخل النواة. وحيث أن الطاقة النووية عبارة عن مقدار بعيد جداً عن متناول العمليات الكيميائية العادية، فإنه يمكننا أن نعتبر النواة كجسيم وحيد غير معقد، بحيث أنه يبقى دون تغيير في التفاعلات الكيميائية.

الدوال الموجية لمثيلات الهيدروجين - معادلة شرودنجر :

سوف نحصر إنتباهنا في بادئ الأمر الى حالات ذرية، وأيونية تتضمن جسيمين فقط : النواة، والكترون وحيد. وتعتبر ذرة الهيدروجين أحد الأمثلة، فتتكون نواته من بروتون وحيد ($z=1$)، ويرافقه الكترون خارجي وحيد. وتشتمل أمثلة أخرى على أيون الهيليوم He^+ ، وأيون الليثيوم Li^{+2} (الذى تصاحب نواته الكترون واحد فقط). وتعرف مثل هذه الذرات، والأيونات بمثيلات الهيدروجين.

وتتلخص الطريقة في محاولة إظهار نموذج ميكانيكا الكم بالنسبة لتلك الذرات، والأيونات الشبيهة بالهيدروجين، وذلك بتحديد الدوال الموجية المصاحبة لها. وكما هو الحال في الجزء السابق، تكتب معادلة شرودنجر الملائمة بالنسبة للذرة الشبيهة بالهيدروجين، ثم تحل تلك المعادلة بالنسبة للدوال الموجية الملائمة، والطاقات المصاحبة لها. وقد وجد بالنسبة لهذه الذرات أن

$$H_{atom} = H_{trans} + H_{int} \quad (i)$$

Hameltonian operator = Translational H.O. + Internal H.O.

وبالتالى يكون

$$\Psi_{atom} = \Psi_{trans} \Psi_{int} \quad (ii)$$

$$E_{atom} = E_{trans} + E_{int} \quad (iii)$$

حيث H_{trans} - عامل هاميلتونيان الإنتقالى، H_{int} عامل هاميلتونيان الداخلى. ويمكن فصل معادلة شرودنجر الى معادلتين حيث

$$H_{trans} \Psi_{trans} = E_{trans} \Psi_{trans} \quad (iv)$$

$$H_{int} \psi_{int} = E_{int} \psi_{int} \quad (v)$$

كما أن الدالة الكلية للموجة بالنسبة لأيون شبيه الهيدروجين هي حينئذ عبارته عن حاصل ضرب دالة الموجة المصاحبة لانتقال الأيون (ψ_{trans}) × دالة الموجة المصاحبة للموضع النسبي، وحركة الإلكترون، والنواة (ψ_{int}) (المعادلة ii) .
والطاقة الكلية للأيون هي عبارة عن مجموع الطاقة الإنتقالية، والطاقة الداخلية (المعادلة iii) .
ومن الجدير بالذكر أن طاقة الوضع، نتيجة للتعامل المتبادل بين النواة الموجبة (charge = +Ze)، حيث e الشحنة على واحد بروتون، وتساوى (4.8 × 10⁻¹⁰ esu or 1.60 × 10⁻¹⁹ coulomb)، والشحنة السالبة على الإلكترون (charge = -e)، تتحدد من العلاقة $V = (Ze)(-e)/r = -Ze^2/r$ حيث r المسافة اللحظية بين النواة، والإلكترون.

الدوال الموجية الإنتقالية :

نعتبر أولاً معادلة شرودنجر، بالنسبة للإنتقال

$$\left[-h^2 / 8 \pi^2 (m_N + m_E) \right] \nabla^2 \psi_{trans} = E_{trans} \psi_{trans} \quad (11)$$

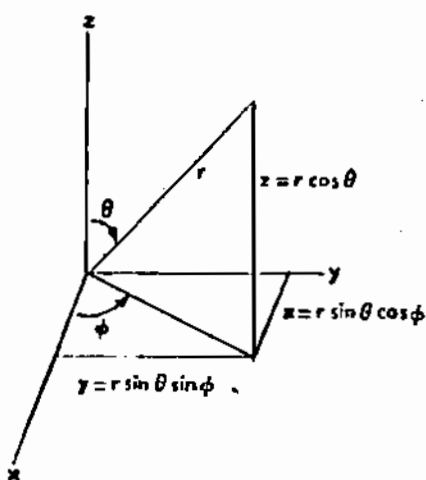
ويشابه حل هذه المعادلة، ماسبق شرحه بالنسبة للمعادلة (9)، (9a) مع الأخذ في الاعتبار أن m الموجودة في المعادلة (9a) سوف تصبح هنا الكتلة الكلية ($m_N + m_E$) .
تقييم نوال الموجة الداخليه - فصل المتغيرات :

Evaluation of the internal wave functions - separation of variables

تعتبر معادلة شرودنجر الداخلية ذات أهمية كبيره، نظراً لأنها تعنى بالمتغيرات الداخلية، وباستخدام الإحداثيات الكروييه (شكل ٣) (spherical coordinates) فإنه يمكن رياضياً تقسيم معادلة شرودنجر الى ثلاث معادلات. وبذلك فإن دالة الموجة الداخلية الكلية بالنسبة للذرات أو الأيونات الشبيهه بالهيدروجين عبارة عن حاصل ضرب ثلاث نوال : أحدها دالة للإحداثى النصف قطرى ($\psi(r)$) (radial coordinate)، والأخرى دالة للإحداثى الزاوى ($\psi(\theta)$) (angular coordinate)، والثالثة دالة للمقدار ($\psi(\phi)$) فقط ($\psi(\phi)$) .

$$\psi_{int} \text{ or } \psi_{n,l,m} = \psi(r)\psi(\theta)\psi(\phi) \quad (12)$$

والجزء من دالة الموجة الداخلية الكلية (ψ_{int})، وهو $\psi(\phi)$ يعتمد فقط على عدد الكم



المغناطيسي (m). ومن ناحية أخرى فإن $\psi(\theta)$ يعتمد على m, I . أما $\psi(r)$ فإنها تعتمد على I, n ، وبالتالي، فإن العلاقة (12) تعتمد على أعداد الكم الثلاث. ويصبح الآن لدينا مجموعة من الدوال الموجية التي تصاحب ذرة (أو الكرون) ذات الالكترن الوحيد. ويؤدي التماثل الكروي لدوال طاقة الوضع إلى الإقتران بأنه يمكن حل معادلة شرودنجر بسهولة أكبر عن طريق إحداثيات كرويه قطبيه r, θ, ϕ ، الموضح بالشكل (٣). ويقاس الإحداثي r - المسافة النصف قطريه (radial distance) من المنشأ (origin).

شكل (٣) الإحداثيات الكروية القطبية.

ويقاس θ خط العرض المشارك (collatitude)، وقياس ϕ - خط الطول (longitude). وحيث أن الالكترن يتحرك في ثلاثة أبعاد، فإن ثلاثة إحداثيات تكون كافية لوصف موقع الإلكترن في أي وقت.

وبالتعويض عن قيمة (μ) الكتلة المختزله $(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_N} + \frac{1}{m_E})$ ، $V = -Ze^2 / r^6$ ، في

معادلة شرودنجر $(\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{r^4} (E + \frac{Ze^2}{r}) \psi = 0)$ ، سوف نحصل على العلاقة

(12) المكتوبة بصيغتها.

الأوربيبتالات (Orbitals) إن أي دالة لها مجموعة وحيدة من أعداد الكم m, I, n تعرف بالأوربيبتال. وإن عدد الكم الرئيسي (n) يحدد الطاقة الداخلية. وهو يظهر فقط في الجزء النصف قطري من دالة الموجة، وسوف يحدد التوزيع النصف قطري (radial distribution)، أو حجم الأوربيبتال (أي ما هو البعد عن النواه بالنسبة لإلكترن، تصاحبه تلك الدالة الموجية التي يحتمل وجودها). وإن عددي الكم الثانوي (l)، والمغناطيسي (m)، يحددان شكل الأوربيبتال، وتوجيهه (أو تكييفه orientation).

مثال (٧) : أحسب الطاقات الإلكترونية للحالتين $n = 2, n = 1$ ، بالنسبة لكل مما

يلى. وحدد الفرق فى هاتين الطاقتين لكل منهما ؟

(i) ذرة هيدروجين (ii) أيون هيليوم (+1)

(ج) عند حل معادلة شرودنجر النصف قطرية، تعتمد الطاقة الداخلية E_{int} للإلكترون

تصاحبه دالة موجيه، معينة، على عدد الكم الرئيسى n وقيمتها هى

$$E_n = - (2 \pi^2 \mu e^4 Z^2) / h^2 n^2$$

$$E_n = - \left[2\pi^2 (9.1 \times 10^{-28} \text{g}) (10^{-10} \text{esu})^4 / (6.6 \times 10^{-27} \text{erg-sec})^2 \right] (Z^2/n^2)$$

$$= - (2.2 \times 10^{-11} \text{erg}) (Z^2/n^2)$$

(1 charge e.su = $1 \text{cm}^{3/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-1}$, and 1 erg = $1 \text{g-cm}^2 \text{sec}^{-2}$)

(i) بالنسبة لذرة الهيدروجين $Z = 1$

$$E_1 = -(2.2 \times 10^{-11} \text{erg}) (1^2/1^2) = - 2.2 \times 10^{-11} \text{erg}$$

$$E_2 = - 2.2 \times 10^{-11} (1^2/2^2) = -5.5 \times 10^{-12} \text{erg}.$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 1.65 \times 10^{-11} \text{erg}.$$

(ii) بالنسبة للهيليوم $Z = 2$

$$E_1 = - (2.2 \times 10^{-11}) (2^2/1^2) = - 8.8 \times 10^{-11} \text{erg}$$

$$E_2 = - 2.2 \times 10^{-11} (2^2/2^2) = - 2.2 \times 10^{-11} \text{erg}.$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 6.6 \times 10^{-11} \text{erg}$$

وبالنسبة لذرة الهيدروجين، والأيونات ذات الإلكترون الوحيد، تكون لجميع النوال

الموجيه ذات القيمتين المعينتين n, Z ، نفس الطاقة بصرف النظر عن قيم m, l . ويقال حينئذ أن مستويات الطاقه هذه لها نفس الطاقه (degenerate) .

مثال (٨) : حدد تساوى الطاقه (degeneracy) بالنسبه لمستويات الطاقه التى

ترادف (i) $n = 1$, (ii) $n = 2$, (iii) $n = 3$.

(ج) (i) عند $n = 1$ ، يجب أن تكون m, l مساويتين للصفر

(0 ≤ l < n ; m ≤ l) ، وتوجد دالة موجه واحدة فقط عند $n = 1$ ، ولا يوجد تساوى فى

الطاقة بالنسبة لهذا المستوى (non degenerate).

(ii) عند $n = 2$ ، فإن قيم l الممكنة هي 1 ، أو 0 . وعند $l = 0$ ، فإن m يجب أن تساوى (0) أيضاً. ولكن عند $l = 1$ ، فإن قيم m الممكنة هي $(-1, 0, \text{ or } +1)$. وبذلك ، فإن الدوال الموجية الأربع ذات أعداد الكم الأربع التالية، يكون لها نفس الطاقة : $(2, 1, 1)$ ، $(2, 1, 0)$ ، $(2, 1, -1)$ ، $(2, 0, 0)$ ، وبذلك، فإن هذا المستوى من الطاقة به أربع تساويات في الطاقة.

(iii) لنفس الأسباب، تكون الدوال ذات المجموعة التالية من اعداد الكم، لها جميعاً نفس الطاقة : $(3, 2, -1)$ ، $(3, 2, 2)$ ، $(3, 1, 1)$ ، $(3, 1, 0)$ ، $(3, 1, -1)$ ، $(3, 0, 0)$ ، $(3, 2, 0)$ ، $(3, 2, 1)$ ، $(3, 2, 2)$

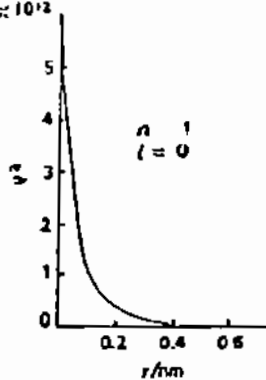
وبذلك فإن مستوى الطاقة هذا به (9) تساويات في الطاقة (9-fold degenerate) . وبالرغم من أنه من السهل أن نتصور المدارات الإلكترونية بالنسبة لنموذج بوهر عن الذرة، إلا أن إجراء ذلك بالنسبة للأوربيبتالات الذرية يكون غير صحيح. ولكن إذا أخذنا بعين الاعتبار دالة الاحتمال ψ^2 (أو $\psi\psi^*$) بدلاً من دالة الموجة (ψ) ، فإنه يمكننا أن نتجه نحو طريقة تفيد في تصور الأوربيبتال، ووضعه . إذ أن ψ^2 ، تعتبر مقياساً لإحتمال إيجاد الكترون في حجم معين من الفراغ. والآن يقابلنا سؤالان جديران بالإهتمام . أولهما هو كيف يتغير إحتمال ψ^2 إيجاد الكترون ، بتغير المسافة من النواة ، وما هو التوزيع النصف قطري للإحتمال (radial distribution) . والثاني هو كيف يتغير إحتمال ψ^2 إيجاد الكترون ، بتغير الإتجاه من النواة . وما هو التوزيع الزاوي للإحتمال (angular distribution) .

ظهور الدوال الموجية نصف القطرية - والإحتمالات :

السؤال الآن : ماذا تشبه هذه الدوال ؟ وفي الحقيقة، يصعب إعطاء صورة للأجزاء نصف القطرية (radial parts) ، والأجزاء الزاوية (angular parts) ، من الدوال الموجية معاً في نفس الوقت، والأكثر ملاءمة، ووضوحاً، هو تخطيطها بيانياً منفصلتين عن بعضهما البعض. ومع ذلك ، يجب أن نتذكر بأن الدالة الموجية الكلية، هي عبارة عن حاصل ضرب هذين الجزئين.

ولننظر أولاً الدوال النصف قطرية، حيث يوضح الشكل (٤) $\psi(r)$ كدالة للمقدار r (المسافة

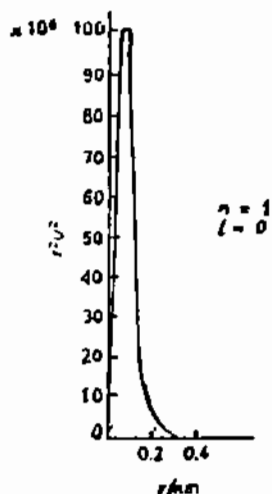
بين الإلكترون، والنواة) فى حالات الإحتمال العاديه، ويلاحظ أن السعة ψ للموجه الإلكترونية قد تكون موجبة عند بعض قيم r ، وسالبة عند قيم أخرى. والإشارة السالبة، أو الموجبه هى ببساطة اشارة ذات دلالة رياضية، وليس لها علاقة بالشحنات الكهربيه. ولكن سوف نتضح قيم الإشارة عند مناقشتنا للجزيئات، كما أنه يوجد حالات من (r) تكون فيها $\psi = 0$ ، وتعرف هذه النقاط بالعقد nodes (وعدها فى الدالة الموجيه $= n - 1$). وقد وجد أن إحتمال إيجاد الإلكترون فى المنطقه بين $(r, r + dr)$ تتناسب طردياً مع ψ^2 (أو ψ^*)، أى مع مربع القيمة المطلقه للسعة، (amplitude) أو دالة الإحتمال النصف قطريه (radial probability).



وفى حالته المستقره، يشغل الإلكترون الوحيد فى

ذرة الهيدروجين أوربييتال له أعداد الكم $l = 0, n = 1$ أى الأوربييتال 1s. ويوضح الشكل (٤) كيف يزداد إحتمال إيجاد الإلكترون (فى مخطط العلاقة بين ψ^2 مقابل r بالنسبه للأوربييتال 1s فى ذرة الهيدروجين)، كلما قلت المسافه بين النواة، والإلكترون، وأنها تصل الى

نهاية عظمى عندما يكون الإلكترون قد وصل الى النواة. شكل (٤) مخطط العلاقة بين ψ^2 مقابل r ولكن عندما ترسم علاقة بيانية بين إحتمال إيجاد بالنسبه للأوربييتال 1s فى ذرة الهيدروجين. الإلكترون $(4\pi r^2 \psi^2)$ ، أى $R(r)$ فى غلاف كروى معين، حول النواة أى فى حجم تحده كرتان نصفاً قطرها $r, r + dr$ ، وحجم هذا الغلاف يساوى $4\pi r^2 dr$ وذلك مقابل المسافه بين الإلكترون، والنواة، فإن النهاية العظمى تقع عند مسافه ما (تساوى نصف قطر بوهر وهى 0.0529 nm فى هذه الحالة) من مركز الذرة (الشكل ٥). وينشأ ذلك، بسبب أنه بالرغم من أن إحتمال إيجاد الإلكترون يقل بزيادة المسافه من النواة، إلا أن حجم الغلاف الكروى الذى يحتوى الإلكترون يزداد مع مربع المسافه. وبالرغم من أن الشكل (٥) يوضح أن النهاية العظمى للاحتمال تحدث عند نصف قطر بوهر، إلا أنه توجد فرصة ضئيله لنسبة لوجود الإلكترون عند مسافات أخرى غيرها. ويعرف المقدار $4\pi r^2 \psi^* \psi dr$ بإحتمال إيجاد الإلكترون داخل هذا الغلاف الكروى، بينما تعرف الداله $4\pi r^2 \psi^* \psi$ (أو $4\pi r^2 \psi^2$) بدالة التوزيع النصف قطريه (radial distribution function) ويرمز له بالرمز $R(r)$ كما يوضح الشكل (٦) بوال التوزيع النصف قطريه للأوربييتال



الشكل (٧) - يوضح دوال

التوزيع النصف قطريه للأوربيتال

$3s$ ($n = 3, l = 0$). ونجد فيهما أن المنطقه الأكثر

إحتمالا، لإيجاد الإلكترون في هذين الأوربيتالين، تكون

أكثر بعدا عن النواة. ولكن توضع القمم الأصغر في

كل من هذين المخططين إحتتمالات جديده بالإهتمام

لوجود الإلكترون عند مسافات أكثر قريبا من النواة ،

ويعرف هذا التأثير بالإختراق (penetration) ، وهو

يعطى نظرة أعمق جديدة على سلوك الإلكترونات

شكل (٥) مخطط العلاقة بين $R(r)$

بالنسبة

في الأغلغله الإلكترونية، وهي توضح أنه في بعض الحالات

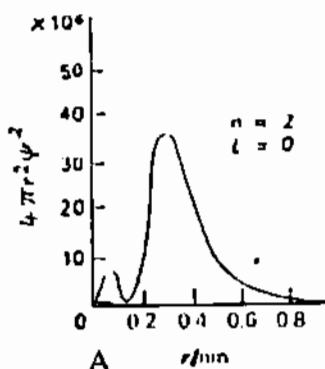
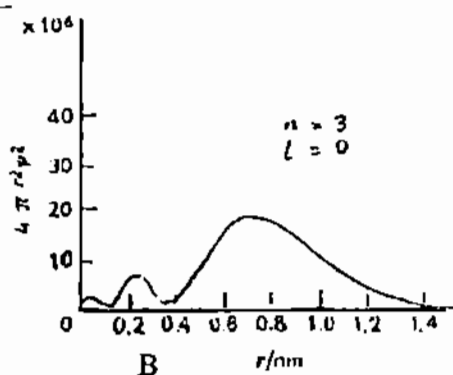
المعيّنه يقضى الإلكترون جزءاً صغيراً من وقته أكثر قريبا جداً إلى النواة. وبالنسبه لقيمة

معطاه من n ، يكون الإختراق أكبر، كلما صغرت قيمة l (عدد الكم الجانبي، أو السمتي).

ونظراً لأن الإلكترون الملاصق للنواة، يواجه تجاذب كهروستاتيكي كبير، فإن للإختراق تأثير

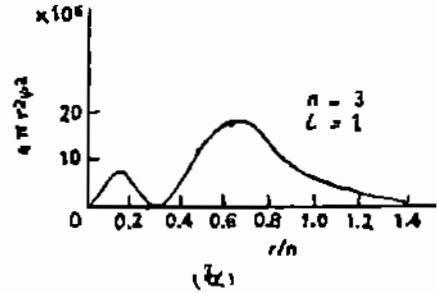
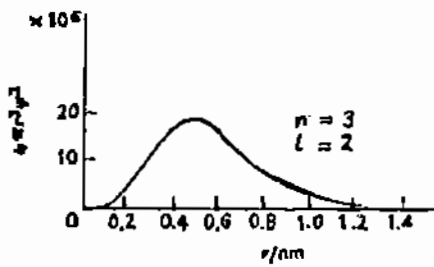
كبير في خفض طاقة الالكترون ، وبالتالي يؤدي إلى زيادة ثبات الحالات التي يحدث فيها

ذلك. ويقال ان الالكترونات s تقوم بعملية الاختراق نحو النواة .



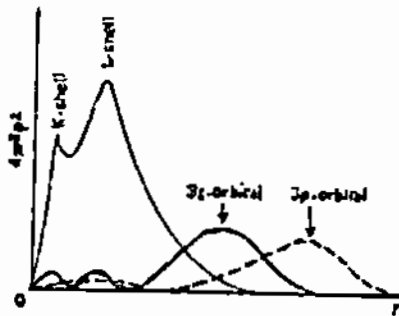
شكل (٦) (a) دالة التوزيع النصف قطرية بالنسبة لإلكترونات $2s$ في ذرة الهيدروجين .

(b) دالة التوزيع النصف قطرية بالنسبة لإلكترونات $3s$ في ذرة الهيدروجين .



شكل (٧) (a) دالة التوزيع النصف قطرية بالنسبة لإلكترونات 3p في ذرة الهيدروجين .
(b) دالة التوزيع النصف قطرية بالنسبة للإلكترونات 3d في ذرة الهيدروجين .

ويكون الاختراق اقل أهمية بالنسبة للإلكترونات في الأوربيتالات p (I = 1) ، والأوربيتالات d (I = 2) ، كما هو موضح في الشكل (A) . وبصفة عامة ، يتبع مدى الاختراق الترتيب التالي $s > p > d$.



ويعتبر الاختراق هاما ، نظرا لأنه يسمح للإلكترون بأن يتلقى أكثر من نصيبه في الشحنة النووية الموجبة . ومن حيث الطاقة ، فإن ذلك سوف يجعل الإلكترون أكثر ثباتا ، وأكثر صعوبة في إزاحته . وبالتالي سوف يكون لدينا تفسير ، لماذا تمتلئ مستويات s مثلا ، قبل المستوى p ، في عدد كم رئيسي معين .

ومع ذلك ، فإنه يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار أنه في ذرة الهيدروجين ، يكون لجميع تحت المستويات

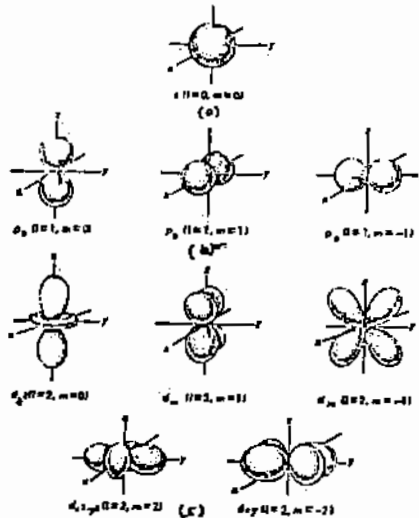
(sub - levels) المميزه بنفس عدد الكم الرئيسي ، شكل (A) الاختراقات المختلفة للإلكترونات نفس الطاقة (degenerate) . في أوربيتالات 3s ، 3p ، خلال الغلاف

وتعرف الدالة الموجية للإلكترون وحيد بالأوربيتال ، الداخلي .

وقد تحدثنا فى النظرية القديمة عن مسارات أو مدارات (orbits) لإلكترونات تنور ، مثل أجرام دقيقة حول نواة مثل الشمس . وفى النظرية الجديدة ، لا توجد مدارات (orbits) كما نتلخص المعلومات بالنسبة لمواقع الكترون فى أوربيته ψ ظهور الدوال الزاوية ، والاحتمالات

Appearance of Radial Functions , and Probabilities .

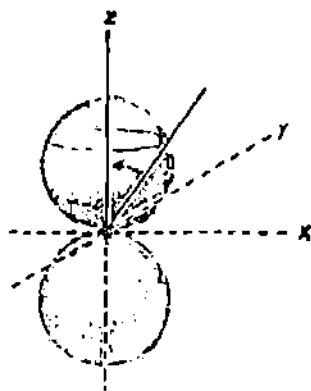
ان الطريقة التى بها يتغير احتمال موضع الكترون ، بتغير الاتجاه من النواة ، تعتمد بصفة حرجة على عدد الكم الثانوى للأوربيته الذى يشغله الالكترون .
وتكون جميع أوربيتهات s ($l=0$) كروية متمماثة (شكل ٩ - a) مما يدل على أن احتمال ايجاد موقع الالكترون ، فى هذه الحالة ، لا يعتمد على اتجاهه من النواة . ويكون الاوربيتهات $2s$ ، كرويا متمماتلا أيضا ، ولكن تحتوى دالة توزيعه النصف قطريه على عقدة ، أى احتمالية تساوى الصفر . كما يشتمل الاوربيتهات $3s$ على اثنين من مثل هذه العقد الكروية (spherical nodes) ، بينما يحتوى المسار $4s$ على أربعة عقد . وبالعكس ، فانه بالنسبة للأوربيتهات p ($l=1$) فإنه يكون له خاصية اتجاهية ملحوظه . ويوضح الشكل (٩ - b) دوال التوزيع الزاوية للأوربيتهات الثلاث التى ترادف قيم m (عدد المغناطيس) $+1$ ، 0 ، -1 ، تمثلها ثلاثة أوربيتهات $2p_x$ ، $2p_y$ ، $2p_z$ ، تكون متشابهة اسطوانيا بالنسبة للصوران حول أحد المحاور الأساسية الثلاث x ، y ، z . ولكل اوربيتهات $2p$ فلقتان (2 lobes) تمثلان الكثافة العالية للالكترون، وهما منفصلتان بواسطة مستوى به عقده (nodal plane) ذى كثافة تساوى الصفر ، وتكون إشارة الدالة الموجية ψ فى احدى الفلقتين موجبة ، وسالبة فى الأخرى .



شكل (٩)

دالة التوزيع الزاوية للأوربيتهات الذرية

. (c) $3d$, (b) $2p$, (a) $1s$



وتظهر الأوربيبتالات d الخمسة لأول مرة بالنسبة لمستوى الكم الرئيسي $n = 3$, $(m : 2, 1, 0, -1, -2)$. ويوضح الشكل (٩-٢) أوربيبتالات d - 3 الخمس، حيث يكون للأوربيبتالات d_{z^2} فلقتان على طول المحور z مع وجود حلقة أو كعكة صغيرة في المستوى xy. وتتشابه ثلاث أوربيبتالات d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} في الشكل، ولكنها تختلف في الاتجاه. كل منها أربع فلقات تمثل الكثافة الإلكترونية التي تشطر،

أو تنصف الزاوية بين المحاور الأساسية. وللأوربيبتال شكل (١٠) الأوربيبتال الذري $2P_z$ ، موضعا اعتماد الاحتمالية على الزاوية θ . ومن المهم أن ندرك أن دالة التوزيع الزاوية، لا تمدنا بمعلومات عن المسافة من النواة. فإذا أخذنا في الاعتبار الأوربيبتال $2P_z$ الموضح بالمثل (١٠)، فإنه يمكننا أن نرى أن الاحتمال الأكثر ليجاد موقع الإلكترون في هذا الأوربيبتال هو أنه يوجد على طول المحور z، ولكن، لا يشمل هذا الشكل على أي معلومات بالنسبة لبعدها عن النواة، الذي يمكن أن يوجد عنده الإلكترون. وكلما كبرت الزاوية θ ، فإن احتمال تعيين موقع الإلكترون سوف يقل حتى نصل إلى زاوية $\theta = 90^\circ$. حيث يكون الاحتمال صفرا. وعلى نحو صارم، لا بد أن يكون المخطط ثلاثي الأبعاد، وهناك احتياج لزاويتين لتحديد موقع الإلكترون في الأوربيبتال.

وتعتبر الخواص الاتجاهية للأوربيبتالات هامة عند مناقشة تكوين الروابط بين الذرات.

الأوربيبتالات الذرية في الذرات التي تحتل على أكثر من إلكترون واحد.

Atomic Orbitals for atoms with more than one electron.

في ذرة الهيدروجين، تتحدد مستويات الطاقة المتاحة للإلكترون، كلية عن طريق عدد الكم الرئيسي. وفي الحالة المستقرة، يشغل الإلكترون الأوربيبتال 1s. وقد تؤدي الإشارة إلى رفع الإلكترون إلى أوربيبتالات $n = 2$ ولكن كما أشرنا من قبل، فإن أوربيبتالات 2s, 2p متماثلة في الطاقة. وبالمثل تكون الأوربيبتالات 3s, 3p، متماثلة في الطاقة (degenerate).

وبالنسبة للذرات الأثقل، لا تكون الأوربيبتالات بمثل هذا التمييز الواضح من حيث

طاقاتها . إذ أن وجود الكترونات اخرى فى الأوربيبتالات المجاورة ، يؤثر على الطاقات النسبية للأوربيبتالات . وان زيادة الشحنة النووية تؤثر أيضا على الأوربيبتالات فى أوجه مختلفه من حيث قدرتها على الإختراق . وكلما كان الأوربيبتال قادرا على الإختراق ، كلما انخفضت طاقته بزيادة الشحنة النووية ، وذلك بالنسبة لأوربيبتال أقل قدرة على الإختراق .

وبالنسبة لأبسط ذرة تلى الهيدروجين ، وهى الهيليوم ، تواجهنا صعوبات لا يمكن تذليلها . إذ يوجد فى الهيليوم شحنتان $+2e$ متوازنتان مع الكترونين . وسوف تحتوى معادلة شرودنجر الخاصة بتلك الحالة حدودا للطاقة الحركية ، بالنسبة لكل من هذه الجسيمات الثلاث .

كما أنه سوف يكون هناك أيضا حدود لطاقة الوضع بالنسبة للتجاذب بين النواة ، والالكترون(1) ، وكذلك بين النواة ، والالكترون (2) وأيضا بالنسبة للتناظر بين الالكترون (1) ، والالكترون(2) . ولا يوجد للمعادلة الناتجة حل معروف ، ومضبوط . وحتى كذلك لا يوجد حل مضبوط بالنسبة لى ذرة أخرى تحتوى على أكثر من الكترون واحد .

وبالرغم من أن الحلول المضبوطة غير موجودة ، إلا أنه يمكن الحصول على نوال ، بحيث تكون على الأقل صحيحة تقريبا ، وبالتالي مفيدة ، وذلك بالاقتراح المتسلسل لنوال معقوله ، واختبارها بعد ذلك ، لمعرفة أيها يكون الأفضل . ويهيم مبدأ التغيير (variation principle) الأساس لاتخاذ القرار بالنسبة للنوال الموجية التبادلية . والدالة التى تكون طاقتها هى الأقرب للنتائج العملية ، تكون هى تلك الناتجة من دالة الموجه الأصح تقريبا الى حد كبير .

واحدى أكثر الطرق فائدة للوصول الى نوال موجية ملائمة بالنسبة للذرات التى تحتوى على أكثر من الكترون واحد ، هى تلك التى اقترحها سلاتر (Slater) ، وتعتمد المناقشة التالية على افتراضه :

فى الذرة ذات الالكترون الوحيد ، يوجد حد واحد فقط بالنسبة لطاقة الوضع ، التى تتعلق بالتعامل المتبادل المباشر بين النواة ، والالكترون . وفى الذرة الأكثر تعقيدا ، لا يتأثر الالكترون فقط بتجاذبه مع النواة . ولكنه يتأثر أيضا بالتناظر مع جميع الالكترونات الأخرى الموجودة . ومحصلة التأثير هى أن الالكترون المعين ، سوف يتجاذب نحو النواة بقوة أقل (مختزلة reduced force) ، بسبب التناظر مع إلكترونيات أخرى وينظر إلى هذا الوضع كما لو كان الالكترون محجوبا (shielded) من التجاذب الكامل بتأثر شحنة النواة ، نتيجة

لوجود الكترونات أخرى . وبذلك ، فإن الشحنة النووية الفعالة تكون قد نقصت من $Z'e + Ze$ ، حيث Z' - العدد الذرى الفعال فى هذه الحالة ، أى أن

$$Z' = Z - \sigma \quad (10)$$

وتعرف σ بثابت الحجب (shielding constant)

وتختلف قيمة σ (وبالتالى Z') بالنسبة للذرات المختلفة ، وبالنسبة للكترونات المختلفة فى نفس الذرة . وأن الالكترونات الاقرب من النواة ، فى وجود عدد قليل من الكترونات أخرى بينها وبين النواة ، سوف تكون قيمة σ بالنسبة لها ، أقل ، وقيمة Z' اكبر ، بالمقارنة بالالكترونات الاكثر بعدا ، حيث تقوم الالكترونات العديده الحاجبة بعملية اعتراض ذلك التأثير . ويكون كل الكترون مصاحبا لدوال موجية شبيهة بالهيدروجين فى وجود العدد الذرى Z' (بدلا من Z) . ويكون لتلك الدالة مجموعة من اعداد الكم n, l, m . وفى اأدنى حالات الطاقة (الحالة المستقرة) التى تقضى فيها الذرة معظم وقتها ، فإن الالكترونات وسوف توزع نفسها بين أوربيتالات الذرة ، بطريقة تكون فيها الطاقة الكلية نهاية صغرى

$$E = \sum_{j=1}^n E_j$$

ومن الممكن أن تكون اخدى طرق اتمام ذلك ، بالنسبة لجميع الالكترونات ،

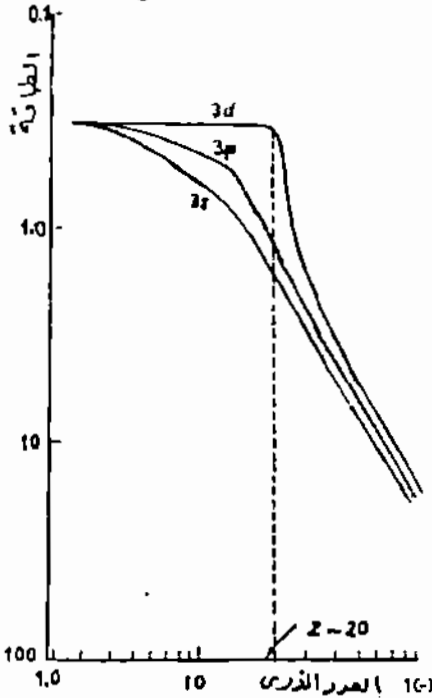
هى أن تكون موجودة فى الأوربيتال ذى الطاقة الأدنى أى فى أوربيتال $1s$. ومع ذلك فانه لم يلاحظ ما يمنع حدوث ذلك . وبدلا من ذلك ، فإن الذرة تسلك كما لو كان ، فيها أوربيتال معين يمكنه أن يستقبل اقصى عدد قدره الكترونين ، ويمكن تلخيص تلك الملاحظة فى مبدأ الاستثناء لباولى . والذى سبق الاشارة إليه . واحد نتائجه هى عدم وجود أكثر من إلكترونين فى نفس المسار . وتحديد الأوربيتالات المصاحبة للالكترونات ، فى الحالة المستقرة بالنسبة لذرة معقدة التركيب ، فإننا نطبق مبدأ أوف باو (Aufbau principle) . فبدءا بالأوربيتالات ذى أدنى طاقة ، نخصص الكترونين (واحد له $m_s = 1/2$ والآخر له $m_s = -1/2$) ، ثم بعد ذلك نخصص الكترونين آخرين للأوربيتال ذى الطاقة الأدنى التالى ، وهكذا ، بوضع الكترونين فى كل اوربيتال فراغى ، حتى نكون بذلك قد خصصنا كل الكترون لاوربيتاله الملائم .

وبالنسبة للذرات ، والأيونات ذات الالكترون الواحد فقط ، تكون جميع الدوال الموجية التى لها نفس عدد الكم الرئيسى (n) متساوية فى الطاقة (degenerate) . ولا يكون ذلك صحيحا فى

حالة الذرات التي تشتمل على أكثر من إلكترون. ونتيجة لتأثير الحجب (shielding effect) تكون Z مختلفة بالنسبة للأوربيبتالات، التي لها نفس قيمة n ، ولكن لها قيم I مختلفة. أى أن طاقة $2s$ الأوربيبتالية تكون أقل منها بالنسبة للأوربيبتالات $2p$. وإن الأوربيبتالات التي لها نفس قيم n, l ، ولكنها تختلف فى قيم m لازالت متماثلة الطاقة (degenerate). وعندما يؤخذ الحجب فى الاعتبار، فإن ترتيب طاقة أوربيبتالات الحالة المستقرة (ground state) تتبع الترتيب التالى تقريبا .

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d \quad (11)$$

وسوف نرى، أن الترتيب الفعلى، يختلف إلى حد ما باختلاف العدد الذرى. ويتطبيق ترتيب الطاقة الأوربيبتالية، ومبدأ أوف باو، فإنه يمكننا تشييد خارطة للترتيبات الالكترونية، ولكن يوجد استثناءات لهذا الترتيب. وتقابلنا المشكله الأولى فى حالة الكروم (Cr)، الذى يحتوى على 24 الكترونا، فبدلا من الاستمرار فى التتابع بالنسبة



للإلكترون الرابع فى الأوربيبتال $3d$ ، تاركا الكترونين فى الدالة الموجية $4s$ ، فإن الذرة، نجد أن الأكثر ملاءمة لها من حيث الطاقة، هو أن يكون لها 5 الكترونات، ذات دوال $3d$ ، وواحد فقط فى $4s$. وينتج ذلك من حقيقة أن الالكترونات تتنافر عن بعضها البعض. وإن وضع الكترونين فى نفس الأوربيبتال يحصرهما فى نفس المنطقة من الفراغ، أما فى أوربيبتالات مختلفة، فإنه يمكنها أن تتحرك فى مناطق مختلفة، وتكون قادره على تكون أكثر بعدا من بعضها البعض، وبالتالي تقلل من تنافرهما المتبادل

ويكون الفرق فى الطاقة بين $3d, 4s$ ،

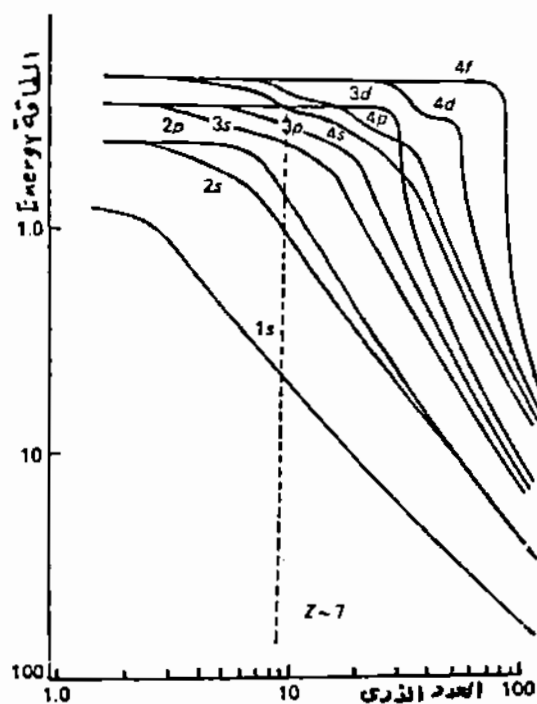
فى حالة الكالسيوم، سكانيوم، تيتانيوم، والغاناديوم، أكبر من طاقة التنافر هذه. ولكل من هذه الذرات، تحدث أدنى حالة للطاقة

شكل (١١) الطاقات النسبية لأوربيبتالات $3s$ ،

$3p, 3d$ كدالة العدد الذرى .

بوجود الكترونين في الأوربييتال $4s$. ولكن ، عندما نصل إلى الكروم ، يكون فرق الطاقة بين أوربييتالات $4s$ ، $3d$ ، قد نقص لدرجة أن التنافر المتبادل بين الالكترولين في $4s$ ، يكون له شأن هام . وبذلك ، فإن أدنى حالة للطاقة بالنسبة للكروم ، هي تلك التي تشتمل على الكترون واحد في $4s$ ، وواحد في كل من أوربييتالات $3d$ الخمس . وحيث أنه لا يوجد الأوربييتال الذي يحتوى على أكثر من الكترون واحد ، فإن التنافر الالكتروني يكون نهاية صغرى . ويتفسيرات معاملة ، يمكن التعليق على ترتيبات استثنائية في ذرات أثقل أخرى .

ويوضح الشكل (11) القيم المحسوبة للطاقات في أوربييتالات $3s$ ، $3p$ ، $3d$ كدالة للعدد الذرى (على تدرج لوغاريتمى) . وعند $Z = 1$ ، فإن طاقاتها تكون متماثلة ، ولكن كلما ازدادت Z ، سوف تنفصل الأوربييتالات ، حتى ، عند $Z \approx 20$ ، حيث تصبح أكبر بعدا عن بعضها البعض . وعند قيم أعلى للمقدار Z فإنها تتقارب ، نظرا لأن الشحنة على النواة تكون حينئذ كبيره ، لدرجة أنها تتغلب بكثير على الفرق في القدرة على الاختراق بين الأوربييتالات الثلاث .



كما يوضح الشكل (١٢) مخططا لطاقات أوربييتالات عدد الكم الرئيسى (1) الى (4) مقابل العدد الذرى . والظاهرة الأكثر أهمية هي الطريقة التي بها يتقاطع الأوربييتال $4s$ مع $3d$ عند عدد ذرى حوالى (7) . ويعنى ذلك أنه بالنسبة للعناصر ذات العدد الذرى الأعلى من 7 ، يكون لأوربييتال $4s$ طاقة أقل من الأوربييتال $3d$ ، بالرغم من قيمة عدد كمه الرئيسى الأعلى وتوضح ذلك ، الخاصية الإختراقية لأوربييتال s .

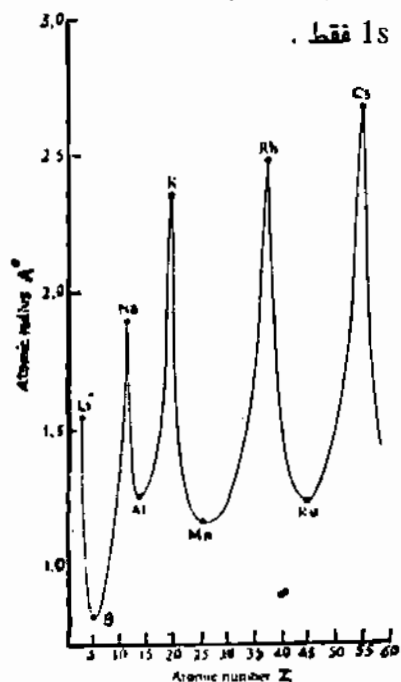
بعض التطبيقات Applications

يمكن تطبيق النموذج الرياضى ، والفيزيائى فى الذرة ، والذي ينتج عنه المعاملة

شكل (١٢) الطاقات النسبية لأعداد الكم الرئيسى (4 - 1)

الموجية الميكانيكية في تبرير النظم الذرية ، وترتيبها ، وشرحها ، وحتى التنبؤ بسلوكها .
ويمكننا في كثير من الحالات حساب الخواص المتعددة ، والتي تلاحظ بالنسبة للذرات .

وأحد أمثلة تطبيق مثل هذا النموذج ، هو الحجم النسبي للذرات . وهناك تأثيران
أكثر أهمية . فبالنسبة لذرة معطاء ، تدل ، دالة التوزيع النصف قطرية بوضوح على أن
المسافة الأكثر احتمالا في حالة $n = 2$ ، تكون أكبر منها في حالة $n = 1$ ، وأنها في حالة
 $n = 3$ ، أكبر منها في حالة $n = 2$. وهكذا . فكلما كان عدد الكم الرئيسي n أكبر ، كلما
كبر متوسط بعد الالكترتون عن النواة . ويمكننا بذلك أن نتوقع بأن ذرة ، بها أوربيتال $2s$
مشغول ، سوف تكون أكبر (أى أن المسافة الأكثر احتمالا بالنسبة لإلكتروناتها عن النواة
سوف تكون أكبر) بالمقارنة بذرة أخرى بها الكترونات $1s$ فقط .



ويتضح من الشكل (١٣) أن ذلك ليس هو
العامل الوحيد المتضمن . إذ يتعلق التأثير
الاساسى الثانى ، بالشحنة النووية ، أو بعبارة
أخرى الشحنة النووية الفعالة .

إذ أن الكترونا في الأوربيتال $1s$ في الحديد ،
يقضى وقتا أكثر قربا من النواة بالمقارنة بالكترون
في أوربيتال $1s$ في الهيليوم . ويتضح ذلك من
دالة التوزيع

فبالتعويض بقيمة أكبر للمقدار Z في هذه الدالة ،
سوف ينتج عنه نهاية عظمتى لقيمة الاحتمال
الأقرب من النواة . ويوضح الشكل (١٤) ذلك
بالنسبة للهيليوم ($Z = 2$) ، والكربون ($Z = 6$)

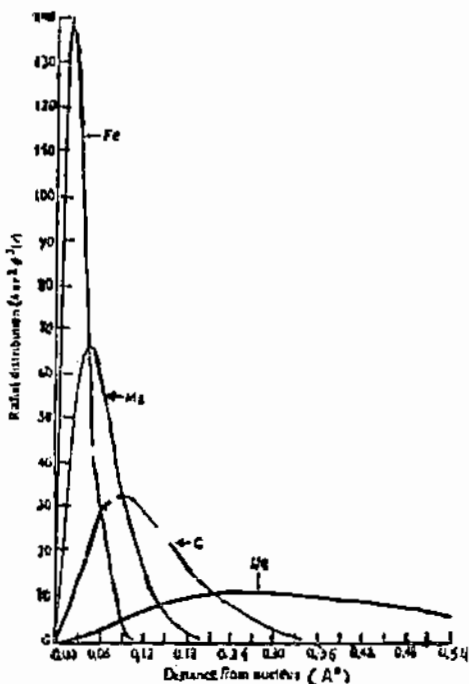
والمغنيسيوم ($Z = 12$) ، والحديد ($Z = 26$) ، شكل (١٣) الحجم الذرية كدالة للعدد الذرى Z .
(ويلاحظ أن النهاية العظمى في منحنى احتمال التوزيع لا تحدث فقط عن قيمة l أدنى
كلما ازدادت Z ، ولكنها تزداد أيضا في كونها حادة (sharp) . وينتج عن شحنة نووية
أعلى ، قوى تجاذب أكبر بين النواة ، والالكترتون ، ساحبة الالكترتون نحو مواقع أكثر قربا نحو
الداخل . ويمكن أيضا تفسير حالات مماثلة بالنسبة لإلكترونات في أوربيتالات أخرى . ففي

ذرة ذات قيمة Z اكبر (وبالتالى Z' أكبر) ، سوف يتم تسكين الالكترون الموجود فى أوربيتال معين ، إلى موضع اقرب من النواة .

ويمكننا على هذا الأساس تفسير مخطط الحجم الذرية النسبية ، الموضح بالشكل (١٣) . إذا يعزى الترتيب $Li < Na < K < Rb < Cs$ ، الى حقيقة أنه فى كل حالة لاحقة ، يكون الالكترون الاكثر بعدا موجودا فى أوربيتال s له قيمة n أكبر ، ويتوقع بالنسبة لإلكترون له قيمة n أكبر ، أن يكون أكثر بعدا عن النواة مالم تزداد الشحنة النووية لدرجة تكفى بحيث ينتج عنها التأثير المضاد . وبالرغم من أن الصوديوم له قيمة $Z = 11$ ، والليثيوم $Z = 3$ فقط ، الا أن قيمة الحجم الذرى النسبى ،

سوف تقل لدرجة يمكن إدراكها ، بالنسبة لالكترون $3s$ (حتى تقريبا $Z' = 22$) نتيجة لتأثير حجب الالكترونات فى الأوربيتالات الأدنى .

وعند الانتقال من $Z=3$ إلى $Z=4$ (Be) ، ينقص نصف القطر . إذ أنه فى حين يضاف الكترون الثانى الى أوربيتال $2s$ فإن الشحنة النووية تزداد بمقدار الوحدة . وبصرف النظر عن الشحنة النووية المضافة ، فإن دالة التوزيع النصف قطرية سوف تبقى هى نفسها . ونتيجة للشحنة النووية المضافة ، سوف يحدث سحب لكل من الالكترونين فى أوربيتال $2s$ فى البريليوم الى مسافة أكثر قربا من النواة ، مما ينتج عنه نصف قطر ذرى أصغر . وبالرغم من أن وجود الكترون $2s$ آخر ، ينتج عنه مقدار أكبر من الحجب ، بالنسبة لالكترون $2s$ فى البريليوم ، بالمقارنة



شكل (١٤) دالة التوزيع النصف قطرية لأوربيتال

$1s$ ، بالنسبة لبعض العناصر .

الليثيوم ، فإن هذه الزيادة فى المقدار σ ، ليست كبيرة لدرجة تكفى للتغلب على الزيادة فى Z .

كما أن هناك مناقشات مماثلة ، لتفسير علاقات حتمية أخرى لأمثلة فى الجدول النورى

وهناك بعض التعليقات على طاقات التآين النسبية الأولى الموضحة بالشكل (١٣) الباب (١٥) . فعند الانتقال من $H_2 (1s^1)$ الى الهيليوم $1s^2$ يحدث تضاعف للشحنة النووية على ذرة الهيليوم بالمقارنة بالهيدروجين . إلا أنه فى نفس الوقت يحدث تنافر متبادل بين الالكترونين فى غلاف $1s$ فى الهيليوم . وبالرغم من ذلك فإن هذا التنافر لا يتوازن مع الزيادة الكبيرة فى قوة الجذب الناتجة عن النواة . وبذلك تكون طاقة التآين الأولى للهيليوم أكبر بكثير جدا منها بالنسبة لذرة الهيدروجين .

وفى حالة العنصر التالى ، وهو الليثيوم $1s^2 2s^1$ يقضى الكترونا $1s$ وقتا أطول إلى حد كبير ، فى موقع أكثر قريبا من النواة بالمقارنة بالكترون $2s$. وفى الحقيقة يكون الكترون $2s$ محجوبا بفعالية عن التأثير الكامل للنواة ، وذلك بسبب وجود الكترونى $1s$ ، وهذا يفسر النقص المفاجيء فى طاقة التآين الأولى ، عند الانتقال من الهيليوم الى الليثيوم . ويمكن تفسير الزيادة فى طاقة التآين الأولى عند الانتقال من الليثيوم إلى البريليوم عن طريق الزيادة فى الشحنة النووية بمقدار $+1$. ويكون ذلك أكثر مما يلزم لكى يوازن التنافر الذى يحدث نتيجة لوجود الكترونين فى غلاف $2s$ فى ذرة البريليوم .

والمعنصر التالى ، وهو البورون $(1s^2 2s^2 2p^1)$ ، قيمة طاقة تآين أولى أقل منها للبريليوم $(1s^2 2s^2)$. وعند هذه النقطة يكون مستوى $2p$ مشغولا بالكترون واحد . وكما رأينا من قبل ، يكون لإلكترون $2s$ ، احتمال أكبر لأن يكون أقرب جدا من النواة ، بالمقارنة بالكترون $2p$. وبذلك ، فإن الكترون $2p$ ، سوف لا يواجه مثل هذا التجاذب الكبير بواسطة النواة ، مثلما يواجه الكترون $2p$. ونتيجة لذلك فإنه يتآين بسهولة أكبر .

وبالنسبة للعنصرين التالين : الكربون $(1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1)$ ، والنيتروجين $(1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$ تحدث زيادة مطردة فى قيمة طاقة التآين الأولى . وفى كل مرة يدخل الالكترون (أو الالكترونات) المضافة فى غلاف $2p$ ، ولكن تبقى الالكترونات المضافة غير متزاوجة (unpaired) ، وبالتالي تقلل تنافر إلكترون - الكترون . وتحقق الشحنة النووية المتزايدة ، زيادة مطردة فى قيمة جهد التآين الأول .

وفى حالة العنصر التالى ، وهو الاكسجين $(1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1)$ سوف يكون الالكترون المضاف ، مجبرا على أن يتزاوج . وفى هذه الحالة ، يجب أن يفوق تنافر الكترون

- الكترون ، الزيادة فى التجاذب الناتج عن النواة ، حيث أننا نجد أن طاقة التاين الأول للاكسجين أدنى منها بالنسبة للنيتروجين .

ثم تزداد قيمة جهد التاين الأول بالنسبة لذرة الفلور ، وتصبح نهاية عظمى بالنسبة للنيون . وفى كل حالة يتزاوج الالكترون (أو الالكترونات) المضاف فى غلاف 2p . والمحتمل هنا أن يكون تزايد الجذب الناتج عن النواة ، أكثر أهمية ، بالمقارنة بتنافر الكترون - الكترون .

مثال ، (٩) من المعلوم أن جهد (أو طاقة) التاين الأول لذرة ، أو لأيون هو أدنى كمية من الطاقة التى تلزم لابعاد الكترون واحد تماما عن الحالة المستقرة ، فى الأوربييتال الموجود فى أعلى مستوى للطاقة .

وبالنسبة للهيليوم ، فإن ذلك يعنى الكترون 1s ، وللبورون - الكترون 2s ، وللكلور - الكترون 3p..... الخ . وهذه القيم عباره عن قياس تجريبي لطاقة الكترون وذلك الجو الذرى المعين . برر الترتيب النسبى لقيم طاقة التاين الأول الموضحة بالشكل (١٣ الباب ١٥) (ج) جهد التاين هو عبارة عن الفرق فى الطاقة ، عند إزاحة الكترون من ذرة . والفرق بين الحالة النهائية (التى يكون فيها الالكترون مفصولا تماما عن الذرة ، وليس متصلا بالنواة) ، والحالة الابتدائية التى يكون فيها الالكترون مرتبطا عن طريق التجاذب بالنواة ، يتحدد من العلاقة

$$\begin{aligned} E_{ip} &= E_{final} - E_{initial} \quad (\text{جهد التاين}) \\ &= 0.0 - \left[-(2 \mu \pi^2 Z'^2 e^4 / h^2) \frac{1}{n^2} \right] \\ &= (2 \mu \pi^2 Z'^2 e^4 / h^2) \frac{1}{n^2} \end{aligned}$$

ومن الواضح حينئذ أن الاختلاف فى قيم التاين بين الذرات المختلفة ، يعزى أساسا الى فروق فى قيم Z' وفى عدد الكم n . وكأمثلة لتوضيح كيف يمكن تبرير الترتيب النسبى ، سوف نقارن ما يلى :

١ - النيون ، والارجون .. ٢ - النيون ، والصوديوم . ٣ - الصوديوم ، والمغنيسيوم .

١ - بالرغم من أن الشحنة النووية للارجون اكبر منها بالنسبة للنيون ، فإن جزء كبيراً من الفرق بينهما سوف يلغى بتأثير الحجب ، الناتج عن الكترونى $3s$ ، والكترونات $3p$ الخمس الأخرى . ونتيجة لذلك ، فإن تأثير Z' بالنسبة لإلكترون $3p$ الذى يزاح عند تأين الارجون ، لا يكون أكبر بكثير ، بالمقارنة بقيمة Z' بالنسبة لإلكترون $2p$ ، الذى يزاح من النيون . وحيث أن $n = 3$ فى الأرجون ، $n = 2$ فى النيون ، فإن Z'/n تكون فعلاً أقل بالنسبة للارجون ، عنها بالنسبة للنيون ، مما ينتج عنه جهد تأين أعلى فى النيون

٢ = الالكترون الذى سوف يزاح عند التأين الأول للصوديوم هو الكترون $3s$. وهذا الالكترون محجوب عن النواة بواسطة الكترونات $1s$ ، $2s$ ، $2p$ الاكثر قرباً من النواة . أما فى النيون فإن الكترون $2p$ الذى تحدث له إزاحة ، يكون محجوباً بواسطة الكترونات $1s$ ، $2s$ ، $2p$. ولكن يكون الكترونات $2s$ ، والكترونات $2p$ الأخرى تقريباً عند نفس المسافة من النواة . وبذلك ، فإن الكترون $3s$ فى الصوديوم ، يكون محجوباً بفعالية أكثر ، بالمقارنة بالكترون $2p$ فى النيون . وبالرغم من أن Z للصوديوم ، أكبر بوحدة واحدة من Z للنيون ، إلا أن Z' بالنسبة لالكترون $3s$ فى الصوديوم ، أقل فى الواقع من Z' بالنسبة لإلكترون $2p$ فى النيون . وبالإضافة الى الحقيقة بأن n بالنسبة للالكترون المزاح من الصوديوم ، أكبر منها بالنسبة للالكترون المزاح من النيون ، فإن ذلك سوف ينتج عنه قيمة Z'/n أعلى للنيون ، وقيمة جهد تأين أعلى .

٣ - الالكترون الذى يزاح من كل من الصوديوم ، والماغنيسيوم هو الكترون $2s$. وبالإضافة الى الإلكترونات التى تحجب الكترون $3s$ فى الصوديوم ، فإن إلكترون الكترون الماغنيسيوم يكون محجوباً بواسطة الكترون $3s$ آخر . ولكن ذلك الحجب الإضافى بتأثير الكترون عند نفس المسافة من النواة (وفى نفس الغلاف) لا يكون كبيراً بدرجة تكفى للتوازن مع قيمة Z الأكبر للماغنيسيوم . ونتيجة لذلك ، يكون Z'/n وبالتالى جهد التأين ، أكبر فى حالة الماغنيسيوم .

ناتنا ، التركيب الجزيئى Molecular Structure

لقد وصلنا الآن الى مرحلة أكثر أهمية ، تتعلق بتفهم أفضل بالنسبة لمعرفة ما هى الجزيئات ، وكيف تتفاعل . والمفهوم عن الجزيئ أنه عبارة عن تجمع ثابت من ذرات لها ترتيب محدد فى الفراغ بالنسبة لبعضها البعض ، وذلك فى حالة الجزيئات الثابتة التى لها

أطوال روابط ثابتة عند قيم اتزانها . (وفى الحقيقة ، يكون الجزيء بعيدا عن الحالة الثابتة ، إذ أنه يتحرك خلال الفراغ حركة انتقالية فى الوعاء الحاوى . كما أنه يغير من اتجاهه النسبى فى الفراغ ، نتيجة للدوران . كما يفتج عن الاهتزاز الجزيئى ، تذبذب فى اطوال الروابط ، وكذلك الزوايا بين الروابط حول مواقع الاتزان . وحيث أن كلا من هذه الظواهر يعتمد على مواقع ، وحركة النويات ، التى تبنى الجزيئات ، وأن معاملة ميكانيكية كمية لأماكن النويات ، وحركتها تهىء تفهما أعمق بالنسبة لسلوك الجزيئات ، إلا أننا لن نتطرق الى هذا الجزء فى دراستنا الحالية) .

والرابطة الجزيئية الكيميائية ، عبارة عن تجمع من القوى التى تمسك ذرتين فى اماكن متجاورة ثابتة داخل الجزيء . وتتضمن التفاعلات الكيميائية ، تكوين روابط ، وكسرها . وتعتمد القدرة على تفاعل كيميائى (reactivity) على قوى الروابط ، وترتيبها فى الفراغ . وفى الحقيقة ، فإن هذه الروابط هى أقصى ما يعيننا فى الدراسة العملية للكيمياء .

ويجب بالنسبة لنظرية مفيدة الى حد كبير أن نفسر لماذا تتكون الروابط ، ولماذا يكون بعضها أقوى ، وبعضها أكثر قدرة على التفاعل بالنسبة لأخرى ، ولماذا يكون ترتيبا معيناً فى الفراغ هو الأكثر ثباتا .

وحاليا ، وجد الكيميائيون أنه من الملائم مناقشة الترابط تحت عناوين خمسة رئيسية هى الترابط الأيونى الناتج عن تجاذب كهروستاتيكي بين الأيونات ، والترابط الفلزى ، والترابط التساهمى الذى يحدث فيه تقاسم للإلكترونات فى الرابطة الجزيئية العامة ، والترابط الهيدروجينى ، وترابط فان درفال .

ومن الجدير بالذكر أنه لا يوجد ذلك المركب الأيونى التام ، أو المركب التساهمى التام . فإينما نقول إن مركبا ما أيونى ، أو آخر تساهمى ، فإن ذلك يعنى ضمنا أن الصفة الغالبة هى ذلك الترابط من النوع المذكور ، وإننا نعترف بأن المركب الأيونى ، قد يكون له خاصية تساهميه يمكن إدراكها ، وإن المركب التساهمى قد يمتلك خاصية أيونية يمكن إدراكها .

الرابطة الأيونية (الكهروتكافؤية) Ionic (Electrovalent) bond

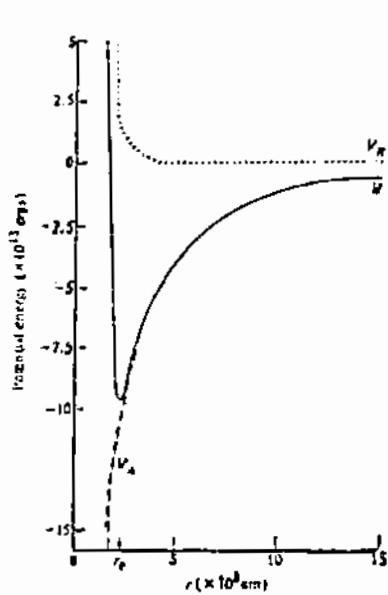
تتكون المركبات الكهروتكافؤية بين الفلزات الأكثر قابلية للتفاعل مثل فلزات المجموعتين 1A ، 2A ، فى الجدول الدورى ، واللافلزات الأكثر قابلية للتفاعل مثل عناصر المجموعتين

6B , 7B ، وفيما يلي بعض الأدلة القوية الى حد كبير ، التي تؤيد فكرة وجود أيونات موجبة، وأخرى سالبة في تلك المركبات :

أ - إن خرائط الكثافة الالكترونية للمركبات الأيونية ، التي تم تحديدها بتحليل أطياف أشعتها السينية ، أوضحت وجود مناطق معزولة من الشحنة ، مصاحبة لكل أيون . وإن ذلك يضاد بوضوح خريطة الكثافة الالكترونية بالنسبة للرابطة التساهمية .

ب - المركبات الأيونية المنصهرة ، توصل التيار الكهربى وتتضمن تلك الملاحظة أن تلك المركبات مشيدة من جسيمات مشحونة (تعرف بالأيونات) .

ج - أوضحت تحاليل اشعة x لكلوريد البوتاسيوم (وهو مركب أيونى نموذجى) أن كل نوع له نفس العدد من الالكترونات المصاحبه له . ومن المقترح حينئذ أن ذرة البوتاسيوم (19 electrons) ، قد أعطت الكترونا الى ذرة الكلور (17 electrons) ، لتكوين نوعين متماثلين الكترونيا (18 electrons) K^+ ، Cl^- .



شكل (١٥) طاقة الوضع كدالة للمسافة الفاصلة بين أيونى Cl^- ، Na^+

د - يعطى أيون معين تفاعلات كيميائية مميزة له ، لا تعتمد على الأيون الأخر ، المرتبط به في مركب أيونى . فمثلا يتفاعل أيون الكلوريد فى محلول مائى ، مع محلول مائى لنترات الفضة ، ليكون راسبا ايضا من كلوريد الفضة . ولا يكون ذلك صحيحا بالنسبة للمركبات التي يرتبط فيها الكلور برابطة تساهمية . وكما أوجزنا من قبل فإنه من الصعب أن نحدد فاصلا واضحا بين المركبات الأيونية ، والمركبات التساهمية . إذ أنه بين النهايتين بالنسبة لجزئىء كلوريد الهيدروجين التساهمى ، وكلوريد الصوديوم الذى تسود فيه الخاصية الأيونية ، توجد سلسله عريضه لروابط مختلفة القطبية ، فخرطة الكثافة الالكترونية لكلوريد الليثيوم مثلا ، توضع ، درجة من الترابط التساهمى . ولذلك ، فإنه فى تعاملنا مع

الترباط الأيوني ، يجب الحرص والتأكد من أن أى افتراض نقتضيه يكون له ما يبرره .
 فأى أيون يشتمل على n الكترون أكثر من عدد البروتونات ، تكون شحنته $(-ne)$ ،
 حيث e - شحنة الالكترن . وأى أيون يشتمل على n الكترون ، أقل من عدد البروتونات ،
 تكون شحنته $(+ne)$. وعندما يتقارب أيونان مختلفا الشحنة ، سوف تكون هناك قوى
 تجاذب تسحبهما الى مسافة أقرب من بعضهما .

وطاقة وضع التجاذب بين الايونيين ، كدالة للمسافة بين النواتين هي $V_A = -nme^2/r$.
 وعند مسافات فاصلة بينهما أكبر ، تكون V_A أساسيا مساوية للصفر . وكلما اقترب الايونات
 (كلما نقصت r) ، سوف تصبح V_A متزايدة السالبة . وبذلك ، فإن الطاقة الاكتر سالبية
 ترادف تريبا للأيونات اكثر ثباتا . ولكى يمكن انقاص طاقتهما الى أدنى قيمة ، فإنه من
 المتوقع أن يتحرك الأيونان نحو بعضهما البعض حتى $r = 0$ ، ولكن لا يحدث ذلك فعلا .
 فكلما أصبح الأيونان اكثر اقترابا ، تبدأ الكترونات أحد الأيونين فى التنافر مع الكترونات
 الأيون الآخر . كما تتنافر أيضا نويتا الأيونين مع بعضهما البعض . ويوجد حينئذ حد لطاقة
 وضع التنافر . وقد لاحظ بورن ، وماير ، أن هذا التنافر أسى الشكل ،
 $V_R = be^{-r/c}$ - حيث b ، c - ثابتان ، يتحددان عمليا لكل رابطة أيونية ، وبذلك ، فإن دالة
 طاقة الوضع الكلية هي

$$V = V_A + V_R = - nme^2/r + be^{-r/c}$$

وكلما نقصت r ، سوف تنقص V_A ، ولكن تزداد V_R .

ويوضح الشكل (١٥) مخططا للنتيجة المحصلة لحالة نموذجية $(Na^+ Cl^-)$. ويلاحظ
 أن حد التنافر يصبح مهما فقط عند قيمة r منخفضة ، حيث أن التنافر يتغلب بسرعة على
 حد التجاذب . وعند مسافة الاتزان r_e يكون لطاقة الوضع أدنى قيمة . ويصبح ثبات الجزيء
 الأيوني أعلى ما يمكن عند هذه المسافة الفاصلة بين النويتين .

وبينما تفسر هذه المناقشة لحالة أيونية تامة ، تكوين رابطة جزيئية ثابتة ، إلا أن لها
 ارتداد رئيسى إلى الوراء ، من حيث تأين الذرات المتضمنة فى تكوين الرابطة . فقبل أن
 يمكن لذرتين متعادلتين أن تكونا رابطة أيونية ، لابد لأحدهما أن تعطى الكترونا ، أو اكثر
 الى الأخرى .

فبالنسبة لمادة متبلرة مثل $NaCl$ يعتبر وصف الرابطة الأيونية أساسا لصورة عن
 الرابطة ، ملائمة للغاية . فللصوديوم جهد تأين منخفض ، وقابلية منخفضه للالكترن

(low electron affinity) (وهى قيمة تحدد مقدار قابلية ذره متعادلة لكى تجذب الكترونا زائدا ، وتبقى عليه) . ومن ناحية اخرى فإن للكلور جهد تأين عالى ، وقابلية عالية للالكترون . ونتيجة لذلك فإن الصوديوم يعطى بسهولة الكترونا إلى الكلور . ويحتفظ الايونان الناتجان بخاصيتهما الأيونية فى حدوث تقارب مطبق ، تتجاذب فيه الشحنتان المتضادتان ، وتتكون الروابط الأيونية .

وبالنسبة لرابطة جزيئية بين ذرتين لهما قيمتا جهدى تأين ، وقابليتان متساويتان تقريبا للإلكترون ، يكون النموذج الأيونى غير ملائم . إذ يجب أن تكون الذرتان غير متماثلتين الى حد يمكن ادراكه ، إذا كان على إحدهما ، أن تأخذ تماما الكترونا من الأخرى . قد تبين أنه حتى بالنسبة لروابط بين ذرات متشابهه مثلما فى H_2 ، Cl_2 ، لا بد أن يوجد نوع من الخاصية الأيونية . ولكن كلما كانت قيم جهد التلويْن أكثر إختلافا ، وكذلك قيم القابلية للإلكترون ، كلما كانت طبيعة الرابطة الناتجة أيونية . وعند أبعد حد ، قد تكون الرابطة فى الواقع أيونية كلية ، كما فى حالة كلوريد الصوديوم المتبلر . والمبدأ المفيد فى التعامل مع الخاصية الأيونية للرابطة ، وتطبيقها هى السالبية الكهربية electronegativity (X) للذرة المتضمنة . وهى تعتبر مقياسا نسبيا لقابلية ذرة ، لكى تجذب ، الكترونات وتقبضها . وقد توصل ميليكان الى قيم لهذا الحد باستخدام الصيغة $X = (I + A) / 5.6$ ، حيث I - جهد التأين ، A - القابلية للإلكترون .

مثال (٩٠) إذا كانت قيم السالبية الكهربية للذرات

Na = 0.9 , H = 2.2 , C = 2.5 , S = 2.5 , Br = 2.8, Cl = 3.0 , N = 3.0 , O = 3.5 , F = 4.0

رتب الروابط التالية فى ترتيب متزايد للخاصية الأيونية :

Na-Br , Na-Cl , Na-F , N-H , O-H , S-H , C-Cl , C-H , C-C

(ج) بحساب مقدار الفرق فى السالبية الكهربية لكل رابطة ، نجد أن الترتيب هو كما يلى :

C-C (0.0) < C-H = S-H (0.3) < C-Cl (0.5) < N-H (0.8) < O-H (1.3) < Na-Br (1.9) < Na-Cl (2.1) < Na-F (3.1)

وتدل قيم طاقة التأين المقيسة على السهولة التى تفقد بها ذرة ما الكترونا لتكون أيونا موجبا . وبالنسبة للغزات القلوية تقل طاقة التأين الأولى بزيادة الوزن الذرى . ويعزى هذا النقص الى تجمع زيادة حجم الذرة ، بالاضافة الى الحجب ، حيث يزداد كلاهما بزيادة العدد الذرى .

وتتزايد صعوبة إزاحة الكترون من ذرة لعنصر على طول الدورة من اليسار الى اليمين ، وما عدا بعض التقلبات البسيطة ، والتي يمكن شرحها بطريقة مماثلة بالنسبة للدورة القصيرة الأولى (الليثيوم إلى النيون) والتي نوقشت من قبل ، فإن الاتجاه العام هو أن طاقة التأين الأولى تزداد . إذ أن الشحنة النووية الزائدة التي يواجهها كل الكترون مضاف تالى (فى نفس غلاف التكافؤ) ، إنما تربط الالكترن بإحكام أكثر ، مما تجعل إزاحة الإلكترن ، أكثر صعوبة بالمقارنة بالحالة التى تسبقه .

ويجمع هذه الاتجاهات الرأسية ، والأفقية بالنسبة لطاقتا التأين ، نجد أن العناصر الموجودة على اليسار وفى قاع الجدول الدورى هى الاعظم قابلية لأن تكون موجبة الشحنة ، أى أكثر ميلا لتكوين كاتيونات .

وتكون إزاحة الالكترن الثانى أكثر صعوبة بالنسبة لعناصر المجموعة 2A ، بالمقارنة بإزاحة الإلكترن الأول ، حيث أن الالكترن الثانى سوف يسحب من أيون موجب الشحنة . وإن هذا البذل الكبير للطاقة ، سوف يمكن تبريره فقط إذا كان الترابط اللاحق لتكوين مركب أيونى ، مصحوبا بإطلاق كمية كبيرة من الطاقة .

ويطلب إزاحه ثلاثة الكترونات ، بذل كمية كبيرة من الطاقة ، خصوصا وأن الأيونات ثلاثية التكافؤ نادرة نسبيا ، فأيون Al^{3+} موجود فى الفلوريد $Al^{3+}(F^-)_3$ ، وفى الاكسيد $(O^{2-})_2(Al^{3+})_3$ ، ولكن ليس فى الكلوريد Al_2Cl_6 والذى يعتبر تساهميا . وقد تبدى الفلزات اعداد تاكسد عالية ، ولكنها لا تكون مثل الشحنة الموجودة على الأيون . ففى الأوكسو أنيونات مثل MnO_4^- ، يكون عدد تاكسد المنجنيز +7 .

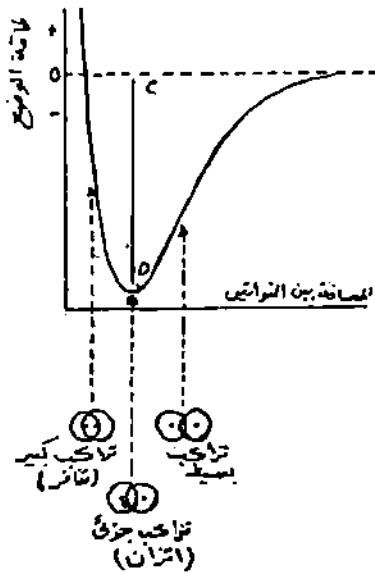
ونتيجة لازاحة الالكترن (أو الالكترونات) الأكثر بعدا ، فإن نصف القطر الأيونى يكون أصغر من نصف القطر الذرى . وعادة ما تصحب عملية استقبال الكترون بواسطة ذرة لها ميل للشحنة السالبة ، انطلاق طاقة ، بعكس تأين ذرة . فتعرف العملية $X_{(g)} + e^- \rightarrow X_{(g)}^-$ بالقابلية الأولى للعنصر نحو الالكترن . وتزداد سالبية قيمة القابلية الأولى للعناصر ، عند التحرك من اليسار الى يمين الجدول الدورى . وبأخذ الحجم النسبية للذرات التى يجرى مقارنتها بعين الاعتبار نجد أن عناصر الدورة من B إلى F تكون أقل طردا للحرارة ، بالمقارنة بالعناصر من Al إلى Cl ، عند استقبالها للالكترن الأول . وتكون القابلية الثانية للالكترن بالنسبة للعملية $X^{2-}(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$ ، دائما موجبة ، حيث أن الكترن سوف يضاف الى أيون سالب .

وإن دخول الكترون إضافي ، سوف ينتج عنه تنافر الكترون - الكترون ، وبالتالي تعدد السحب الالكترونية ، لذلك فإن نصف قطر الانيون يكون أكبر منه للذرة المرادفة .

الرابطة التساهمية Covalent bond

هي تلك التي تنتج عن المشاركة الالكترونية بين ذرتين (تساهمية متمركزة) ، أو أكثر (غير متمركزة) . وتوجد بعض المواد التساهمية مثل Cl_2 ، O_2 ، N_2 ، HCl . . . الخ على هيئة جزيئات منفصلة ، بينها قوى تجاذب بسيطة ، ويمكن تفسير وجود كثير منها في الحالة الغازية أو السائلة ، أو الصلبة سهلة الانصهار ، وهناك أمثلة لجزيئات عملاقة (giant , or macromolecules) مثل المناس ، وثاني أكسيد السيليكون ، التي تمتد فيها الروابط التساهمية ، في كل مكان من التركيب الكلي ، وهي مركبات صلبة ذات نقاط انصهار ، وجليان عالية .

ويعبر عادة عن التركيب الجزيئي باستخدام خطوط لويس ، والصيغ التركيبية باستخدام نقط ، أو علامة x التي تمثل الالكترونات في أغلفة التكافؤ للذرات المتضمنة . وهي طريقه مفيدة بالنسبة لعدّ الالكترونات . ولكن يجب الا يعتبر ذلك بأنه يمكن بهذه الطريقة تحديد مواقع



الالكترونات في الجزيء . فتدلنا معرفة تركيب لويس بالنسبة للجزيء عن ثباته ، ومرتبة الرابطة ، وطاقت الروابط ، وأطوالها ، بينما تدلنا طريقة غلاف التكافؤ - تنافر زوج (VSEPR) على معرفة الشكل الهندسي للجزيء ، والصورة المعقولة الى حد كبير بالنسبة للإلكترون هي تلك التي تعتبر أنه عبارة عن سحابة سالبة منتشرة . ويمكن حينئذ تصور المشاركة في الالكترونات على أنها أندماج للسحابات الالكترونية ، التي ينتج عنها بناء الكثافة الالكترونية بين الذرات المرتبطة ، والأخذ في الاعتبار الاشكال الفعلية ، وطاقت اوربيتالات التكافؤ . وتعرف تلك الطريقة الأكثر تقدماً للتحليل ، بنظرية الأوربيتال الجزيئي (Molecular orbital theory) .

شكل (١٦) تراكب أوربيتالي 1s للوصول إلى نظام ثابت .

وعند تعاملنا مع النموذج الأيونى لم يكن هناك حاجة لاستعمال ميكانيكا الكم . وفيما يلى مناقشة نظرية يمكن تطبيقها بصفة عامة بالنسبة للروابط الكيميائية .

وسوف نبدأ كالعادة ، بأبسط حالة وهى جزيء الهيدروجين H_2 ، الذى يتكون من بروتونين ، والكترونين ويمكن التعبير عنه بالصيغة H_2 ، أو $H\overset{+}{O}H$ ، أو $H-H$ وتتطلب العملية التالية $H_2(g) \rightarrow 2 H(g)$ امداد النظام بكمية قدرها 436 kJ mol^{-1} من الطاقة ، مما يدل على الثبات الملاحظ للجزيء بالنسبة للذرات المكونة له .

ويمكن تلخيص كيف تتكون الرابطة $H-H$ بواسطة مخطط لطاقة الوضع ، الذى يوضح كيف تتغير طاقة النظام ، كلما أصبحت الذرتان اكثر اقترابا من بعضهما البعض (الشكل 16) . وقد أوضحت القياسات أنه عند مسافة بين الذرتين قدرها 0.074 nm ، والتى تساوى طول الرابطة (والذى تم تحديده عمليا) يوجد جهد على هيئة بئر (potential well) يقيس عمقه CD طاقة الرابطة فى الجزيء ، أو الطاقة اللازمة لنزع الذرتين تماما بعيدا عن بعضهما البعض .

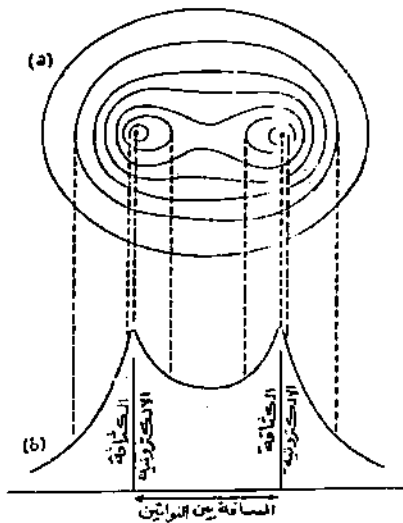
Bonding in the H_2 molecule .

الترايبط فى جزيء H_2

عندما تكون ذرتا الهيدروجين بعيدتين عن بعضهما البعض ، سوف لا يكون هناك تأثير من احدهما على الأخرى ، ولكن يكون كل الكترون متأثرا بالنواة الخاصة به فقط . ولكن عندما تقتربان من بعضهما البعض ، سوف يبدأ حدوث تأثير بينهما ، حيث يكون كل الكترون تحت تأثير نواتى الهيدروجين . إذ تتنافر النواتان اللتان تحملان نفس الشحنة الموجبة ، مع بعضهما البعض . كما أن السحابتين الالكترونيتين ، تتنافران . ولكن من الواضح أن كل الكترون مصاحب لنواة الهيدروجين سوف يشترك فى تكوين رابطة كيميائية ، وعند هذه الظروف سوف يتراكب الأوربيتالان الذريان المنفصلان تراكبا جزئيا . وأن السحابة الالكترونية المكونة من الالكترونين سوف تحيط بكل من النواتين . ولكن الأكثر أهمية فى الأمر هو التجاذب بين نواة فى إحدى الذرتين ، والسحابة الالكترونية للذرة الأخرى . وكلما اقتربت الذرتان سوف تسحب السحابتان الالكترونيتان الى المنطقة بين النواتين . وحينئذ يصبح التجمع من النواتين ، والالكترونين أكثر ثباتا (له طاقة أدنى) بالمقارنة بالنواتين المعزولتين ، ولكل منهما الكترونها الخاص بها . وكلما أصبحت النويتان أكثر قربا ، كلما حدث جذب للكثافة الالكترونية بينهما ، وكلما أصبح النظام أكثر ثباتا (والذى يمكن

حينئذ أن يطلق عليه اسم جزيء). ولكن هناك حد بالنسبة لهذه العملية. فإذا أصبحت النواتان أكثر قربا، سوف يبدأ التنافر بينهما في أن يكون هو السائد. وبعد هذا الحد يصبح التنافر النووي أكبر من تجاذب نواة - سحابة الكترونية، ويوضح الشكل (١٦) مخطط طاقة وضع جزيء H_2 كدالة للمسافة بين ذرتي H. وهناك مسافة اتزان بينية تتزن عندها قوتا التجاذب، والتنافر. فإذا سحبت الذرتان بعيدا عن بعضهما، تقوم قوى التجاذب بضمهما نحو بعضهما مرة ثانية. وإذا دفعتا للاقتراب من بعضهما، فإن قوى التنافر سوف تبعدهما إلى الخلف. وتعمل الذرتان حينئذ، كما لو كانتا مربوطتين معا، بواسطة زنبرك. وتعرف مسافة الاتزان تلك، بطول الرابطة (bond length).

والمطلوب هو بناء نظام جزيئي يشتمل على الكترونين، وبرتونين، بحيث يكون أكثر ثباتا من حيث الطاقة بالمقارنة بالذرتين المنفصلتين (تتكون كل منهما من بروتون، والكترون). والمشكلة هي تقرير أحد الترتيبات الأكثر ثباتا، تكون فيه الشحنة الموجبة ملاصقة للسالبة ولكن لا تكون قريبه جدا من الموجبة. وبالمثل فإننا نريد أن تكون الشحنة السالبة بعيدة عن السالبة. والحل الوسط الذي يمكن التوصل إليه، هو عن طريق حدوث تراكب (overlap) جزيئي من أوربيتالي $1s$ (السحابتان الالكترونيتان) لذرتي



شكل (١٧) (a) الكثافة الالكترونية في جزيء الهيدروجين.
(b) مخطط توزيع الكثافة الالكترونية في جزيء الهيدروجين.

الهيدروجين، بحيث لا يكون التراكب كافيا لاحداث تنافر قوى بين الشحنات المتماثلة. ويؤدي تراكب الأوربيتالات الذرية إلى تكوين الأوربيتالات الجزيئية، ولم يعد الالكترونان اللذان يشغلانه محصورين إلى النويتين الأصليتين.

ومثل الأوربيتال الذري، فإن الأوربيتال الجزيئي، يمكن وصفه فقط بلفة احتمال إيجاد الالكترون في منطقة معينة من الفراغ.

ويمكن توضيح ذلك بخريطة الكثافة الالكترونية،

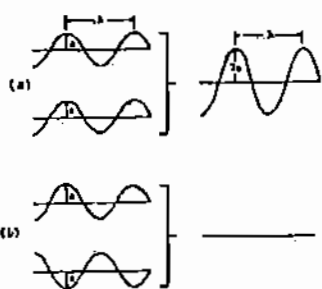
التي يكون فيها موضعا الكثافتين الالكترونييتين المتساويتين، متصلتين بواسطة محيطات (contours).

ويوضح الشكل (١٧) خارطة لجزئىء الهيدروجين ، وهى نتيجة لحسابات خاصة بتقنية الميكانيكا الموجية . ويتضح فيها تركيز الشحنة السالبة بين النواتين . ويؤدى ذلك عمل غراء يحفظ الذرتين معا فى الجزئىء . ويكون للالكترونين اللذان يشغلان اوربيتالا جزئيا ، دورانان مغزليان متضادان ، مثل ما يقوم به أى الكترونين ، فى نفس الاوربيتال الذرى (مبدأ الاستثناء لباولى) . وان التجاذب الذى يجعل الجزئىء ثابتاء هو تجاذب النويات مع الكثافة الالكترونية المركزة بينهما . ويمكننا أن نتصور بأن هذا التركيز هو عبارته عن تركيز أوربيتالى 1s للذرتين . فاذا عبرنا عن الدالة الموجية الذرية بالرمز ψ_{1s} ، فإن الكثافة الموجية للذرة ، يمثلها ψ_{1s}^2 . ويمكننا حينئذ بناء الاوربيتال الجزئى (MO) بجمع الدالتين الموجيتين للذرتين ψ_{1sA} ، ψ_{1sB} لنحصل على الدالة الموجية الجزئية $(\psi_{1sA} + \psi_{1sB})$. وان مربع الدالة الموجية الجزئية $[\psi_{1sA} + \psi_{1sB}]^2$ سوف يعطى احتمال الكثافة الالكترونية فى مثل هذه الحالة الجزئية . وان مثل هذا الضم للأوربيتالات الذرية ، يهيمء الركيظه البنائيه للكثافة الالكترونية ، والتى سوف نستخدمها فى تفسير الروابط . وكما ذكر من قبل ، فإنه فى جزئىء الهيدروجين ، يكون هذا الاوربيتال ممثلنا بالكترونين لهما دورانان مغزليان متضادان (أى متزاوجان paired) ، وتتكون حينئذ رابطة تساهمية وحيدة ، ويعرف مثل هذا النوع من الاوربيتال الجزئى ، بالأوربيتال الرابط (bonding orbital) .

وهناك أكثر من طريقة واحدة لضم دالتين موجيتين لذرتين ψ_{1sA} ، ψ_{1sB} . والسؤال المطروح الآن ، ماذا يحدث إذا طرحنا من بعضهما البعض بدلا من اضافتهما . أو بعبارة اخرى ماذا يحدث إذا ضمت الدالتان الموجيتان عن طريق تقابل فيه الشحنات المتضادة عند الضم أو عندما تكونان خارج عن الطور (out of phase) .

وتعتبر طريقة الروابط الجزئية ، أنه اقتراب تبادلى يكون فيه الجزئىء ككل مصاحبا لأوربيتال ، ثم تدخل الالكترونات فى تلك الاوربيتالات الجزئية طبقا لترتيب أوف باو الملائم . وفى ترادف مع الإشارة الى الاوربيتالات الذرية بالحروف s ، p ، فإنه يخصص للأوربيتالات الجزئية الحروف اللاتينية σ (سجما) ، π (باى) ... الخ .

ومثل موجات الضوء فإن الموجات الالكترونية يمكنها أن تتحد بطريقة بنائية (constructive) ، عندما تكونان فى نفس الطور (in phase) ، أو بطريقة تحطيمه (destructive) عندما لا تكونان فى نفس الطور (out of phase) . فعندما تتحد



شكل (١٨) (a) تقوية موجات في الطور .
 (b) الغاء موجات متقابلة ليست في الطور
 بالنسبة لبعضها البعض .

موجتان لهما نفس الطول (λ) ، والسعة (a)،
 وكانتا في الطور ، فإنهما سوف تقوى
 أحدهما الأخرى (الشكل ١٨ - a) بحيث
 يبقى الطول الموجي للموجة الناتجة كما هو ،
 ولكن تصبح سعة الموجة الناتجة هي
 $(a + a = 2a)$. أما عندما تكونان خارج
 الطور تماما ، فإنهما سوف تلغيان بعضهما
 البعض (شكل ١٨ - b) حيث تصبح سعة
 الموجة الناتجة $(a + (-a) = 0)$.

والاتحادات الأخرى ممكنة أيضا ، بمعنى أنه ليس من الضروري أن تكون الموجتان في
 الطور تماما ، أو خارج الطور تماما . ولكن النقطة الهامة هي أن الموجتين الأوربيتاليتين
 الجزيئيتين ، تنتجان عن طريق اتحاد موجات أوربيتالية ذرية عن طريق الجمع (additive) ،
 أو بالطرح (subtractive) . ويقال حينئذ أن الأوربيتالات الجزيئية قد نتجت بطريقه ضم
 خطى للأوربيتالات الذرية (linear combination of atomic orbitals , LCAO)
 والمعادلتان المكتتان للأوربيتالين الجزيئيين هما: (i) $\Psi_{\text{bonding}} = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$ ،

$$\Psi_{\text{antibonding}} = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s} \quad (\text{ii})$$

حيث يميز الحرفان A , B بين ذرتي الهيدروجين . وأبسط مثال للترابط الجزيئي هو أيون
 جزيء الهيدروجين (H_2^+) ، الذي يتكون من بروتونين (2 H nuclei) ، والكترون واحد .
 ويعتبر دوره في تطوير نظرية الأوربيتالات الجزيئية ، مشابهة لنور ذرة الهيدروجين (أبسط
 الذرات) في استنباط نظرية الأوربيتالات الذرية . فإذا وضعت نواتان للهيدروجين A , B ،
 على مسافة بين نووية ملائمة بالنسبة للحالة (H_2^+) ، فإنه يمكن إستنباط النوال الموجية
 (Ψ) التي تنتمي إلى الأوربيتالات الجزيئية بالنسبة للحالة H_2^+ . وذلك بضم الدالة الموجية
 للإلكترون Ψ_A في أوربيتال 1s المتمركز حول النواة A ، ودالة موجية معاكسة Ψ_B بالنسبة
 للإلكترون في أوربيتال 1s المتمركز حول النواة B ، وبذلك يكون $\Psi = c \Psi_A + d \Psi_B$ ، حيث
 c , d معاملا التوازن (weighting factors) وهما يدلان على نسبة كل أوربيتال ذري في
 الضم المعين .

وحيث أننا نتعامل مع أوربيتالين ذريين ، فإنه يجب إستنباط معادلتين لأوربيتالين

جزيئيين . وبالنسبة لنواتي الهيدروجين المتماثلتين في H_2^+ ، فإن الكثافة الالكترونية حول النواة A ، يجب أن تكون ماثلة لتلك حول النواة B . ونتيجة لذلك ، يجب أن تكون للمقدار c نفس القيمة المطلقة مثل d ، ولكن في أحد المعادلتين تكون $c = d$ ، وفي الأخرى $c = -d$. ويمكن تصور دالة الأوربيتال الجزيئي الأول (i) ، أنها ناتجة عن ضم قيم موجتين في الطور (in phase) وأن دالة الأوربيتال الجزيئي الرابط الناتج عن ضم أوربيتالين ذريين منفصلين ، ينتج عنه زيادة في الكثافة الالكترونية بين النواتين ، ويطلق عليه أوربيتال (σ^+) أى أن $\psi_{\sigma^+} = \psi_A + \psi_B$ (أستبدلت ψ_{A1s} ، ψ_{B1s} بالرمزين ψ_A ، ψ_B . للسهولة كما أن دالة الأوربيتال الجزيئي الثانيه (ii) (الناتجة عن الطرح) تنتج عن ضم موجتين ليستا في الطور (out - of phase) وتعرف بدالة الأوربيتال الجزيئي ضد الربط ويرمز له بالرمز ψ_{σ^-} . ومن الضروري عند هذه النقطة أن توضح الاشارتين الموجبه والسالبه المستعملين في توضيح أشكال الأوربيتالات الجزيئية (الشكل ١٩) . إذ أن حل معادلة شرودنجر يعطى تعبيراً بالنسبة لدالة الموجة $1s$ والتي تكون موجبة في أى مكان . وبذلك يكتب الأوربيتال الجزيئي الرابط ، ويلحق به إشارة موجبة . وحيث أن الأوربيتال الجزيئي ينتج من طرح أوربيتالين ذريين ، فإنه من الملائم توضيحه بإشاره سالبه . ولكن يجب أن يكون مفهوماً أن هاتين الإشارتين الموجبة ، والسالبه تعنيان فقط إشارة للدالة الموجية ، وليس لهما أى علاقة بالشحنة .

ومثلما هو الحال بالنسبة للأوربيتال الذرى ، فإن ψ (أو ψ_{1s}) ليس لها معنى فيزيائى ولكن ψ^2 ، أو $(\psi_{1s})^2$ عند أى نقطة معطاه فى الفراغ تساوى إحتمال إيجاد الالكترون عند تلك النقطة . وبذلك ، فإن ψ^2 ، تصف الكثافة الالكترونية للأوربيتال الجزيئى .

$$\psi_{\sigma^+}^2 = (\psi_A + \psi_B)^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B$$

$$\psi_{\sigma^-}^2 = (\psi_A - \psi_B)^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A\psi_B$$

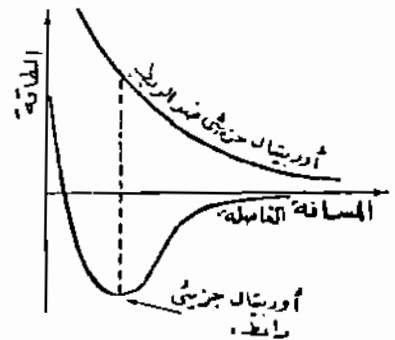
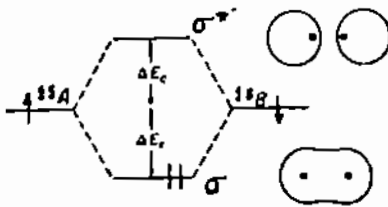
وفى كل من هاتين المعادلتين ، يمكن أن يعتقد بأن المجموع $(\psi_A^2 + \psi_B^2)$ (أو $(\psi_{1sA}^2 + \psi_{1sB}^2)$) إتساقاً مع ما سبق الإشارة اليه [يمثل توزيع الكترون واحد حول النواتين الغير مرتبطين معا (على مسافة لانهائيه من بعضهما) . وحيث أن الحد $2\psi_A\psi_B$ يشتمل على كل من ψ_A ، ψ_B ، فإن قيمته يمكن تقديرها (إدراكها) فقط ،

عندما تكون قيمتا كل من ψ_A ، ψ_B ممكنتى الادراك (أو التقدير) ، وتلك هى الحالة فقط فى المنطقة بين النواتين . أما عند نقطة أبعد من تلك المنطقة ، فإن أيا من ψ_A أو ψ_B تكون مهمة ، وبالتالي يكون حاصل الضرب $\psi_A \psi_B$ مهملًا .

وفى المعادلة التى تتعلق بالأوربيتال الجزيئى الأول ، يضاف الحد $2 \psi_A \psi_B$ إلى $(\psi_A^2 + \psi_B^2)$ ، والذى يعنى حينئذ أن الكثافة الإلكترونية تكون معززة فى المنطقة بين النواتين . ويؤدى التجاذب بين النواتين بالنسبة لهذه الشحنة المعززة والموجودة بينهما إلى تماسك محتويات H_2^+ معا . ويعرف هذا الأوربيتال ، بأوربيتال سجما الرابط (σ)

sigma bonding orbital

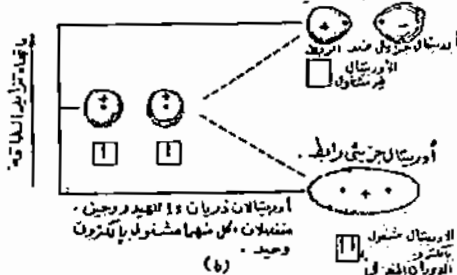
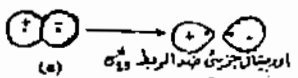
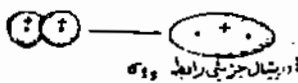
وبالنسبة لمعادلة الأوربيتال الجزيئى الثانى ، يطرح الحد $2 \psi_A \psi_B$ من المقدار $(\psi_A^2 + \psi_B^2)$ ، مما يدل على أن الكثافة الالكترونية بين النواتين ، قد أستنزفت . وفى هذه الحالة ، سوف تتنافر النواتان مع بعضهما البعض ، إذ أن الكثافة المنخفضة للشحنة ، فى المنطقة بين النواتين ، تسهم بقليل فى إبطال ذلك التنافر . وتؤدى النتيجة المحصلة إلى حدوث تمزيق للجزيء . ويعرف هذا الأوربيتال ، بأوربيتال σ^* ، المضاد للربط (σ^* antibonding orbital) ، وإن دالة الموجة $(\psi_A - \psi_B)$ تغير أشارتها فى نصف المسافة من أحد النواتين ، بحيث تهبط قيمة مربعها إلى الصفر عند المستوى العقدي (nodal plane) العمودى على المسافة بين النواتين . ويكون معظم الكثافة الالكترونية متركزة خارج النواتين ، مما يؤدى الى سحب النواتين بعيداً عن بعضهما . ويوضح الشكل (١٩) طاقتى وضع أوربيتالى الربط وضد الربط ، فى حالة ضد الربط . كلما أصبحت النواتان أكثر قريبا من بعضهما ، كلما إزدادت قوة سحبهما للخلف بواسطة السحابتين الإلكترونية ، وكلما كانت طاقة الجزيء أعلى . وعند كل نقطة تكون طاقة الجزيء أعلى منها بالنسبة للذرتين المعزولتين . وقد خططت طاقتا الأوربيتالين الجزيئيين عند مسافة الربط المتزنة الموضحة بالشكل (٢٠) ، وقورنت بطاقتى الإلكترونين فى أوربيتالى 1s للذرتين المعزولتين .



شكل (٢٠) طاقة أوربيتال الربط σ_{AB} أقل من طاقة الأوربيتال الذري بقدر ΔE_c طاقة الأوربيتال ضد الربط σ_{AB}^* أعلى من طاقة الأوربيتال الذري بمقدار ΔE_a طاقة تكوين الرابطة = ΔE_c

شكل (١٩) تهبط طاقة الجزيء في وجود الكترونات في أوربيتال الربط إلى نهاية صغرى عند مسافة الربط الأوربيتالية. وتكون طاقة الجزيء في وجود الكترونات في الأوربيتال ضد الربط، دائما أعلى من طاقة أي من الذرتين المنفصلتين تماما. وتزداد باضطراد كلما قربت الذرتان من بعضهما.

ففي H_2^+ ، يوجد الكترون الوحيد في أوربيتال σ_{1s} ، وفي جزيء H_2 يوجد الكترونان في الأوربيتال σ_{1s} ، أما الأوربيتال σ_{1s}^* فإنه يكون غير مشغول في كل منهما.



وإن نصف الفرق بين عدد الكترونات الرابطة، وعدد الكترونات ضد الربط، يعطى عدد الكترونات في الجزيء، أو مرتبة الرابطة (bond order). فعدد الروابط في أيون H_2^+ يساوي $1/2 (1 - 0) = 1/2$ bond. وعدد الروابط في جزيء H_2 يساوي $1/2 (2 - 0) = 1$ bond. ويوضح الشكل (٢١) اتحاد أوربيتالي $1s$ الذريين للهيدروجين لتكوين أوربيتال جزيئي رابط، وآخر ضد الربط (a)

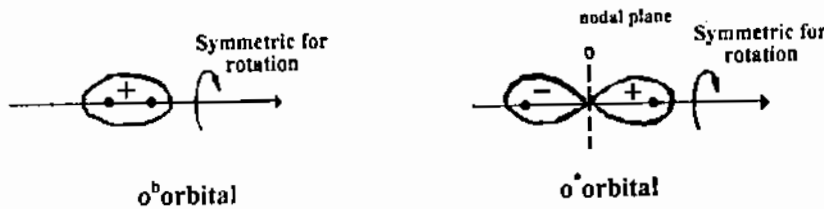
شكل (٢١) (a) اتحاد أوربيتالي $1s$ الذريين في الهيدروجين ليعطيان أوربيتالاً جزيئياً رابطاً، وضد الربط. (b) الفرق في الطاقة بين الأوربيتالين الجزيئيين، الرابط وضد الربط.

كما يوضح الشكل (٢١ - b) الفرق في الطاقة بين الأوربيتالين الجزيئيين الرابط، وضد الربط.

ويمكن تلخيص ما سبق فيما يلي : الأوربيتال الجزيئي عبارة عن دالة موجية لإلكترون في جزيء ، وهو في العادة نتج عن عملية جمع أو طرح الأوربيتالات الذرية التي مركزها الذرات ، معا في الجزيء . وغالبا ما تتراكب أوربيتالات الذرات المختلفه (orbital overlap) خصوصا في المنطقة بين النويات . وبالنسبة للأوربيتال الرابط ، تكون الدالة الموجية ، هي التي تنتج عن الجمع في منطقة التراكب . ونتيجة لذلك ، تصبح الكثافة الالكترونية ، مركزة بين النواتين . ويتميز الأوربيتال الرابط بطاقة أدنى ، بالمقارنة بالأوربيتالات الذرية للمكونات . وتمر طاقة الإلكترون في الأوربيتال الرابط خلال نهاية صغرى ، كلما قلت المسافة الفاصلة بين النويات . ويؤدي وضع الإلكترون في الأوربيتال الجزيئي الرابط إلى تعزيز قوة الرابطة ، وثبات الجزيء .

ودالة الموجة للأوربيتال ضد الربط ، هي الناتجة عن الطرح في منطقة التراكب . ومثل هذا الأوربيتال ، لا يركز الكثافة الالكترونية بين النواتين . وبدلا من ذلك ، فإنه يدفع الكثافة الالكترونية خارج تلك المنطقة . وللأوربيتال ضد الربط مستوى عقده (nodal plane) ، أو مستوى تكون عنده دالة الموجة الجزيئية (والكثافة الالكترونية) مساويتين للصفر . ويقع هذا المستوى بين النواتين ، ويكون عموديا على المحور بين النواتين . وتكون طاقة الإلكترون في الأوربيتال ضد الربط أكبر منها بالنسبة للإلكترون في أي من الأوربيتالين الذريين المكونين . وهذه الطاقة ، لا تمر بنهاية صغرى ، ولكنها تزداد بصفة متواصلة ، كلما نقصت المسافة الفاصلة . ويؤدي وضع الكترون في الأوربيتال ضد الربط ، إلى نقص قوة الرابطة ، وتقليل ثبات الجزيء .

وإن الدوال الموجية التي تكون متماثلة ، تعرف بأوربيتالات سنجما . ويوضح الشكل (٢٢) دوران أوربيتال σ ، σ^*



شكل (٢٢) دوران متمائل لأوربيتال σ ، σ^*

وإن النظرية الأوربيتالية بالنسبة للترابط التساهمي ، تأخذ في اعتبارها الطرق التي تتأثر بها الإلكترونات نتيجة لوجود نواتين أو أكثر . وإن الإلكترونات الخاصة بالذرات

المرتبطة ، سوف تشغل أوربيتالات جزيئية . والنقطة الأساسية بالنسبة للنظرية الأوربيتالية الجزيئية ، هي أن عدد الأوربيتالات الجزيئية الممكنة ، سوف يساوى عدد الأوربيتالات الذرية . وحيث أنه طبقاً لمبدأ الإستثناء لياولى يسمح بوضع الكترونين متضادين الدوران المغزلى فى الأوربيتال الجزيئى ، فإن جزئى الهيدروجين يحتوى كلا الالكترونين فى أوربيتال جزئى رابط ، ويقال حينئذ أنه تكونت رابطة كيميائية ، نظراً لأن الأوربيتال الجزئى الرابط المشغول بالكترونين أصبح أدنى فى الطاقة ، بالمقارنة بذرتى الهيدروجين التى تحوى كل منهما فى الحالة المنفصلة الكترون وحيد فى أوربيتالها الذرى .

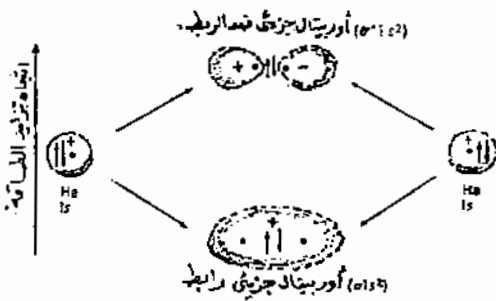
وقبل الإنتقال الى مناقشة تطبيق النظرية الأوربيتالية الجزيئية على الذرات الأكثر تعقيداً ، فإنه من الضرورى الإشارة إلى بعض الشروط التى يجب أن تقابلنا عند ضم الأوربيتالات الذرية .

- (i) يجب أن تتراكب الأوربيتالات الذرية إلى مدى يمكن تقديره ، والا سوف لا يحدث بناء لشحنة بين النويات ، وبالتالي ، لا يمكن تكوين رابطة كيميائية .
 - (ii) فى منطقة التراكب ، يجب أن تكون الدوال الموجية للأوربيتالات الذرية المنفصلة ، لها نفس الإشارة ، والا سوف لا يمكن بناء شحنة بين النويات .
 - (iii) يجب أن تكون طاقات الأوربيتالات الذرية المنفصلة لها قيم ، يمكن المقارنة بينها .
- جزئى الهيليوم - وجزئى الهيليوم المتأين .**

تشتمل ذرة الهيليوم على الكترونين يشغلان الأوربيتال الذرى $1s$ معطية الترتيب الالكترونى $1s^2$. وإذا ضم هذان الأوربيتالان الذريان ، فإنهما سوف يعطيان أوربيتالاً جزيئياً واحداً رابطاً ، وآخر ضد الربط . وحيث أن عدد الالكترونات المتضمنة هو 4 ، فإن كلا من هذين الأوربيتالين سوف يكون مشغولاً بالكترونين . ولكن سوف يحدث للأوربيتال الجزيئى الرابط ذى الطاقة الأدنى ، الغاء بفعالية ، بواسطة الأوربيتال الجزيئى ضد الربط ذى الطاقة الأعلى ، ولا تنهياً حينئذ رابطة

شكل (٢٣) الطاقة الأعلى للأوربيتال الجزيئى ضد الربط تلى الطاقة الأدنى للأوربيتال الجزيئى الرابط . ولا يتكون جزئى He_2 .

كيميائية ، وبالتالي فإنه لا يمكن تكوين جزئى الهيليوم (He_2) (شكل ٢٣) .



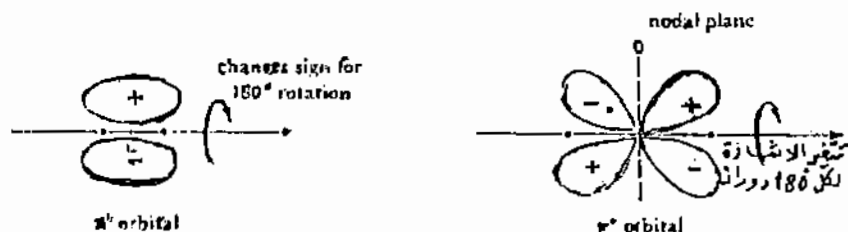
ويمكن الحصول على جزيء He_2^+ المتأين ، بتعريض غاز الهيليوم عند ضغط منخفض إلى شحنة عالية الطاقة . ويحتوى He_2^+ على ثلاثة الكترونات ، اثنتان فى الأوربيتال الجزيئى الرابط ، وواحد فى الأوربيتال ضد الربط . وحينئذ سوف يوجد ربط كلى وبالتالي يمكن أن يوجد النوع He_2^+ .

ويعتبر ذلك المثال الأول الذى نواجهه بالنسبة لنوع تساهمى يحتوى على الكترون غير متزاوج (unpaired electron) . وقد تم تفسير وجوده بواسطة النظرية الأوربيتالية الجزيئية . والتي توضح أن التزاوج الإلكتروني ، لا يمتلك مثل هذا الدور المهيمن فى تكوين الرابطة مثلما اقترح من قبل .

الأوربيتالات الجزيئية الناتجة من تراكب الأوربيتالات الذرية P.

يجب أن نتذكر بأن الدالة الموجية الكاملة بالنسبة لالكترون ، تتكون من جزء نصف قطرى ، وجزء زاوى . وبالنسبة للأوربيتال الذرى $2p$ ، تكون الدالة الموجية النصف قطرية ، موجبة فى كل مكان . ولكن الدالة الموجية الزاوية تكون إما موجبة أو سالبة ، وبالتالي فإن الإشارة الموجبة سوف تكون ملتصقة بالفلقة العليا فى الشكل (١٠ الباب ١٦) عند قيم θ من 0 إلى 90° ، ومن 270° إلى 360° . وإن الأشاره السالبة سوف تكون لاحقة بالفلقة السفلى (عند قيم θ من 90° إلى 270°) . وما يتضمنه ذلك هو أن الأوربيتالات الذرية من النوع p ، ويمكنها أن تتراكب بطريقتين متميزتين .

والدوال الموجية التى تتغير إشارتها لكل 180° دوران حول المحور بين المستويات ، تعرف بالأوربيتالات π (شكل ٢٤) ويمكن لكل من روابط σ ، وروابط π أن تكون رابطة ، أو ضد الربط .

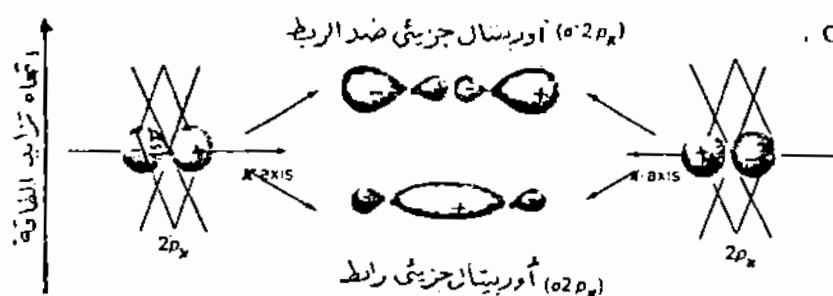


شكل (٢٤) تتغير إشارة أوربيتالات π الرابطة ، وضد الربط لكل دوران قدره 180°

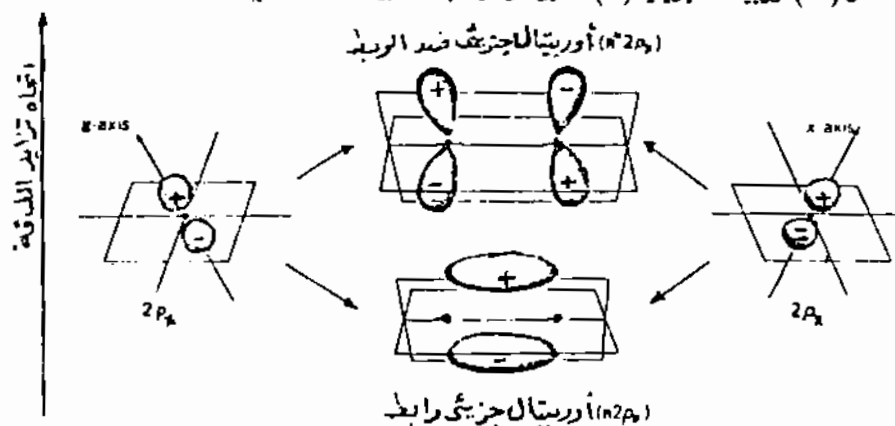
وبذلك ، فإنه يمكن للأوربيتالين $2p_x$ أن يتراكبا على طول المحور x . ويؤدى جمع دالتيهما الموجيتين ، أو الطرح بينهما إلى حدوث ترابط أو عدم ترابط للأوربيتالات

الجزئية (شكل ٢٥) . ويمكن أيضا للأوربيتالين الذريين $2p_x$ ، أن يتراكبا جانبيا . [laterally] ويتكون أيضا أوربيتالان جزئيان (أحدهما رابط ، والآخر ضد الربط) . ويتضح ذلك في الشكل (٢٦) . وفي رابطة σ تكون الكثافة الالكترونية على طول محور الرابطة ، بينما في الرابطة π ، تكون الكثافة الالكترونية جنبا إلى جنب (alongside) مع محور الرابطة .

وبصفة عامة فإن طاقة الأوربيتال الجزيئي $\sigma 2p_x$ ، الأقل فعالية من حيث التراكب ، تكون أدنى من تلك الخاصة بالأوربيتال الجزيئي $\pi 2p_x$. وبالمثل تكون طاقة الأوربيتال الجزيئي $\pi^* 2p_x$ ، أدنى من تلك الخاصة بالأوربيتال الجزيئي $\sigma^* 2p_x$.



شكل (٢٥) أوربيتالات جزئية (σ) تتكون من تراكب الأوربيتالات الذرية $2p_x$ على طول محور x -

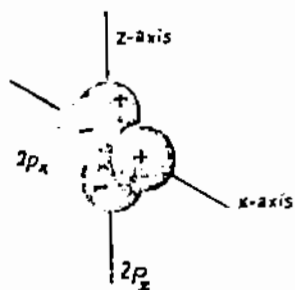


شكل (٢٦) أوربيتالات جزئية (π) تتكون عند التراكب الجانبي للأوربيتالات الذرية $2p_x$ ،

وتزداد الطاقة طبقا للترتيب التالي : $\sigma 2p_x < \pi 2p_x < \pi^* 2p_x < \sigma^* 2p_x$

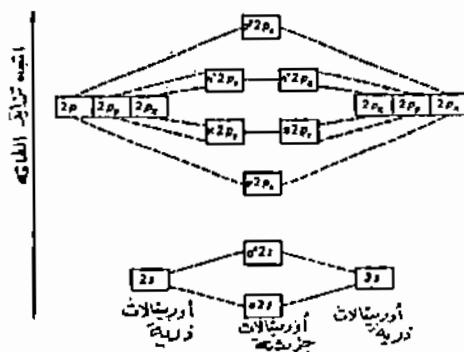
ويمكن التحقق من أن بعض حالات الضم عن طريق تراكب الأوربيتالات الذرية ، غير مسموح بها ، نظرا لأن اشارات النوال الموجية في منطقة التراكب تكون غير ملائمة . فمثلا

لا يمكن للأوربيتال الذري $2p_x$ ، أن ينضم مع الأوربيتال الذري $2p_z$ وذلك نظرا لأن الدوال الموجية لا يكون لها نفس الإشارة في منطقة التراكب ، وان الجزء السالب يلغى الجزء الموجب.



وبعد أن ناقشنا حتى الآن تكوين الأوربيتالات الجزيئية نتيجة لتراكب الأوربيتالات الذرية $2p$ ، فإنه يتبقى لنا فقط أن نرى كيف تتراكب الأوربيتالات الذرية $2s$. وهذا النوع من التراكب ، يماثل التراكب الذي يحدث بين الأوربيتالين $1s$. وحينئذ يتكون أوربيتال جزيئي رابط σ_{2s} ، وآخر ضد الربط σ^*_{2s} . ويوضح الشكل (٢٨) تتابع

الطاقة بالنسبة لتلك الأوربيتالات الجزيئية (٢٧) لا يمكن للأوربيتالين الذريين $2p_x$ ، $2p_z$ في جزء ثنائي الذرة المتماثلتين . أن يتراكبا لتكوين أوربيتال جزيئي .



شكل (٢٨) تتابع الطاقة بالنسبة للأوربيتالات الجزيئية

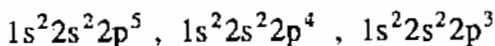
(اتخذ اتجاه الرابطة على أنه على طول المحور - x)

وفي بعض الحالات ، يحدث تغير متبادل بين المستويات σ_{2p_z} ، π_{2p_y} ،

كما يحدث تغير متبادل بين الأوربيتالات π_{2p_z} / π_{2p_y} .

جزيئات النيتروجين ، الأكسجين ، والفلور .

الترتيب الإلكتروني لذرات النيتروجين والأكسجين ، والفلور هو على الترتيب كما يلي :



ولنعبر ذرتين نيتروجين تقتربان من بعضهما البعض ، وفى آخر الأمر ، تتكون رابطة كيميائية ، ويأتى (14) الكترون تحت تأثير كل من النواتين . منها (4) إلكترونات 1s تشغل أوربيتالا جزئيا رابطا ، وآخر ضد الربط ، أى أنه سوف لا تنتج رابطة كمحصلة . ويعتبر ذلك مبررا بالنسبة لإهمال الغلاف الاكثر قربا من النواة (الداخلى جدا) عند مناقشة تكوين الرابطة . وسوف يوجد حينئذ (10) الكترونات لكى يمكن تسكينها فى الأوربيتالات الجزئية المتعددة . وان الكترونات 2s الأربع مثل الكترونات 1s الأربع ، سوف تشغل أوربيتالا جزئيا رابطا (σ_{2s}) الرابط ، والأوربيتال (σ^*_{2s}) الجزئى ضد الربط . ومرة ثانية لا تنتج محصلة ربط . ويبقى الآن (6) الكترونات أوربيتالية ذرية وهى اثنتان $2p_x$ ، واثنتان $2p_y$ ، واثنتان $2p_z$. وحيث أن الرابطة تتكون على طول المحور - x ، فإن الأوربيتالين الذريين $2p_x$ ، يتراكبان على طول هذا المحور ، ويتكون أوربيتال جزئى رابط σ_{2p_x} ، مشغول بالالكترونين كليهما . والأوربيتالان الذريان المنفصلان $2p_y$ ، $2p_z$ لا يمكنهما أن يتراكبا على طول محوريهما ، ولكن يمكنهما التراكب جانبيا ليعطيان على الترتيب الأوربيتالين الجزئيين π_{2p_y} ، π_{2p_z} على الترتيب ، وكلاهما مشغول . وبذلك ، فإن جزء النيتروجين يحتوى رابطة σ واحدة ، واثنتين π . والأوربيتالان ضد الربط الناتجان من الأوربيتالين الذريين $2p$ يبقيان غير مشغولين ، والمحصلة هى رابطة ثلاثية ، يعبر عنها أحيانا كما يلى $N \equiv N$. ويحتوى جزء الاكسجين الكترونين زيادة عن جزء النيتروجين ، وهذان سوف يشغلان الأوربيتال الجزئى ذى الطاقة الأعلى التالية مباشرة . وفى الحقيقه يوجد اثنان من مثل هذه الأوربيتالات لهما نفس الطاقة ، ويكونان ضد الربط ($\pi^*_{2p_y}$ ، $\pi^*_{2p_z}$ انظر الشكل السابق) . وكل من هذين الأوربيتالين الجزئيين ، يكون مشغولا بأوربيتال واحد (قاعدة هوند) . وحيث أن الأوربيتال الأعلى مستوى من هذين الأوربيتالين الجزئيين يكون ضد الربط ، فإنه سوف يلقى بفعاليه واحدا من أوربيتالى π_{2p} الجزئيين ، والأدنى مستوى (والذى يكون مشغولا بالكترونين) ، وبذلك يمكن اعتبار جزء الاكسجين أنه مزدوج الرابطة . أى أن الجزء يشتمل على ما يلى:

π_{2p_z}	π_{2p_y}	σ_{2p}	σ_{2s}	σ_{1s}	الأوربيتال الرابط .
2	2	2	2	2	عدد الالكترونات .
$\pi^*_{2p_z}$	$\pi^*_{2p_y}$	σ^*_{2p}	σ^*_{2s}	σ^*_{1s}	الأوربيتال ضد الربط
1	1	-	.2	- 2	عدد الالكترونات .

وبذلك ، فإن النظرية الأوربيتالية الجزيئية ، حتى في أبسط صورة لها ، التي وردت في هذا الباب ، تكون قادرة على أن تفسر وجود أنواع غير عادية مثل He_2^+ ، ووجود دوران مغزلي الكتروني غير متزاوج في جزيء الأكسجين . وكانت مثل هذه الحقائق قد تركت نون الاجابة عليها بواسطة النظريات الأقدم عن الترابط ، والتي كان ينظر فيها للتزاوج الالكتروني على أنه الصورة (أو الفكرة) المركزية . وبالنسبة للنظرية الأوربيتالية الجزيئية ، لا يعتبر وجود الكترون غير متزاوج في أوربيتال جزيئي ، أمرا غير عادي ، وأنه ينظر الى التزاوج الالكتروني ببساطة على أنه وسيلة لإتمام ملء أوربيتال جزيئي معين .

الجزيئات التي تتكون من ذرتين مختلفتي النواتين

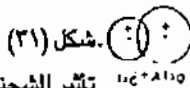
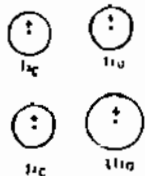
Heteronuclear diatomic molecules

بعكس حالة ذرتين متماثلتين ، فإن الأوربيتالات الذرية التي تكون اتحادا خطيا لرابطة بين نواتين غير متماثلتين ، لا يكون لها عادة نفس الطاقة مثل تلك الناتجة عن ذرتين متماثلتين . ويعتبر أول اكسيد الكربون مثالا لذلك . فنتيجة للشحنة النووية الأكبر بالنسبة

Carbon atomic orbitals	Oxygen atomic orbitals	Oxygen atomic orbitals
$\frac{1}{2} 2s$	$\frac{1}{2} 2s$	$\frac{1}{2} 2s$
$\frac{1}{2} 2p_x$	$\frac{1}{2} 2p_x$	$\frac{1}{2} 2p_x$
$\frac{1}{2} 2p_y$	$\frac{1}{2} 2p_y$	$\frac{1}{2} 2p_y$
$\frac{1}{2} 2p_z$	$\frac{1}{2} 2p_z$	$\frac{1}{2} 2p_z$
$\frac{1}{2} 3s$	$\frac{1}{2} 3s$	$\frac{1}{2} 3s$
$\frac{1}{2} 3p_x$	$\frac{1}{2} 3p_x$	$\frac{1}{2} 3p_x$
$\frac{1}{2} 3p_y$	$\frac{1}{2} 3p_y$	$\frac{1}{2} 3p_y$
$\frac{1}{2} 3p_z$	$\frac{1}{2} 3p_z$	$\frac{1}{2} 3p_z$
$\frac{1}{2} 3d_{xy}$	$\frac{1}{2} 3d_{xy}$	$\frac{1}{2} 3d_{xy}$
$\frac{1}{2} 3d_{yz}$	$\frac{1}{2} 3d_{yz}$	$\frac{1}{2} 3d_{yz}$
$\frac{1}{2} 3d_{zx}$	$\frac{1}{2} 3d_{zx}$	$\frac{1}{2} 3d_{zx}$
$\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2}$
$\frac{1}{2} 3d_{z^2}$	$\frac{1}{2} 3d_{z^2}$	$\frac{1}{2} 3d_{z^2}$

للأكسجين ، فإن أوربيتالات الأكسجين الذرية ، تكون لها مستوى طاقة أدنى من مثيلاتها بالنسبة لأوربيتالات ذرة الكربون (شكل ٣٠) . ونتيجة لذلك ، فإن مساهمة إحدى الذرتين في أوربيتال (واختصار تلك العملية هو LCAO - MO's) ، سوف تختلف عن مساهمة الأخرى . ولأسباب

شكل (٣٠) مخطط تكوين الأوربيتالات الجزيئية في CO.



لاداعي لذكراها فإن مساهمة الأكسجين في الأوربيتال الجزيئي ، سوف تكون أكبر . ويصبح للدالة الموجية ψ_{CO} ، قيمة أكبر ، قرب الأكسجين عنها بالقرب من الكربون . ونعود $\lambda > 1$ ثانية إلى أن مربع هذه لدالة ، الذي يعطى احتمال إيجاد الالكترون ، يعني أن احتمال إيجاد الالكترونات في هذا الأوربيتال الجزيئي

يكون أكثر قربا إلى نواة الاكسجين عنها قرب نواة الكربون . ويقال للأوربيتال أنه مستقطب (polarized) ، أى يكون مركز الشحنة السالبة أقرب إلى الاكسجين ، حيث أن احتمال وجود الالكترونات سالبة الشحنة يكون أقرب بالنسبة للاكسجين . ويكون مركز الشحنة الموجبة أكثر قربا من ذرة الكربون (شكل ٢١)

وبالنسبة لأوربيتالات CO الجزيئية ضد الربط ، فإن كلامنا من القطبية ، ومحصلة الربط الناتجتين من σ_{1s} ، σ_{2s} سوف يلغيان ، وذلك لأن كلامنا من σ_{1s}^* ، σ_{2s}^* مشغول بزواج من الالكترونات . وبالرغم من ذلك ، فإنه نظرا لأن σ_{2p} ، وكلامنا أوربيتال π_{2p} مشغول تماما ، وأن الأوربيتالات ضد الربط المرادقة (الثلاث) خالية ، فإن CO يكون له رابطة ثلاثية ، ويكون قطبيا . وتكون جميع الروابط الثلاث قطبية ، حيث تكون ذرة فيها الاكسجين أكثر سالبية ، ويعبر عن جزيء CO بالصيغة التالية $C \equiv O^+$.

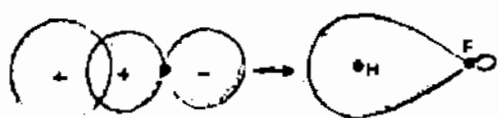
وكما كان الفرق في الطاقة بين أوربيتال التكافؤ أكبر (الأوربيتالان الذريان الذان يسهمان في ربط الجزيء) ، كلما أصبحت الرابطة الناتجة أكثر قطبية . وبعبارة أخرى ، فإنه كلما ازداد الاختلاف في السالبية الكهربية بالنسبة لرابطة ، كلما ازدادت قطبية الرابطة الناتجة . وبالنسبة لجزيء متماثل الذرتين ، يكون عزم مزدوج القطب μ (مقياس عملي للتطبيق) (dipole moment) مساويا للصفر .

وفي حالة أكسيد النيتريك (NO) الذى يشتمل على ذرتين مختلفتين نجد أيضا أن طاقتي أوربيتاليتي الذرتين المتحدتين (النيتروجين ، والاكسجين) مختلفتان . ومرتبة الرابطة = 2.5 ، وطاقة الرابطة 670 kJ mol^{-1} . وتحتوى رابطة الأوربيتال الجزيئى على الكترون غير متزاوج ، وطول الرابطة 0.115 nm ، وتشتمل الرابطة الجزيئية على ما يلى :

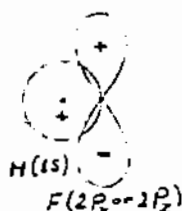
$\pi 2 p_z$	$\pi 2 p_y$	$\sigma 2p$	$\sigma 2s$	الأوربيتال الرابط .
2	2	2	2	عدد الالكترونات .
$\pi^* 2p_z$ (or)	$\pi^* 2p_y$	$\sigma^* 2p$	$\sigma^* 2s$	الأوربيتال ضد الربط .
1	-	-	2	عدد الالكترونات .

ويعتبر جزيء فلوريد الهيدروجين مثالا لاتحاد نوعين مختلفين لهما أوربيتالان ذريان يختلفان في الطاقة .

ويمكن لذرة الهيدروجين أن تسهم بالكترون واحد فقط وهو الموجود فى الأوربيتال 1s ، بينما يمكن للكلور نظريا أن تقدم (7) الكترونات . ولكن الأوربيتالات 2p الذرية هي فقط

شكل (٣٢) الترابط بين أوربيتالي $H(1s)$ ، $F(2p_z)$

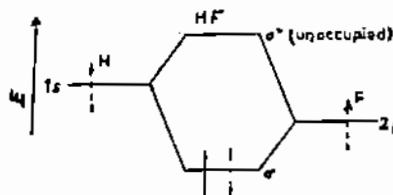
أوربيتالات $2p$ ، في ذرة الفلور أدنى من طاقة الأوربيتال $1s$ في ذرة الهيدروجين .

شكل (٣٣) صفر تراكب بين $H(1s)$ ، وأى من

$F(2p_x)$ أو $F(2p_y)$

التي تمتلك طاقة يمكن مقارنتها بطاقة الأوربيتال $1s$ في ذرة الهيدروجين (شكل ١٢ في الباب ١٦ والذي يوضح الطاقات النسبية لبعض الأوربيتالات الذرية ، كدالة للعدد الذري) . وفي الحقيقة تكون طاقة الأوربيتال $1s$ في ذرة الهيدروجين . وحيث أنه من التعريف يكون المحور X هو محور الرابطة، فإن الضم يحدث بين $1s$ و H أو $F(2p_x)$. ويتضح ذلك في الشكل (٣٢) . ويلاحظ أن أى اتحاد بين $H(1s)$ ، وأى من $F(2p_y)$ أو $F(2p_z)$ ، يكون خارج القاعدة ، نظراً لأن التراكب بين الفلقتين الموجبتين لأوربيتالي $2p$ هذين ، سوف يلغى بواسطة الفلقتين السالبتين

للأوربيتالين كما هو واضح بالشكل (٣٣) . وفي هذا المثال يكون الأوربيتال الجزيئي الرابط مشغولاً بالكترونين ، تاركا الأوربيتال الجزيئي ضد الربط ، فارغاً . وحيث أن الأوربيتال الجزيئي الرابط يكون أقرب من حيث الطاقة لتلك الخاصة بالأوربيتال الذري للفلور ، فإنه سوف يمثل ذلك الأوربيتال مفضلاً عن ذلك الخاص بالهيدروجين (شكل ٣٤) .



شكل (٣٤) مخطط الأوربيتال HF الجزيئي

ويكون الترابط في هاليدات الهيدروجين الأخرى مماثلاً لفلوريد الهيدروجين . ففي كلوريد الهيدروجين يحدث التراكب بين $H(1s)$ ، $Cl(3p_x)$ ويتضح ذلك أيضاً من الشكل (١٢ الباب ١٦)

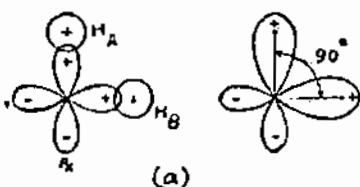
وسوف ننظر الآن كيف يمكن معاملة الروابط الأيونية كحالة خاصة في نظرية الأوربيتالات الجزيئية . فيوضح الشكل (٣٥) الموقف بالنسبة لأوربيتالات التكافؤ . ويلاحظ أنه عند تسكين جميع الإلكترونات (36) ، الموجودة في KCl ، في الأوربيتالات الجزيئية ، فإن جميع

للأنظمة المتبادلة (conjugated systems) وهى الجزيئات التى لاتكون فيها روابط π معزولة (isolated). وسوف نناقش هذا النظام فيما بعد.

فالجزيئات التى تشتمل على ثلاث ذرات ، أو أكثر ، تختلف عن الجزيئات ثنائية الذرية ، فى ناحيتين أخريتين . ففى حالة ذرتين فقط ، يجب أن يكون الجزيء ثنائى الذرية خطيا ، بينما يجب أن يكون الجزيء الذى يشتمل على أكثر من ذرتين غير خطى ، ويمكن أن يكون محتويا على زوايا غير 180° ، كما أن مشكلة جزيء ثنائى ، أو ثلاثى المتجة سوف تكون متضمنة . وقد تكون ذرة ما مرتبطة بذرتين أو أكثر .

ففى H_2O مثلا ، يكون من الضرورى أن نختار أى أوربيتال نرى فى الاكسجين ، هو الذى يشترك فى تكوين اتحاد خطى مع احدى ذرتى الهيدروجين ، وأياها مع ذرة الهيدروجين الأخرى . وقد سبق أن ناقشنا تركيب جزيء O_2 . وسوف نختبر الآن جزيء الماء .

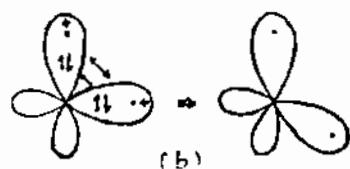
إذ توجد هناك رابطتان فى H_2O ، تكونت كل منهما بين الهيدروجين ، وأكسجين مركزى . والاوربيتالات الذرية المتاحة للضم هى اثنتان لأوربيتالى $1s$ من الهيدروجين ، وأوربيتالات $2s$ ، $2p$ من الاكسجين (ترتيبة الكتروني $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$) ، حيث أننا



أخذنا المحورين x ، y بالنسبة لاتجاه الرابطة) ويكون الكترونا $1s^2$ فى ذرة الاكسجين مرتبطين

بإحكام كبير بحيث . لا يمكن إستخدامهما

فى اتحاد كيميائى ، وكذلك أيضا الكترونا $2s^2$



وسوف تتكون الرابطة الأولى (دالتها الموجية ψ_1) من

اتحاد خطى بين $H_A(1s)$ ، $H_B(1s)$ ، $O(2p_x)$ ، كما أن

الرابطة الثانية (دالتها الموجية ψ_2) ناتجة من اتحاد

خطى بين $H_B(1s)$ ، $2p_y$ لنفس ذرة الاكسجين .

وحيثذ يحتوى كل من الأوربيتالين الجزيئيين الرابطين ،

على الكترونين : واحد من ذرة الاكسجين ، وواحد من ذرة

هيدروجين . وهما عبارة عن أوربيتالين جزيئيين رابطين

متمركزين . وحيث أن P_x ، P_y متعامدان (شكل (٣٦ - a) فإن الزاوية بين رابطتى O-H فى

الماء يجب أن تكون 90° . ولكن أوضحت القياسات العملية أن تلك الزاوية تساوى 104.5°

ولتوضيح هذا الفرق ، يمكن القول بأنه حيث أن ذرة الأكسجين أكثر سالبية كهربية من الهيدروجين ، فإن الرابطين سوف تكونان قطبيتين . وتكون النهاية المشتملة على الهيدروجين موجبة إلى حد ما ، ونتيجة للتنافرين النهائيين الموجبتين ، وكذلك بين الالكترونين سالبي الشحنة في الرابطين، سوف تزداد زاوية الرابطة (bond angle) (الشكل ٣٦- b) . وسوف نناقش فيما بعد التهجين (hybridization) في أوربيبتالات الأكسجين الذرية .

مثال (١١) هل يتوقع أن تكون زاوية الرابطة في H_2S أكبر، أو أصغر منها في H_2O .

(هـ) تنتج كل من رابطين $S-H$ في H_2S من اتحاد بين أوربيبتال $H(1s)$ ، والأوربيبتال الذري $3 P_x$ ، أو $3 P_y$ في (S) ، ويجب أن يكون الجزئ الناتج مشابها لجزئ H_2O ، حيث تكون رابطة $S-H$ زاوية 90° ، بينهما . وحيث أن الأوربيبتال $3p$ يمتد الى مسافة أبعد في الفراغ بالمقارنة بأوربيبتال $2p$ ، فإن طول رابطة $S-H$ ($1.33A^\circ$) تكون أكبر من $O-H$ ($0.96A^\circ$) . ونتجة لذلك تكون ذرتا H في H_2O أكثر بعدا من بعضهما بالمقارنة بهما في H_2O .

كما أن الكبريت أقل سالبية كهربية من الأكسجين . وبذلك تكون الرابطة $S-H$ أقل قطبية بالمقارنة بالرابطة $O-H$ ، وتكون النهاية التي بها هيدروجين في الرابطة أقل موجبة في H_2S عنها في H_2O .

والحصول الناتجة لهذه التأثيرات هي تنافر أقل بين ذرتي الهيدروجين في H_2S بالمقارنة بهما في H_2O . وبذلك يجب أن تكون الزاوية الرابطة أكثر قربا من 90° بالمقارنة بها في H_2O . وقد وجد عمليا أنها $= 93^\circ$.

جزئ، الأمونيا (NH_3)

يمكن مناقشة الترابط في جزئ الأمونيا بطريقة مماثلة . وتبنى الأوربيبتالات الجزئية من $N(2P_x) - H(1s)$ ، $N(2P_y) - H(1s)$ ، $N(2P_z) - H(1s)$. وفي هذه الحالة ، يتوقع أن يكون الجزئ هرميا (pyramidal) - وهو كذلك - حيث تكون الروابط $N-H$ بزاوية 90° بالنسبة لبعضها البعض . وقد وجد عمليا أن زاوية الرابطة تساوي 107° ربما لوجود بعض الخطأ .

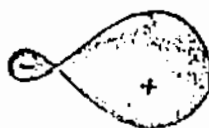
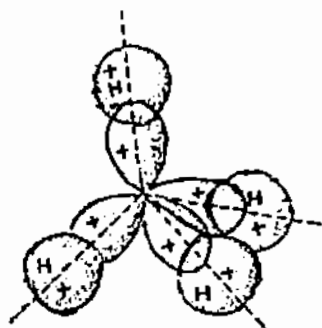
الأوربيبتالات المهجنة Hybrid orbitals

إن أبسط جزئ ثابت ، ناتج من اتحاد الكربون مع الهيدروجين هو الميثان CH_4 . وفيه تكون جميع روابط C-H متكافئة في الطول ، والقوة . ووجد عمليا أن جميع زوايا الربط بين روابط C-H تساوى $109^{\circ}28'$. أى أن الجزئ رباعي الأسطح (tetrahedral) . وبالنسبة للغلاف الأكثر بعدا في ذرة الكربون ، يكون الترتيب الإلكتروني هو $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. ومثلة مثل جزئ الماء يتوقع أن يكون الكربون ثنائى التكافؤ ، حيث يكون رابطتين مع الهيدروجين كل منهما نتيجة لمشاركة الكتروني ($2p$) مع ($1s$) من كل ذرة هيدروجين ، معطيا زاوية رابطة مماثلة لتلك الموجودة فى ، الماء ، وذلك فى أبسط هيدروكربون CH_2 . والسؤال المطروح الآن ، كيف يمكن تفسير وجود تلك الروابط الأربيع المتكافئة ، بزوايا رابطة بينها قدرها $109^{\circ}28'$.

ولكى يمكن للكربون أن يكون أربع روابط مع أربع ذرات هيدروجين ، يجب أن يكون الكربون متاحا بالكترين وحيد فى كل أوربيبتال . ويكون ذلك ممكنا إذا أمكن لألكترونى $2s$ أن يصبح غير متزاوجين ، بحيث يرفع أحدهما الى أوربيبتال $2p$ الفارغ . متحولا إلى الترتيب الإلكتروني $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. وحيث أن أوربيبتال $2s$ أقل طاقة ، إلا أنه من حيث الطاقة ، يكون الإلكتروني فى أوربيبتال $2s$ متاحا أكثر من الإلكتروني فى أوربيبتال $2p$. وبتهيأ ذلك فقط إذا كانت الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط الأربيع مع ذرات الهيدروجين ، كبيرة لدرجة تكفى لتهيئة هذه الكمية الضرورية من الطاقة . ويمكن للكربون فى هذا الترتيب المثار أن يكون 4 روابط ، ولكنها سوف لا تكون متكافئة ، حيث أنه حدث ضم خطى لتكوين ثلاث أوربيبتالات متكافئة بين $3H(1s)$ أوربيبتال ، وأوربيبتال $2p$ فى الكربون ($3s-p$ orbital) ، بينما يتكون الرابع من $H(1s)$ ، $C(2s)$ ($1s-s$ orbital) . وللتغلب على صعوبة عدم تكافؤ الأوربيبتالات الأربيع ، نتصور أنها قد اختلطت بطريقة بحيث تنتج أربعة أوربيبتالات متكافئة (أو مهجنة hybridized) . وعند تتبع تلك العملية رياضيا ، سوف تنشأ أربعة أوربيبتالات مهجنة ، تشير نحو أربعة أركان فى شكل رباعى الأوجه ، منتظم .

لكل منها خاصية s ، $\frac{1}{4}$ ، و $\frac{3}{4}$ p . وهى موجهة مثل أوربيبتالات p ، ولكن بخلاف أوربيبتالات

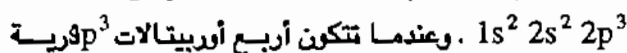
p ، يكون أحد فلقاتها أكبر من الأخرى ، ويطلق عليها أوربيبتالات sp^3 الذرية المهجنة (شكل ٢٧) .

شكل (٢٧) أوربيتال sp^3 ذرى مهجنشكل (٢٨) تراكب أوربيتالى ذرى (sp^3) C معأوربيتال $H(1s)$ ذرى فى الميثان . وقد حذفت

الفلقات الصغيرة .



ويمكن تصور التراكب فى الميثان على أنه تراكب أوربيتال ذرى $H(1s)$ مع كل من الأوربيتالات الذرية (sp^3) الأربعة المهجنة لذرة الكربون (شكل ٢٨) . والترتيب الالكترونى فى النيتروجين هو



مستخدمة أوربيتالات $2s$ ، $2p$ ، سوف يوجد خمس الكترونات شكل (٢٩) جزئى الأمونيا NH_3

تكافؤ (4 فى الكربون) ، لكى يمكن وضعها فى تلك الأوربيتالات الأربعة . ويمكن أن يوضع الكترون وحيد فى كل من أوربيتالات sp^3 تلك . ولكن يجب أن يحتوى الرابع على زوج من الالكترونات . وبذلك ، فإن كل رابطة $N-H$ عبارة عن اتحاد خطى بين $H(1s)$ وكل من أوربيتالات sp^3 المهجنة ، كل منها مشغول بالكترون وحيد ، من ذرة النيتروجين لتكوين جزئى الأمونيا NH_3 (شكل ٢٩) .

وهناك ثلاثة أنواع هامة للتهجين ، بالنسبة لمناقشة كيمياء مركبات الكربون . ومن المهم التأكيد على أن عملية التهجين عبارة عن تقنية رياضية بحتة ، يلجأ إليها عندما تدل النتائج العملية على أن الترابط فى المركبات ، لاينعكس تماما ، عند تطبيق نظرية الأوربيتالات الذرية الخالصة ، أو المختلطة ، وبصفة عامة تكون تقنية التهجين متاحة فقط عندما تكون الأوربيتالات الذرية المتاحة متماثلة إلى حد ما من حيث الطاقة ، أى عندما تكون الأوربيتالات

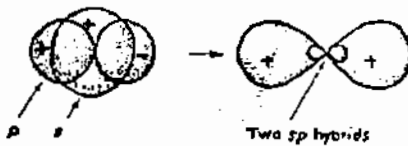
الذرية لها نفس العدد الكمي .

تهجين sp الخطى

sp linear hybridization

يؤدى خلط أوربيتالي p,s الذريين إلى تكوين أوربيتالين ذريين مهجنين بزواية 180° ، بالنسبة لبعضها البعض، وسوف يكون لكل هجين خاصية $1/2 p$, $1/2 s$. وبخلاف أوربيتال p ، فإن أحد فلقته (lobe) تكون أكبر من الأخرى (شكل ٤٠) . وتظهر أهمية هذا النوع من التهجين فى

إمكانية تفسير الترتيب الخطى للروابط فى الايثين، مثل الأستيلين (C_2H_2) . ويفسر الأستيلين بأنه هجين sp ، حيث يحتوى كل من أوربيتالي P_y , P_x الكرونا وحيدا لا يستخدم أى منهما فى الأوربيتالات المهجنة . وفى الأستيلين يتورط واحد من أوربيتالات sp على كل ذرة



شكل (٤٠) تكوين أوربيتالين sp ذريين مهجنين .

كربون ، فى الترابط مع الهيدروجين . ويساهم الأخران فى تكوين رابطة سيجما sp-sp ، بين ذرتى الكربون ، ويكوّن أوربيتالا P_x على ذرتى الكربون رابطة باى (p_y) مثلما تعمل روابط P_y الذرية . وبذلك يوجد ثلاثة روابط بين ذرتى الكربون ، اتنتان ، باى (2π bonds) ، وواحدة سيجما (sigma bond) . ويوجد فى الأستيلين رابطة ثلاثية $HC\equiv CH$ (triple bond)

تهجين sp^2 (المثنى) hybridization (sp^2 trigonal)

وينتج عن ضم الأوربيتالين الذريين p,s تشييد ثلاث أوربيتالات ذرية مهجنة لها نفس المستوى السطحى (coplanar) . وهى متكافئة، ومتماثلة بالنسبة للمستوى P_x ، ويحصر

كل أوربيتالين بينهما زاوية قدرها 120° . ولكل هجين خاصية $1/2 p$, $1/2 s$. ومرة ثانية

تكون أحد فلقته أكبر من الأخرى .

وبالنسبة للكربون في حالة المثارة تشترك

فقط أوربيتالات $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ في

الاتحاد الخطى لتكوين الأوربيتالات الذرية

المهجنة . ويلاحظ أنه بالإضافة إلى

الأوربيتالات sp^2 المهجنة تلك (الهجينات

المثلثية (trigonal hybrids) ، يوجد أيضا

أوربيتال $2p_z$ الذري (عمودي على المستوى

xy) . ويحتوى كل من هذه الأوربيتالات

الأربع على الكترون وحيد (شكل ٤١)

شكل (٤١) تكوين ثلاث روابط sp^2 ذرية مهجنة .

وعند تكوين جزيء الايثيلين ، فإن كل ذرة كربون مهجنة sp^2 ، حيث يستخدم اثنان من

الأوربيتالات المهجنة في كل ذرة كربون ، لتكوين روابط سيجمما (σ - bonds) مع

الهيدروجين . أما أوربيتال sp^2 الثالث في كل ذرة كربون ، فإنه يستخدم في تكوين رابطة

سيجمما $sp^2 - sp^2$ بين ذرتي الكربون . ويمكن لأوربيتالات $2p_z$ المتبقى على كل ذرة

كربون أن يكون رابطة π بالاشتراك مع رابطة أخرى مثلها ، إذا كانتا متوازيتين . ولكي

يمكن أن يحدث مثل هذا الإتجاه ، يجب أن يكون الجزيء مستويا (planar) . ويقال إن

الايثيلين له رابطة ثنائية (double bond) حيث توجد رابطة سيجمما ، ورابطة باى بين

ذرتي الكربون .

ويستخدم هذا النوع من التهجين عند مناقشة شكل جزيئات البيوتاديين ، والبنزين ،

والفورمالدهايد .

تهجين sp^3 (الرباعي) (tetrahedral) hybridization sp^3

سبق أن ناقشنا مثل هذا النوع من التهجين عند دراسة الترابط في الميثان . وتكون

الزاوية بين أى أوربيتالين ذرتين sp^3 مهجنتين تساوى $109^\circ 28'$.

ويعتبر البعض أن تهجين sp^3 في جزيء الماء ، وجزيء الأمونيا يفسر الزيادة في زاوية

الربط من 90° إلى 105° في الماء ، 107° في الأمونيا .

كما يفسر الترتيب الرباعي لروابط التكافؤ بالنسبة للكربون في الالكانات ، وفي الجزيئات الضخمة للماس عن طريق تهجين sp^3 .

وبالحساب ، وجد أن القابليات النسبية لتراكب الأوربيبتالات الذرية يزداد طبقاً للترتيب

التالى :

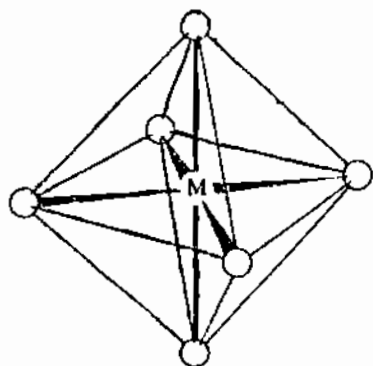
$$s < p < sp < sp^2 < sp^3$$

وقد تأيد الاقتراح بأن قوة الرابطة تزداد بنفس الترتيب . ومع ذلك ، يلزم الإشارة ، عند التعامل مع التراكب إلى أنه قد أشير فقط الى النوال الزوالية فقط . ولم يذكر النوال نصف القطرية ، وبالتالي الطريقة التى تتغير بها الكثافة الالكترونية بتغير المسافة النصف قطرية من نواة الذرة المعينة .

وعند التعامل مع الجزيئات التى تشتمل على فلزات انتقالية ، من المفيد غالباً استعمال أوربيبتالات مهجنة تتضمن أوربيبتالات d . وبعض هذه الجزيئات مثل الهيموجلوبين ، والسيتوكروم ، ذات أهمية كبيرة فى التفاعلات الفسيولوجية . وهناك اثنتان من انواع الهجين الاكثر أهمية ، وهما هجين الأوربيبتالات المهجنة فى المسطح المربع (square planar d^2sp^3) ، ثمانية الأوجه (octahedral) .

ويحتاج المستوى المربع ، إلى أربعة أوربيبتالات ذرية متكافئة ، لتكوين روابط بين الفلز ، وأربع ذرات أخرى . وتقع جميع الذرات المرتبطة بما فيها الفلز فى مستوى مسطح . وتكون جميع زوايا الرابطة بين الروابط المتجاورة مساوية 90° .

ويتكون أوربيبتال dsp^2 من إتحاد طولى بين أوربيبتال واحد $(d_{x^2-y^2})$ وأوربيبتال واحد s ، وأوربيبتالين (p_x, p_y) حيث أن $d_{x^2-y^2}$ له فلقتان موجبتين على طول المحور x وفلقتان سالبتان على طول المحور y ، فإنه سوف ينتج أوربيبتال مهجن له فلكة موجبة ممتدة على طول محور x وذلك عند إضافة p_x



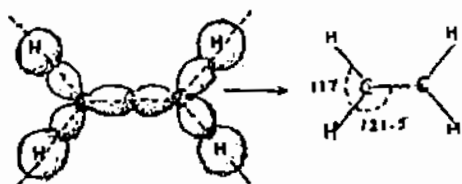
شكل (٤٢) مخطط لمركب ثمانى الأوجه .

، أما الأوربيبتال المهجن المكون من $s, d_{x^2-y^2}$ ،

مجموع أوربيبتالات $s, d_{x^2-y^2}$ السالب ، p_y فإنه سوف يكون له فلكة موجبة على طول المحور

X - السالب. وينطبق نفس التفسير على الأوربيتالين الآخرين dsp^2 . وفي الحالة ثمانية الأوجة يلزم ست أوربيتالات ذرية لتكوين روابط بين الفلز، وست ذرات تقع عند قمم الشكل ثمانى الأوجة، يكون فيه الفلز في المركز (شكل ٤٢).

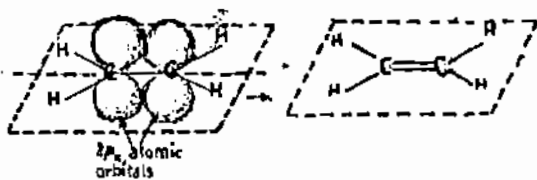
وإن كلامن الأوربيتالات الجزيئية المهجنة d^2sp^3 ، يتكون نتيجة لاتحاد خطى بين أوربيتالى d (d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$)، وأوربيتال واحد s، وجميع أوربيتالات p الثلاث (p_x ، p_y ، p_z). وفي كثير من الحالات تكون الروابط التساهمية التى تتضمن فلزا انتقاليا عبارة عن تناسقية - تساهمية (coordinate covalent). إذ أن الذرة التى يكون الفلز مرتبطا بها (الليجند)، تمد الرابطة المتكونة بالكترونين معا، عند طريق تراكب الأوربيتال الذرى الممتلىء لليجند، مع أوربيتال خالى، مهجن ينتمى إلى الفلز. ويتكون بعض الجزيئات (أو المتراكبات) من فلز انتقالى، وذرات أخرى، أو أيونات.



شكل (٤٢) تكوين خمس روابط سيجما فى جزيء الايثيلين.

جزيء الايثيلين C_2H_4

وجد عمليا أن جزيء الايثيلين مسطح، وترتيبه الالكترونى فى الحالة المستقرة ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1$) وتقترب الزوايا بين الرابطتين فيه من 120° . ويمكن تفسير تلك الحقائق بالتصور بأن عملية رفع الالكترونات فى الجزيء إلى الحالة المثارة ($2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)، ثم حدوث التهجين ($2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)، انما حدث فى ذرة الكربون قبل تكوين الرابطة. وإن أوربيتالى sp^2 اللذين المهجنين فى كل ذرة كربون سوف يكونان رابطتى σ مع كل من أوربيتالى 1s اللذين لذرتى الهيدروجين. كما أن ذرتى الكربون سوف ترتبطان معها عن طريق أوربيتاليهما اللذين المهجنين sp^2 المتبقيان على ذرتى



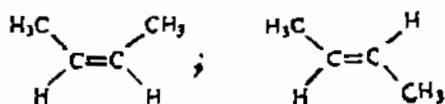
شكل (٤٤) تكوين رابطة باى (π) فى جزيء الايثيلين

الكربون . وينشأ حينئذ مامجموعة خمس روابط سيجما (σ) (الشكل ٤٣) . وينتج عن ذلك ترك اوريبتال ذرى $2p_z$ واحد على كل ذرة كربون متجها بزاوية قائمة ، بالنسبة لمستوى جزىء الايثيلين . وهذان يتراكبان جانبيا لتكوين رابطة π (شكل ٤٤) .

وان الحقيقة بأن ذرتى الكربون ترتبطان بواسطة رابطة σ ، ورابطة π ، تعنى أن ذرتى الكربون هاتين ، مرتبطتان اكثر إحكاما من الايثان C_2H_6 مثلا ، الذى يشتمل على رابطة سجماء وحيدة فقط . وينعكس ذلك على قوة الرابطة ، وطولها (طول الرابطة $C = C$ يساوى 0.134 nm ، $C - C$) يساوى 0.154 nm ، وطاقة الاولى تساوى 598 kJ mol^{-1} ، والثانية 346 kJ mol^{-1} . كما أن وجود الرابطة π فى الايثيلين يمنع حدوث أى دوران ، قد ينتج عنه تراكم فعال أقل بين اوريبتالات $2p_z$ الذرية للكربون ، أضعف الرابطة π (انظر تهجين sp^2) .

الأزمرة الهندسية Geometrical isomerism

يؤدى تكوين رابطة π ، بالاضافة إلى رابطة σ بين ذرتين و الى كبح الرابطة ، ومنع المجموعات المتصلة بها من الدوران الحر - وينتج عن هذا التأثير ، مايعرف بالأزمرة الهندسية ، أى مركبات لها نفس الصيغة التركيبية ، ولكنها تختلف فيما بينها فى الترتيب الفراغى للمجاميع الموجودة فى الجزئيات ، ويوضح الشكل (٤٥) مثلا لأزمرة

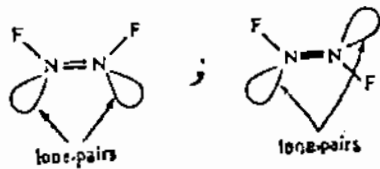


هندسية فى جزىء . شكل (٤٥) الأزمرة الهندسية .

ولاتقتصر الأزمرة الهندسية على مركبات الكربون ، فيحتوى تركيب جزىء N_2F_2 (شكل ٤٦) مثلا على رابطة مزدوجة ، ويوجد للجزىء أيزوميران ، يختلفان فى خواصها الفيزيائية .

جزىء الاسيتيلين C_2H_2

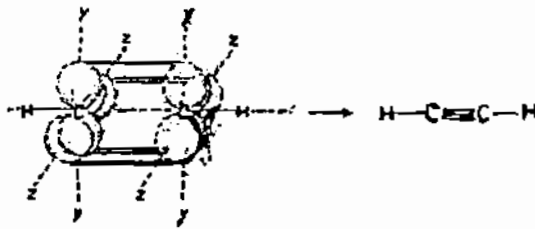
يشتمل الجزىء على أربع ذرات ، تقع جميعها على طول نفس الخط . ويمكن مناقشة الترابط فى هذا الجزىء كما يلى (انظرتهجين sp) : تستعمل كل من ذرتى الكربون



شكل (٤٦) الأزمنة الهندسية لجزئ N_2F_6 .



شكل (٤٧) تكوين ثلاث روابط σ في جزئ الاسيتيلين .



شكل (٤٨) تكوين رابطتين π في جزئ الاسيتيلين .

الأوربيتالات الجزيئية المزاخة عن موضعها الاصلى - روابط باى

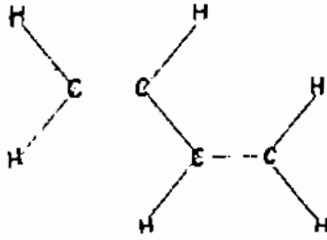
ثنائية الازواج .

Delocalized molecular orbitals - conjugated Pi bonds.

في مناقشاتنا عن الترابط في الجزيئات عديدة الذرات ، فسرنا التركيب الجزيئى عن طريق تشبيد اوربيتالات σ , π الجزيئية المتمركزة localized molecular orbitals ، أى الأوربيتالات الجزيئية المقتصرة على مجرد اثنتين من الأوربيتالات الذرية . ولكن هناك حالات يلزم فيها تطوير ذلك المدخل على ضوء الحقائق التجريبية . وفى مثل هذه الحالات ، نكون مضطرين إلى أن نتقبل أن بعض الأوربيتالات الجزيئية تكون مميزة لجزئ معين ككل ، وأنها تحتوى الكترونات مزاخة عن موضعها الاصلى . وإحدى هذه الحالات هى عندما توجد متسلسلة من روابط σ ، موجودة بين أزواج من ذرات مرتبطة ، أى عندما تكون كل متسلسلة لذرات متجاورة ، لها أوربيتال فردى p_z ، يشتمل على الكرون وحيد ، وأمثلة ذلك جزئ البيوتاديين ، والبنزين .

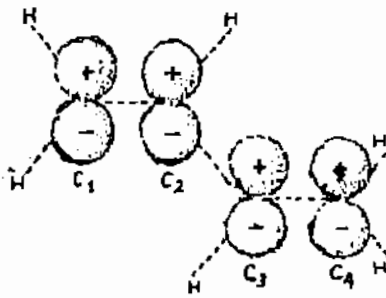
تهجين sp للأوربيتالات الذرية فى الترابط مع بعضها البعض ، ومع ذرتى الهيدروجين . ويؤدى ذلك الى ترك الأوربيتالين الذريين $2p_x$ ، $2p_y$ على كل من ذرتى الكربون . ويتراكب هذان الأوربيتالان فى أزواج ليكونا رابطتى π . وبذلك يتكون الجزئ من مجموع ثلاث روابط σ ورباطتين π (انظر الشكلين ٤٧ ، ٤٨) .

كما يحدث أيضا تقصير لطول الرابطة بين ذرتى الكربون ($C \equiv C$) إلى 0.121 nm ، وزيادة فى طاقة الرابطة حيث تصبح 837 kJ mol^{-1} .

جزء البيوتاديين C_4H_6 

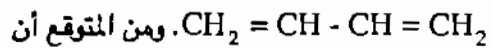
شكل (٤٩) التركيب الهيكلي لجزء ١، ٢ دابين (البيوتاديين) موضعا روابط سيجما .

يشتمل الجزء على زوايا بين الروابط قدرها 120° . وسوف نبدأ بكتابة التركيب الهيكلي ، الذي يعتمد على استخدام الأوربيبتالات الذرية المهجنة sp^2 بالنسبة لذرات الكربون الأربع . ويتضح ذلك بالشكل (٤٩) حيث تمثل الخطوط روابط سيجما . فكل ذرة كربون رابطة $2p_z$ ذرية عمودية على مستوى الجزء (انظر الشكل ٥٠) .



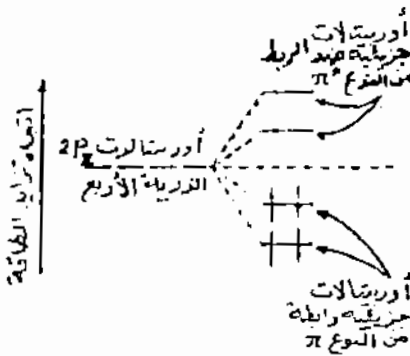
شكل (٥٠) أربع أوربيبتالات $2p_z$ على ذرات الكربون في البيوتاديين .

وإذا اتحدت أوربيبتالات $2p_z$ هذه بأزواج ، أي C_1 مع C_2 ، C_2 مع C_3 ، C_3 مع C_4 . سوف تنتج روابط جزئية من النوع π تماثل تلك الروابط الموجودة في الاسيتيلين (من الواضح أن الروابط الجزئية ، ضد الربط π^* ، تكون غير مشغولة) . ويمكن كتابة جزء البيوتاديين بالصيغة :



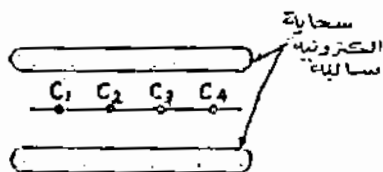
يكون طول الرابطة $C=C$ فيه يساوى 0.134 nm مثل ما هو موجود في جزء الاسيتيلين ، وأن طول الرابطة $C-C$ يساوى 0.154 nm ، كما هو الحال في الايثان .

وقد وجد فعلا أن الجزء يشتمل على طولين مختلفين للروابط الموجودة فيه ، ولكن أحدهما أقصر بمقدار يمكن تقديره من طول الرابطة $C-C$ (0.147 nm) ، بدلا من (0.154 nm) . كما يدل الشكل (٥٠) بوضوح ، على أن الأوربيبتال الذري $2p_z$ على C_2 ، سوف يهين كثافة الكترونية ، ليس فقط على الرابطة بين C_2 ، C_1 ، ولكن أيضا إلى الرابطة بين C_2 ، C_3 . ويتهيا نفس الوضع بالنسبة للأوربيبتال الذري $2p_z$



شكل (٥١) الأوربيبتالات الجزئية الرابطة (من النوع π) ، وضد الربط من النوع (π^*) في جزء البيوتاديين .

على C_3 . ويعنى ذلك أنه يجب أن نتوقع بأن تكون الرابطة بين C_2, C_3 ، أقصر إلى حد ما من الرابطة العادية . وبالمثل تكون الرابطة بين C_1, C_2 وبين C_3, C_4 ، أطول قليلا من الرابطة العادية $C=C$. وهكذا ، أصبح من الممكن تفسير أطوال الروابط بطريقة وصفية .



ويمكن أن تتحد الروابط الذرية $2p_z$ الأربع ، لتعطي

أربع أوربيتالات جزيئية (اثنتان رابطتان ، واثنان شكل (٥٢) السحابة الالكترونية السالبة ضد الربط) ، فحيث أنه لدينا أربع الكترونات ، فإنها بالنسبة للأوربيتال الجزيئى الأدنى ، ممتدة سوف تدخل الأوربيتالين الجزيئيين الرابطين بدوران مغزلى على جزئى البيوتاديين ككل . متضاد ، ويوضح الشكل (٥١) مستويات الطاقة للأوربيتالات الجزيئية الأربعة ، دون الدخول فى تفاصيل تشييدها . ويمتد مستوى الطاقة الأدنى على كل ذرات الكربون الأربعة على هيئة سحابة سالبة منتشرة كما هو موضح بالشكل (٥٢) .

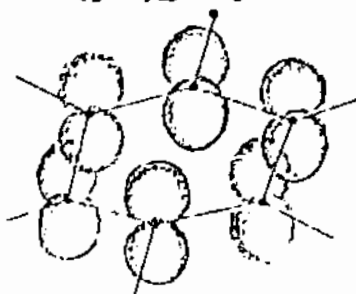


جزئى البنزين C_6H_6

للبنزين تركيب مسطح (planar) ، تكون فيه ذرات الكربون الست ، مرتبطة بحلقة سداسية منتظمة . وتكون كل ذرة هيدروجين ملتصقة بذرة كربون . ومثلما هو الحال فى البيوتاديين ، تكون الزوايا بين الروابط جميعها مساوية 120° .

شكل (٥٣) التركيب الهيكلى للبنزين

موضعا روابط سيجما .



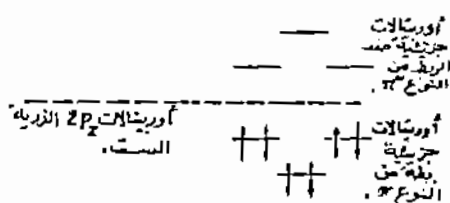
شكل (٥٤) الأوربيتالات الذرية $2p_z$ الست

على ذرات الكربون فى البنزين .

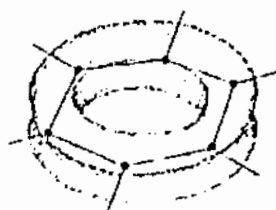
ويوضح الشكل (٥٣) التركيب الهيكلى للبنزين ، ومرة ثانية تستخدم الروابط الذرية sp^2 المهجنة من الكربون فى تكوين اثنتى عشرة رابطة سيجما . وإن الروابط $2p_z$ الست البارزة بزوايا قائمة بالنسبة لمستوى الجزئى ، تكون متحدة لتعطي ست أوربيتالات جزيئية (ثلاث رابطة ، وثلاث ضد الربط) . وإن هذه الالكترونات الست تشغل بازواج (doubly) ثلاثة أوربيتالات

جزئية رابطة (شكل (٥٤) ، (٥٥)) .

انشاء رابطة الطاقة



شكل (٥٥) الأوربيتالات الجزئية في جزئ البنزين



شكل (٥٦) السحابة الالكترونية السالبة .

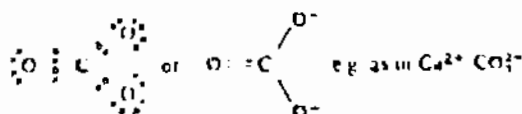
Lewis structures ، بالنسبة لجزئيات ، وأيونات مالوفة ، ونفسرها بلغة تقاسم (sharing) أزواج الكترونية . واستكمال أغلفة التكافؤ حتى تلك الخاصة بالغازات النبيلة . ثم نحاول توضيح كيفية استعمال طريقة تنافر الأزواج الالكترونية في أغلفة التكافؤ (valence shell electron pair repulsion) VESPR في تمثيل الشكل الجزئى .

الرابطة التناسية (أو التساهمية المعطية)

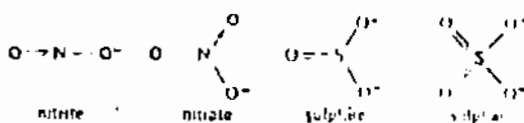
The co-ordinate or dative covalent bond

لا توجد تفرقة حقيقية بين تلك الرابطة ، وبين الرابطة التساهمية الوحيدة ، ماعدا أن رابطة واحدة فقط بالنسبة للذرات المرتبطة تعطى الكترونين ، يجرى اقتسامهما (أو المشاركة فيهما) . فهي توجد في المتراكب الثابت $\text{NH}_3 \cdot \text{BCl}_3$ ، الناتج من اتحاد ثلاثى كلوريد البورون ، والأمونيا . إذ تحتوى ذرة النيتروجين في جزئ الأمونيا ، على الكترونين غير متورطين في الربط (زوج وحيد lone pair من الالكترونات) . بينما ينقص ذرة البورون في ثلاثى كلوريد البورون - الكترونان حتى يمكن استكمال الثماني (octet) ، (ويعتبر حينئذ مثالا لمركب لايطيع قاعدة الثمانيات) . وبلغة الأوربيتالات الجزئية ، يجب أن نقول إن الأوربيتال الذرى الممتلىء في ذرة النيتروجين ، يتراكب على أوربيتال خالى موجود في ذرة

والانيونات التي تشتمل على أكثر من ذرتين متحدثين - شائعة ، وتشتمل على أنيونات الكربونات ، والنيتريت ، والنترات ، والكبريتيت ، والكبريتات . وبالنسبة لأيون الكربونات CO_3^{2-} ، يمكن أن تنتقل الكترولونات من ذرة فلز (أو من ذرات) ، إلى ذرتين أكسجين ليعطى الترتيب O^- . ويمكن أن يكتمل حينئذ الثماني في الكربون بتكوين الرابطين التساهميتين $C-O^-$ ، ورابطة تساهمية ، واحدة مزدوجة $C=O$.



ويمكن تشييد تركيبات أنيونات أخرى بطريقة مماثلة مثل الأنيونات التالية .

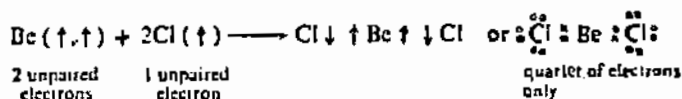
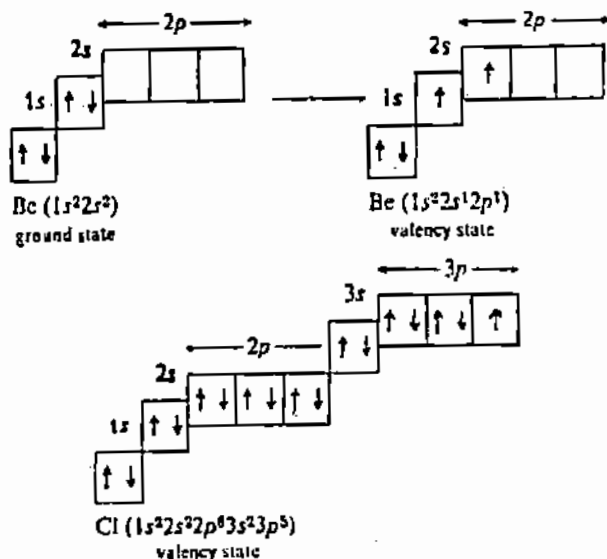


ويلاحظ أن ذرة الكبريت ، في أيون الكبريتيت تحيطها 10 الكترولونات ، وفي أيون الكبريتات يحيط بها 12 الكترولونا . ويمكن الإبقاء على قاعدة الثمانيات بكتابة الروابط $S=O$ ، على هيئة روابط تناسقية ، تكون فيه الكبريت في الذرة المعطية ، ومع ذلك هناك دليل بأن التمثيل بالتركيب الأول هو الأفضل ، أي أنه يمكن للكبريت أن يمد expand ثمانيته كما يتضح من المناقشة التالية :

المركبات التساهمية التي تنتهك قاعدة الثمانيات

بالرغم من أنه يمكن اعتبار ذرات كثير من العناصر التي تكون روابط تساهمية أنها تحرز الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل مثل تركيبات الهيدروجين ، والأكسجين ، وكلوريد الهيدروجين ، الماء الخ ، إلا أنه يوجد كثير من الاستثناءات مثل BCl_2 ، BF_3 ، PF_5 ، SF_6

بجانب SO_3^{2-} , SO_4^{2-} (التي شرحت من قبل) . وإن نظرية التكافؤ الحديثة تركز الانتباه

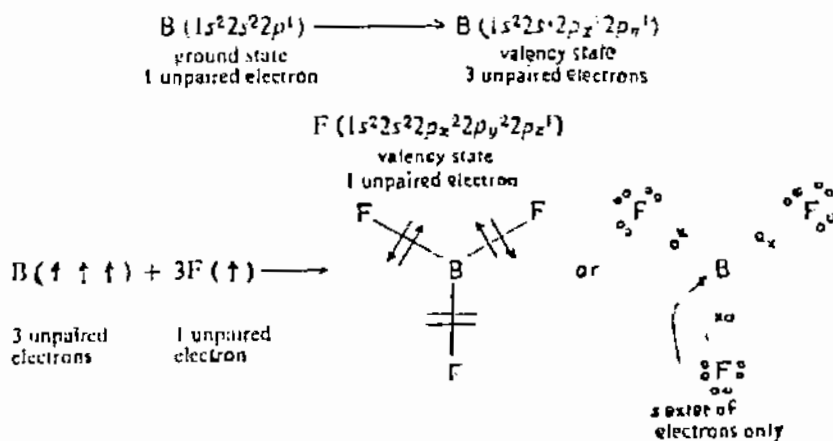


على التزواج الالكترونى electron pairing ، بدلا من استكمال الثمانى . وإنظر مثلا
جزء كلوريد البريليوم ، حيث يكون لآرة البريليوم الترتيب الالكترونى $1s^2 2s^2$ (لا توجد
الكترونات غير متزاوجة) ، ولآرة الكلور الترتيب $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (حيث يوجد
الكترون غير متزاوج) . وعندما تدخل آرة البريليوم فى اتحاد كيميائى فإن الكترونيين من
مستوى $2s$ ، يعتبر أنهما سوف يرفعان إلى مستوى $2p$ الأعلى مع امتصاص طاقة
(تمتص الطاقة اللازمة للرفع) ، وأن كل الكترون وحيد ، سوف يتزاوج مع الالكترونات غير
المتزاوجة فى ذرتى الكلور .

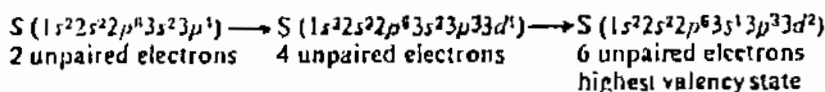
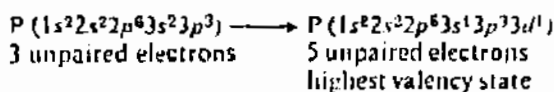
وإن الطاقة اللازمة للرفع تكون أقل من الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط ذات
الالكترونات غير المتزاوجة فى ذرة الكلور . وفى الحقيقة ، فإنه إذا كان ذلك هو الذى يحدث ،
لأصبح البريليوم محروما من التفاعلية الكيميائية مثل الغاز النبيل الهيليوم .

ويمكن تفسير تكون ثلاثى فلوريد البورون بطريقة مماثلة (حيث يشار إلى مستويات p

الثلاث بالرموز P_z , P_y , P_x



وخامس فلوريد الفسفور PF_5 ، وسداسي فلوريد الكبريت ، عبارة من مركبين ، تعدى فيها عدد الإلكترونات حول النواة العدد الثماني . وينطبق نفس التفسير ، السابق ، حيث تكون مستويات $3d$ متاحة بالنسبة للفسفور ، والكبريت ، الذين يمكنهما تسكين الإلكترونات التي رفعت بالمقارنة بالحالة المستقرة .



ويمكن تحضير خامس فلوريد الفسفور ، وسداس فلوريد الكبريت ، لأن الطاقة المنطلقة عند تكوين الروابط مع ذرات الفلور ، تكون أكبر مما يكفي لإنتاج ذرة فسفور لها خمس إلكترونات غير متزاوجة ، وذرة كبريت لهاست إلكترونات غير متزاوجة .

ومن المفيد الإشارة إلى أنه بينما يكون للفسفور تكافؤان هما 3,5 (مثل PF_3 ، PF_5) ، والكبريت ثلاث تكافؤات هي 2 ، 4 ، 6 (مثل H_2S ، SF_4 ، SF_6) ، فإن النيتروجين مثلا محدد بالنسبة لتكافؤ قدره 3 . ويعزى ذلك إلى أن مستويات d ، لا تكون متاحة بسهولة بالنسبة للعناصر من الهيدروجين ، حتي النيون ، في الجدول الدوري ، أي أن مستويات d تصبح أولا متاحة بالنسبة للذرات ذات عدد الكم الرئيسي $n=3$.

ووصفة عامة ، يكون رفع الإلكترون ممكنا بين تحت المستويات (sub- levels) الخاصة بنفس عدداً الكم الرئيسي . فالانتقالات $2s \rightarrow 2p$, $3s \rightarrow 3p \rightarrow 3d$. الخ تكون ممكنة ، نظرا لأن المدد من الطاقة يتهدأ عن طريق تفاعل كيميائي . ولكن تكون الانتقالات $2s \rightarrow 3p$ أو $2s \rightarrow 3s$ غير ممكنة ، نظرا لأن قفزة الطاقة تكون عالية جدا . وهناك استثناء واحد في كيمياء الفلزات الانتقالية حيث تكون المستويات $(n-1)d$ ، ns لها تقريبا نفس الطاقة .

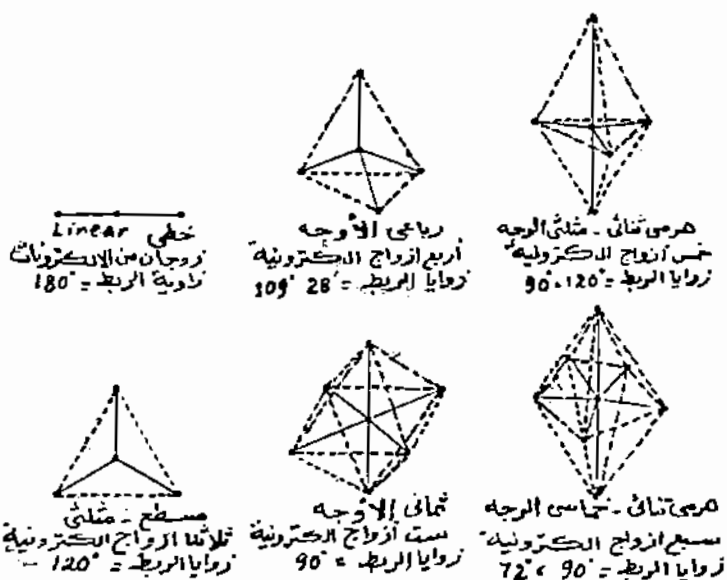
أشكال المركبات التساهمية - نظرية بسيطة

بعكس الربط في المواد الصلبة الأيونية ، فإن الرابطة التي تعمل بين ذرات في جزيئات تساهمية تكون موجهة في خاصيتها . وقد وضعت نظرية بسيطة لتفسير الشكل الجزيئي لمثل هذه الجزيئات لأول مرة 1940 (سيد جويك ، و بول) . وهي تعتمد على التنافر بين الأزواج الإلكترونية (electron-pair repulsion) ، ثم نقحت في 1957 (نيهولم ، وجيلسبي) . وقد تطورت النظرية نتيجة لدراسة أشكال أعداد هائلة متنوعة من المواد ويمكن تلخيصها فيما يلي :

(أ) إن الأزواج الإلكترونية (electron- pairs) ، سواء كانت في أوربيتالات رابطة (bonding orbitals) ، أو في أوربيتالات ذات أزواج وحيدة (lone-pair orbitals) ، ترتب نفسها في الفراغ ، بحيث تقلل تنافرها المتبادل مع بعضها إلى نهاية صغرى . ويوضح الشكل (٥٧) الأشكال الهندسية الناتجة بالنسبة لزوجين ، أو سبع أزواج من الإلكترونات .

(ب) يكون التنافر بين زوج وحيد / زوج وحيد ، أكبر من الذي يحدث بين زوج وحيد / زوج رابطة ، والذي بدوره يكون أكبر من الذي يحدث بين زوج رابطة / زوج رابطة .

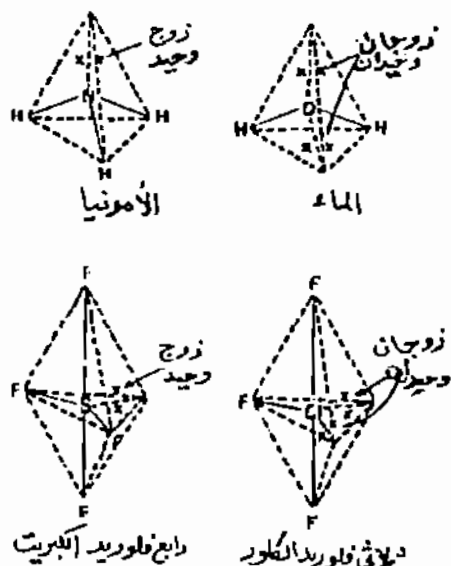
(ج) حيثما توجد أكثر من أربع أزواج الكترونية ، تؤخذ بعين الاعتبار ، فإن التعاملات المتبادلة ، التي تعمل فيها الأزواج الإلكترونية زاوية أكبر من 90° ، عند الذرة المركزية ، تكون مهمة .



شكل (٥٧) ترتيب الأزواج الإلكترونية

ويوضح الجدول التالي ، تطبيق تلك القواعد على بعض الجزيئات ، لاستنباط الشكل الجزيئي من نظرية تنافر الأزواج الإلكترونية .

المادة	عدد إلكترونات التكافؤ حول الذرة المركزية	عدد الأزواج الإلكترونية	عدد الأزواج الرابطة	عدد الأزواج الوحيدة	الشكل الأساسي
BeCl_2	4	2	2	0	Linear
BF_3	6	3	3	0	Triangular plane.
CH_4 NH_3 H_2O	8 8 8	4 4 4	4 3 2	0 1 2	Tetrahedron
PF_5 SF_6 ClF_3	10 10 10	5 5 5	5 4 3	0 1 2	Trigonal bipyramid
SF_6 IF_7	12 12	6 6	6 5	0 1	Octahedron
IF_7	14	7	7	0	Pentagonal bipyramid



شكل (٥٨)

الأشكال الفعلية لجزيئات بسيطة . فتعتمد أشكال الأمونيا NH_3 ، والماء على الشكل رباعي الأوجه . وتعتمد أشكال رباعي فلوريد الكبريت SF_4 ، وثلاثي فلوريد الكلور ClF_3 على الشكل ثنائي الهرم المثلي .

وسوف لا يكون الشكل الأساسي الموضح في هذا الجدول ، هو الشكل الفعلي للجزيء ، إذا وجدت أزواج وحيدة . ومع ذلك تعتبر الأزواج الوحيدة في مثل أهمية الأزواج الرابطة ، عند تحديد الشكل . والطريقة التي بها ينتمى الشكل الفعلي لجزيء الى الشكل الأساسي (basic shape) موضحة بالشكل (٥٨) بالنسبة لأربعة جزيئات تحتوي إما على زوج أو زوجين وحيدين .

وتفسر القاعدة (ب) السابقة التغيير في زوايا الربط في سلسلة الهيدريدات : في CH_4 (تقريباً 104°) وفي NH_3 (تقريباً 107°) ، وفي H_2O (تقريباً 105°) ويؤدي تزايد التنافر بالنسبة للأزواج الوحيدة (2 ، 1 ، 0) على الترتيب) إلى دفع الأزواج الرابطة نحو بعضها البعض ويقلل زاوية الربط .

ويفسر التطبيق الحريص للقاعدتين (ب) ، (ج) ، لماذا يتبنى الزوج الوحيد في SF_4 ، والأزواج الوحيدة في ClF_3 أماكن عند خط الاعتدال (equatorial) بدلا من المحورية (axial) ، والتي تأيدت عمليا .

الروابط التساهمية القطبية Polar covalent bonds

اشتملت مناقشاتنا حتى الآن ، عن الرابطة التساهمية ، على اعتبار أن السحابات الإلكترونية التي تعمل على تماسك نويتى ذرتين معا ، تكون موزعة بالتساوي بين الذرتين . كما اعتبرنا أن احتمال ايجاد الإلكترونات الرابطة في الجزء القريب من ذرة ، هو نفسه مثل احتمال ايجادها في نفس الموقع بالنسبة لذرة أخرى . وتقترح خريطة الكثافة الإلكترونية بالنسبة لجزيء الهيدروجين أن هذا الافتراض سارى المفعول .

وعندما ترتبط ذرتان مختلفتان تساهيما معا ، فإن الإلكترونات التي تكون الرابطة

لا تكون موزعة بالتماثل بينهما . ويصبح التوزيع الالكتروني مستقطبا (polarized) ،
ومسحوبا تقضيليا ، ناحية إحدى ذرتي الرابطة ، التي تحرز شحنة سالبة جزئية ، تاركة
الذرة الأخرى ، بشحنة موجبة جزئية مساوية . ويؤدى مثل هذا التشوية فى الشحنة إلى
تكوين رابطة تساهمية قطبية . ويعتمد مدى القطبية على السهولة التي تستقبل بها الذرتان .
شحنة جزئية سالبة ، وشحنة جزئية موجبة على الترتيب .

ويؤدى استقطاب رابطة الى زيادة قوتها ، نتيجة لزيادة التجاذب الكهروستاتيكي بين
الشحنتين الجزئيتين .

عزم مزدوج القطب (dipole moment) ، إذا وضعت شحنتان متساويتان فى
المقدار ، ولكن تختلفان فى الاشارة q^+ ، q^- على مسافة "r" من بعضهما ، فإنه يقال أن
النظام له عزم مزدوج القطب ، تتحدد قيمة من العلاقة ($qxr =$ الشحنة \times المسافة) . وبناء
على ذلك ، فإن أى جزئى ثنائى الذرية ، يحتوى ذرتين مختلفتين مثل HCl ، يجب أن
يكون له عزم مزدوج قطب . وتاريخيا يقاس عزم مزدوج القطب بوحدات الديبى
(Debye units) ، حيث $1D = 10^{-8}$ esu cm . ويمكن تحويل تلك الوحدة إلى وحدات
S.I. حيث

$$1D = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ coulomb m.}$$

وبذلك ، فإن عزم مزدوج القطب لنظام يشتمل على شحنتين q^+ ، q^- ، وقيمه
 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ (الشحنة الالكترونية) عند مسافة فاصلة قدرها 1nm
تتحدد كما يلى

$$\text{Dipole moment} = 1.60210 \times 10^{-19} \times 10^{10} \text{ Coulomb m}$$

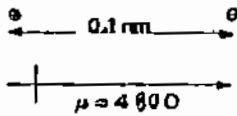
$$= \frac{1.602 \times 10^{-29}}{3.3356 \times 10^{-3}} = 4.80 \text{ D}$$

ويمثل عزم مزدوج القطب بالرمز μ مع وجود سهم يشير فى اتجاه الطرف السالب ،
حيث تشير الاشارة - أو + الى $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ على الترتيب .

وبالرغم من أن طول الرابطة يزداد من HF إلى HI ، إلا أن قيم عزم مزدوج القطب
تزداد فى الاتجاه المضاد . ويمكن لقيم عزم مزدوج القطب بالنسبة لجزئى أن تعطى
معلومات هامة تركيبية عن الجزئى .

إذا أن قيمة $\mu = 0$ بالنسبة لجزئى ثانى اكسيد الكربون ، تؤيد أن الجزئى خطى ،

$$1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$



فبالرغم من أن كل وحدة $C=O$ لها عزم مزدوج قطب. إلا أن اثنتين منهما يلغيان بعضهما البعض عندما تتضمنان على نفس المحور. ولنفس الأسباب فإن عزم مزدوج قطب مساوي للصفر بالنسبة لثلاثي فلوريد البورون تؤيد الشكل المثلثي المستوي، الذي تنبأت به نظرية تناظر الأزواج الالكترونية.

ومن الواضح أن قيم عزم مزدوج القطب بالنسبة للماء، وثاني أكسيد الكبريت، تعلن أن التركيب الخطى لهما غير وارد.

كما أن التركيب المسطح المتماثل الحلقي للبنزين يفسر قيمة $\mu=0$ ، ولكن يؤدي إحلل ذرة. كلور في الحلقة الى الاخلال بالتماثل، ويكون لمركب الكلورينزين عزم مزدوج قطب.

Electronegativity السالبية الكهربية

تقاس قابلية ذرة لجذب الكترونات في رابطة تساهمية، بسالبيتها الكهربية. فالذرة ذات السالبية الكهربية العالية تجذب الالكترونات بعيدا عن ذرة أخرى ذات سالبية كهربية أدنى (أو أعلى موجبية كهريا).

ومن الواضح أن هناك عاملان يتورطان في تحديد السالبية الكهربية لذرة: قابليتها على فقد الكترون (يقاس عن طريق طاقة تأينها)، وقدرتها على اكتساب الكترون (تقاس عن طريق قابليتها للالكترون). والذرة التي لها طاقة تأين عالية، وقابلية عالية للالكترونات، سوف تكون قوية السالبية الكهربية. وقد اقترح ميليكان العلاقة التالية

$$\frac{\text{طاقة التاين الأولى} + \text{القابلة للإلكترون}}{2} = \text{السالبية الكهربية}$$

Intermolecular Forces رابعا، القوى بين الجزيئات.

Liquids and Solids السوائل والاجسام الصلبة

بعد أن ناقشنا بالتفصيل تكوين روابط ثابتة بين الذرات، واستعرضنا الأنواع المختلفة منها، والفروق بينها، توصلنا إلى أن الذرات، أو الأيونات تكون ممسوكة في كل الحالات

فى الجزيئات . وإن تلك الجزيئات تتكون من ذرتين أو أكثر مرتبطة معا بواسطة روابط ، وهذه الجزيئات عبارة عن وحدات لها ذاتيتها . ويمكن تمييزها ، ويلزم لهذه الجزيئات كمية من الطاقة يمكن تقديرها لتكسيروها إلى ذرات بعيدة عن بعضها البعض .

ثم نعرفنا على حالات المادة الثلاث عن طريق الخبرة البسيطة . وأن الغازات تسييل ، وقابلة للانضغاط . وأن السوائل تسييل أيضا ، ولكنها أقل قابلية بكثير للانضغاط ، وتتميز الاجسام الصلبة بصلاذتها .

ثم ناقشنا الخواص الديناميكية الحرارية لكل حالة ، والتحويلات فيما بينها ، والأطوار المختلفة لكل حالة ، من المادة النقية . وفيما يلي سوف نستطيع الحالات التى توجد فيها المادة ، وسوف نناقش قوى أخرى يساعد فعلها على المستوى الجزيئى على تفسير عدم مثالية الغازات الحقيقية ، ووجود الاجسام السائلة ، والصلبة ، والفروق فى النوبانية بين المذيب ، والمذاب ، وكذلك تركيبات الجزيئات العملاقة (macromolecules) .

الغازات Gases

سبق أن ناقشنا فروض النظرية الحركية للغازات ، ومعادلة الغاز المثالى ، والغاز الحقيقى . وتوصلنا إلى إن الغازات الحقيقية ليست مكونة من جزيئات على هيئة نقاط ، ولكن تشغل جزيئاتها حجما يمكن تقديره . كما أن ذرات الغازات الحقيقية وجزيئاتها تبدى قوى متبادلة بين بعضها البعض . وقد تم تطوير معادلة الغاز المثالى ، بأخذ تلك العوامل بعين الاعتبار ، وتوصلنا إلى معادلة فان درفال .

وبذلك يمكن تصور الغاز على أنه عبارة عن عدد كبير جدا من الجزيئات أو الذرات ، تتحرك عشوائيا ، موزعة فى كل مكان فى الوعاء الحاوى . وأن القوى بين تلك الجسيمات ، تصبح ممكنة التقدير عندما تكون كثافتها n/V كبيرة ، أى عند ضغوط عالية ، ودرجات حرارة منخفضة . وحينئذ يمكن أن تصبح تلك القوى كبيرة لدرجة ينتج عنها إسالة الغاز .

كما عوملت الحركة الانتقالية لجزء غازى عن طريق ميكانيكا الكم ، مثل الحركة الانتقالية لجسيم وحيد كتلته تساوى الكتلة الجزيئية ، وبالنسبة لأوعية حاوية كبيرة الأبعاد ، يمكن معاملة الحركة الانتقالية بطريقة مماثلة عن طريق الميكانيكا التقليدية .

وحيث أن كل جزء فى غاز يكون مستقلا ، فإن حركاته الاهتزازية ، والورانية يمكن التعامل معها بالطرق المتبعة بالنسبة للذرات ، والالكترونات .

قوى فان درفال Van der Waals' Forces

إن قوى التعامل المتبادل بين الجزيئات المتعادلة للغازات ، والسوائل تكون متعددة الأنواع . وتعرف اجمالياً بقوى فان درفال . وأنواعها الرئيسية الثلاث هي : قوى مزوج قطب - مزوج قطب dipole - dipole forces ، قوى مزوج قطب - مزوج قطب مستحث dipole - induced dipole forces ، وقوى لندن الانتشارية (London dispersion forces) .

والمواد التي توجد على هيئة جزيئات صغيرة مرتبطة تساهمياً ، تكون عادة غازية ، أو سوائل ذات درجات غليان منخفضة . وإن وجود روابط قوية تساهمية داخل الجزيء ، (intramolecular bonds) تكون ناتجة من جميع الكثرونات التكافؤ في الذرات المعنية ، مما يمنع تكوين روابط قوية بين الجزيئات ، وبعضها البعض (intermolecular bonds) . ومع ذلك ، فإنه من الواضح أن قوى التجاذب الضعيفة بين الجزيئات المنفصلة ، هي أحد أسباب حيود الغازات الحقيقية (بما فيها الهيدروجين) عن قوانين الغازات المثالية . وعندما تبرد الغازات ، وتقل حركة جزيئاتها الحرارية (thermal motion) لدرجة تكفي لفرض قوى بين الجزيئات ، تؤدي إلى وجود نوع ما من الترتيب المنظم بين جزيئات السائل المتكون .

وعندما تكون الحركة الحرارية للجزيئات منخفضة لدرجة تكفي لكي تتجمد المادة ، فإنه سوف يكون للصلب الجزيئي (molecular solid) الناتج تركيب منتظم جداً ، تكون فيه الجزيئات ممسوكة معا بواسطة روابط بين جزيئية ، كما هو الحال في اليود الصلب عند درجة حرارة الغرفة ، وثاني أكسيد الكربون الصلب عند درجات حرارة منخفضة جداً . وتعرف الروابط التي توجد بين الجزيئات المتعادلة بروابط فان درفال .

وإن طبيعة ترابط فان درفال غير واضحة ، نظراً لأنه لا يمكن أن يعزى إلى أى من الالكثرونات الرابطة في الجزيئات المعنية . والنموذج المقبول لترابط فان درفال يمكن أن يفسر كيف يمكن إسالة الغازات النبيلة (وهي التي تشتمل على أغلفة تكافؤ تامة المله) . وفي النهاية يمكن تحويلها إلى أجسام صلبة عند درجات حرارة منخفضة جداً (النيون يتحول إلى سائل عند 27K ، وإلى صلب عند 25K) .

ومن الواضح أن ترابط فان درفال يعتبر حالة ضعيفة جداً من الترابط . والانتالبي المولارى لتبخير الميثان ، والذي يقيس مدى قوى الروابط بين الجزيئات في السائل هو

8.2 kJ mol^{-1} فقط ، بالمقارنة بقيمة 435 kJ mol^{-1} ، بالنسبة لقوة الرابطة C-H داخل جزيء الميثان .

قوى مزدوج قطب - مزدوج قطب الموجهة (كيسوم)

فإذا كان لجزيء قيمة مزدوج قطب ثابتة ، فإن الطرف الموجب لمزدوج قطب أحد الجزيئات يمكنه أن يجذب الطرف السالب لمزدوج قطب جزيء آخر . وقد وجد أن طاقة الوضع بالنسبة لهذا التجاذب بين جزيئات من نفس النوع يساوي

$$V_{dd} = -2\mu^4/3kTr^6 \quad (i)$$

حيث μ - عزم مزدوج القطب للجزيء ، k - ثابت بولتزمان ، r - المسافة بين الجزيئين ، T - درجة الحرارة المطلقة .

قوى مزدوج قطب - مزدوج قطب مستحث (ديباي)

يمكن نتيجة لوجود شحنة كهربائية ، أو مزدوج قطب مستديم على أحد الجزيئات ، أن يتسبب في إزاحة للمواقع الأكثر احتمالاً للإلكترونات في جزيء قريب منها ، وتحويله إلى مزدوج قطب . ويعرف هذا الفصل الناتج للشحنة بعزم بمزدوج القطب المستحث (induced dipole moment) في الجزيء الثاني . ويحدث تعامل متبادل بين مزدوج القطب المستحث ، ومزدوج القطب المستدime . وقيمة طاقة الوضع الناتجة عن التجاذب بين مزدوج القطب الثابت ، ومزدوج القطب المستحث هي :

$$V_{di} = -2\alpha\mu^2/r^6 \quad (ii)$$

وحيث μ - قيمة مزدوج القطب المستدime ، α - الاستقطابية (polarizability) . وهي مقياس للسهولة التي يمكن بها أن تزاوح الكترونات الجزيء الثاني .

القوى المنتشرة (لندن)

ولا يمكن تفسير التعاملات المتبادلة بين ذرات ، وجزيئات ليس لها مزدوج قطب مستديم (مثل النيون ، CO_2 ، CH_4) بأى من المعادلتين (i) ، أو (ii) . ولكن أمكن لندون (1930) أن يفسر التعامل المتبادل بين تلك الجزيئات . فلقد رأينا أن الأوربييتال $1s$ يكون كروياً ، متماثلاً ، نظراً لأنه يمكن إيجاد الإلكترون ، باحتمال متساو عند أى زاوية بالنسبة للمنشأ . وفى المعدل ، فإنه على مدى حتى فترة قصيرة جداً من الزمن ، سوف لا يكون لمثل هذا الأوربييتال مزدوج قطب حيث يكون مركزا الشحنتين ، الموجبة ، والسالبة ، موجودين عند

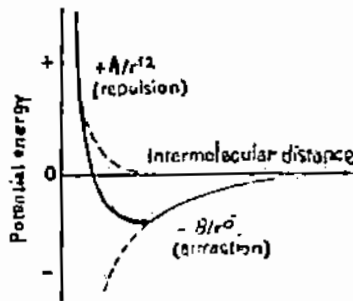
نفس النقطة وهي النواة . وبالرغم من ذلك ، فإنه يمكن لحظيا ، أن يكون للالكترونات مواقع معينة في الأوربييتال . ومالم تكن الالكترونات بالضبط مضادة لبعضها البعض ، فإن مركز الشحنة السالبة ، سوف لا يقع على النواة ، وينشأ حينئذ مزيج قطب أوربييتالي لحظي (instantaneous) . ويمكن لمزيج القطب اللحظي هذا ، أن يستحث مزيج قطب في اوربييتال جزئية آخر . وبالرغم من أن تعامل متبادلا مفردا ، مثل ذلك النوع يستمر لحظة فقط ، فإن التأثير الناتج عن ضم عديد من تلك التفاعلات المتبادلة اللحظية ، سوف ينتج عنه محصلة قوى تجاذب ، تعرف بقوى لندن المنتشرة . وقد حسب لندن طاقة الوضع الناتجة عن هذا التأثير ، ووجد أنها تساوي

$$V_L = -3h \nu' \alpha^2 / 4r^6 \quad (iii)$$

حيث h - ثابت بلانك ، α - الاستقطابية ، ν' - التردد الذي يتغير به مزيج قطب الأوربييتال .

ويلاحظ في جميع هذه الحالات الثلاث أن التجاذب يكون دالة للمقدار r^{-6} . وكلما كانت الجزيئات أكثر التصاقا ببعضها ، كلما ازداد التجاذب ، ويقل بسرعة كلما تحركت بعيدا عن بعضها البعض . ولكن كلما تحركت الالكترونات إلى وضع أكثر التصاقا من بعضها البعض ، فإن أوربييتالاتها الممتلئة تبدأ في التراكب ، وتتنافر الالكترونات في هذه الأوربييتالات مع بعضها البعض . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن نويات الجزيئين سوف تتنافران عندما تقرب أكثر التصاقا . وقد وجد عمليا أن طاقة وضع هذا التنافر هي تقريبا من المرتبة A/r^{12} - حيث A - ثابت يعتمد على الجزيئات المتورطة (لا بد من حدوث تنافر والاحتطم الجزيئية) .

وطاقة الوضع الكلية للتفاعل المتبادل في مجموع حدى التجاذب ، والتنافر الذين



يتناسبان مع r^{-6} ، r^{-12} على الترتيب . وتكتب هذه

العلاقة بالصورة التالية : $V_{LJ} = Ar^{-12} - Br^{-6}$

وتعرف بجهد لينارد-جونز (Lennard, Jones Potential)

ويوضح الشكل (٥٩) تلك العلاقة بجانب مكوناتها -

وتلك هي القوى المسئولة أساسا عن الحيود عن

السلوك المثالي في الغازات ، وأيضا عن إسالة

شكل (٥٩) مخطط طاقة الوضع الكلية لتجاذبات فان ديرفال .

الغازات .

مثال (١٢) واحد مول من مادة نقية يشغل 20ml في الحالة السائلة، 22.4l في الحالة الغازية - احسب النسبة بين طاقتي تعامل مزوج قطب - مزوج قطب للسائل، والغاز، عند نقطة غليان المادة .

(ج) الحجم الذي يشغله جزيء واحد

الحالة السائلة :

$$\frac{20.0 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ molecules mole}^{-1}} = 3.32 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$$

الحالة الغازية :

$$\frac{22400 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ molecules mole}^{-1}} = 3.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$$

متوسط مسافة الفصل بين الجزيئات تساوى طول حرف المكعب الذى يشغله جزيء واحد .

$$r_{\text{liq}} = (3.32 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 3.21 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{السائل}$$

$$r_{\text{gas}} = (3.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^3)^{1/3} = 3.33 \times 10^{-7} \text{ cm} \quad \text{الغاز}$$

ونسبة التعامل مزوج قطب - مزوج قطب تتحدد من العلاقة (i)

$$\frac{(V_{\text{di}})_{\text{liq}}}{(V_{\text{di}})_{\text{gas}}} = \frac{(-2 \mu^4 / 3 kTr^6)_{\text{gas}}}{(-2 \mu^4 / 3 kTr^6)_{\text{liq}}} = \left(\frac{33.3 \times 10^{-8}}{3.21 \times 10^{-8}} \right)^6 = 1.25 \times 10^6$$

وكلما كانت الجزيئات أكبر ، كلما كبر حجم الفراغ الذى تشغله الأوربيبتالات الالكترونية، وكلما كبر التشوية اللحظى ، وبذلك ، فإن القوى المنتشرة بين الجزيئات (أو الذرات) تزداد بزيادة كتلتها الجزيئية (أو الذرية) النسبية . وعادة يلاحظ ذلك التأثير عند زيادة بزيادة الكتلة الجزيئية النسبية ، ونقطة غليان سلسلة هومولوجية .

وإن قوى فان درفال التى تعزى إلى قوى الانتشار غير موجهة ، بمعنى أنها تحدث فى فترة من الزمن ، ولذلك لا يمكن تمييز التجاذب بين أزواج معينة من الجزيئات ، أو الذرات . كما أنها تسهم بجزء كبير جدا فى ترابط فان درفال .

وبالإضافة الى خواص السوائل التى نوقشت من قبل ، فإن القوى بين الجزيئات يمكن استخدامها فى تفسير بعض الظواهر مثل اللزوجة (المقاومة للسريان) ، والتوتر السطحى

(محصلة القوى على سطح سائل ناتجة عن قوى غير متزنة بين الجزيئات) . ومن المتوقع أن تكون طاقة التبخير ، واثابلى التبخير موجبة ، حيث يجب امداد النظام بطاقة للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات ، قبل أن يتمكن الجزيء من الهروب إلى الطور الغازى . كما أنه يحب أن يكون انتروپى التبخير أيضا موجبا ، حيث أن طور الغاز أقل انتظاما من طور السائل .

ومن الواضح أن امتزاز الجزيء يكون فى الحالة الغازية ، مماثلا له فى الحالة السائلة . ولكن يتغير دوران الجزيء بمقدار يمكن ادراكة عندما يتحول الغاز إلى سائل . وبالرغم من أن جزيئات السائل لازالت تتور ، إلا أن دورانها يكون غير تام الحرية . إذ أن التعاملات المتبادلة بين الجزيئات تغير مستويات طاقة الدوران الى حد يمكن تقديره . ونتيجة لذلك فإنه يمكن تمثيل مستوى معين بمستويات تختلف اختلافا بسيطا بين الجزيئات المتعدده فى النظام .

الرابطة الهيدروجينية The hydrogen bond

عندما تكون ذرة هيدروجين مرتبطة تساهميا بذرة أخرى اكثر سالبية كهربية - عادة الفلور - الاكسجين ، أو النيتروجين ، فإن الرابطة تصبح مستقطبة (polarized) الى مدى كبير ، بحيث تكون ذرة الهيدروجين قادرة على أن تكون رابطة ضعيفة موجبه ، مع ذرة عالية السالبية الكهربائية مجاورة لها ، ويمكن التعبير عنها كما يلي $A^{\delta-} = H^{\delta+} \cdots B^{\delta-} - X^{\delta+}$ وقوة الرابطة الهيدروجينية ($20-40 \text{ kJ mol}^{-1}$) أقل بكثير منها بالنسبة للرابطة التساهمية ($150-900 \text{ kJ mol}^{-1}$). وهناك أدلة عديدة تؤيد وجودها .

أ - نقاط انصهار ، وجليان الأمونيا ، والماء ، وقلوريد الهيدروجين - عالية لدرجة غير عادية - بالمقارنة بتلك الخاصة بهيدريدات عناصر المجاميع 5B ، 6B ، 7B ، على الترتيب فى الجدول النورى . ويؤدى ذلك إلى اقتراح وجود ترابط أقوى لدرجة يمكن تقديره ، غير ذلك النوع من الترابط الذى يوجد عادة بين الجزيئات (وهو ترابط فان درفال) .

ب - يكون قلوريد الهيدروجين املاحا حمضية مثل $K^+(HF_2)^-$ ، يكون فيها للانيون تركيب يشتمل على رابطة هيدروجينية $F - H^{\delta+} \cdots F^{\delta-}$. ويعتبر الترابط الهيدروجينى فى هذا الجزيء حالة استثنائية ، بالمقارنة بالحالة العادية ، حيث تحتل ذرة الهيدروجين موضعا متماثلا بين ذرتى الفلور سالبتي الشحنة الكهربائية .

كما أنه في الحالتين الصلبة ، والسائلة ، يكون فلوريد الهيدروجين سلاسل طويلة مرتبطة هيدروجينا ، يكون فيها الشكل المتعرج (zigzag) للجزء ، نتيجة لتوجيه (orientaion) الأزواج الوحيدة (lone pairs) الموجودة على ذرات الفلور .

ج - توضع اطراف الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء للمركبات التي تشتمل على مجموعة O-H ، نقصا في تردد طيف الامتصاص بالنسبة لهذه المجموعة ، عندما يحدث ترابط هيدروجيني (فمثلا يظهر بخار الايثانول الذي يشتمل على مجموعة O-H حرة ، شريطا حادا عند 3700 cm^{-1} ، حيث لا يوجد ترابط هيدروجيني ، ولكن يزاح هذا الامتصاص نحو 3300 cm^{-1} بالنسبة لمحلول الايثانول في مذيب خامل نظرا لوجود ترابط هيدروجيني بين جزيئات الايثانول .

د - أوضحت قياسات تعيين الكتل الجزيئية النسبية للأحماض الكربوكسيلية ، أنها توجد على هيئة جزيئات مزدوجة (dimers) ، ممسوكة معا بواسطة ترابط هيدروجيني ، مثل حمض الاسيتيك . كما أن نقاط غليان تلك المركبات تكون عالية لدرجة غير عادية .

هـ - تعتبر الرابطة الهيدروجينية مسئولة عن القيم غير العادية لنقاط الغليان (دايمر حمض الاسيتيك يغلي عند 391K ، في حين يغلي الاسيتون الذي له نفس الكتلة الجزيئية مثل حمض الاسيتيك ، ولكنه في حالة غير متجمعة ، عند 329K) ، وكذلك للزوج ، واثالي التبخير العالين .

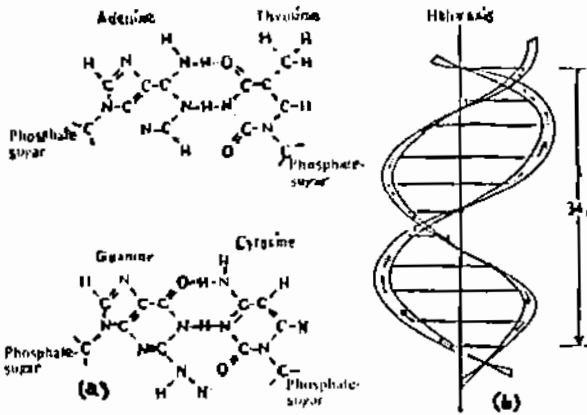
وكما ذكر من قبل ، فإن الرابطة الهيدروجينية تنشأ عندما يحدث تعامل متبادل بين ذرتين سالبتين كهربيا (الاكسجين والنيتروجين ، والفلور) - احدهما مرتبطة تساهميا مع ذرة هيدروجين . إذ أن الكثرونات الرابطة الهيدروجينية بين ذرة عالية السالبة الكهربائية ، والهيدروجين - سوف يكون موضعها اكثر قريبا بالنسبة للذرة عالية السالبة الكهربائية . ويؤدي ذلك الى أن تصبح الرابطة بينهما قطبية ، يكون فيها الهيدروجين عند الطرف الموجب لمزوج القطب . أما الذرة الاخرى عالية السالبة الكهربائية (المستقبلة acceptor) ، فإنها تكون الطرف السالب لمزوج القطب . ويحدث تعامل متبادل بين مزوجين للقطب ، والمحصلة هي حدوث ترتيب ثابت ، يوجد فيه ترابط هيدروجيني بين الذرتين سالبتى الشحنة الكهربائية ، ومنجذبا نحو كل منهما .

والقوة الجاذبة الناتجة عن الرابطة الهيدروجينية ، تكون أقل من تلك الناتجة عن

التعامل المتبادل بين : مزوج قطب - مزوج قطب . وينتج ذلك من حقيقة أن ذرة الهيدروجين صغيرة لدرجة يمكنها أن تصبح قريبة جدا من ذرة مستقبلة سالبة الشحنة الكهربائية . قبل أن يصبح التناظر بينهما ذا أهمية . وحيث أن (r) في العلاقة (i) اصغر من العادية ، فإن التعامل المتبادل سوف يصبح أقوى .

كما أن الذرات سالبة الكهربائية ، والتي تعمل كمستقبلات ، تتميز بأزواج وحيدة (lone pairs) ، وهي عبارة عن أوربيتالات تكافؤ ذرية مهجورة (exposed) ، تشمل على الكترونين غير مشاركين (unshared) . وإن تراكب هذا الأوربيتال الذري الممتلئ مع أوربيتال 1s للهيدروجين (وهو تقريبا خالي ، نتيجة لإزاحة الالكترونات ، ناحية الذرة سالبة الشحنة الكهربائية ، والتي ارتبطت بها ذرة الهيدروجين) ، سوف ينتج عنه أوربيتال جزئى ممتلئ .

وبالرغم من أن الترابط الهيدروجيني هو أساسا ناتج عن تعامل متبادل بين مزوج قطب - مزوج قطب ، فإنه سوف يهيسء ثباتا إضافيا تكتسبه المادة نتيجة لهذا التراكب .



ويمكن أن تحدث الروابط الهيدروجينية بين جزيئين مختلفين (intermolecular bonding) ، أو عن طريق ذرتين سالبتى الشحنة الكهربائية فى نفس الجزيء (intramolecular) . ويوضح الشكل (٦٠) هذين النوعين .

وأحد أهم امثلة الترابط الهيدروجيني فى نفس الجزيء (intramolecular) هو ذلك الذى يحدث فى جزيء ثنائى أكسى ريبو حمض النيوكليك (deoxyribonucleic acid) (DNA) فاللواب الثنائى (double

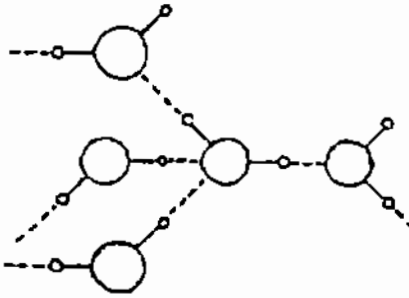
شكل (٦٠) (a) التزاوج النوعى للروابط الهيدروجينية (خطوط متقطعة بين قاعدتى الثيمين (thymine) ، والأدينين (adenine) ، والقاعدتين سيتوسين (cytosine) ، والجوانين (guanine) كما هما موجودتان فى DNA ، (b) مخطط DNA ، حيث يعمل اللوابان الجزء الأهم وهو سكر الفوسفات ، فى حين تمثل الخطوط الأزواج القاعدية المرتبطة بواسطة روابط هيدروجينية .

(double) الناتج من ذلك الجزيء ، هو نتيجة للترابطات الهيدروجينية التى تحدث

بين سلسلتين (شكل ٦٠ b) . وإن الحقيقة بأن هذه الرابطة تكون قوية لدرجة تكفى بحيث تكسب المادة ثباتا ، ولكنها ضعيفة بحيث يمكن لأحبال جزيء DNA ، أن تنفصل نسبيا بسهولة . تعتبر ضرورة بالنسبة لفعالية مثل هذا العامل الوراثي الاعظم أهمية . كما أن تغيير طبيعة البروتينات (مثل طيخ البيض) تضمن تكسير الروابط الهيدروجينية فيها .

الترابط الهيدروجيني فى الثلج ، وفى الماء .

فى الثلج تكون كل ذرة أكسجين محاطة رباعيا عبر روابط هيدروجينية بأربع جزيئات ماء (شكل ٦١) . ويكون التركيب الناتج مفتوحا جدا ، وهذا يفسر سبب نقص كثافة الثلج بالنسبة لكثافة الماء .



وعندما ينصهر الثلج سوف يحدث انكماش فى الحجم قدره 9% ، حيث تنكسر الروابط الهيدروجينية . وينتج عن الرص المحكم للجزيئات ، نهاية قصوى فى الكثافة عند 4°C . ويتوالى زيادة درجة الحرارة ، سوف تنتج زيادة فى المسافات الفاصلة بين الجزيئات . وبالرغم من ذلك فإن تقطبة

غليان الماء الغير عادية تدل على وجود روابط هيدروجينية يمكن تقديرها حتى عند 100°C اللواتر الكبيرة ذرات الأكسجين ، وتمثل الصغيرة ذرات الهيدروجين .

المحاليل السائلة

ناقشنا أن المحلول المثالى هو ذلك الذى تطيع فيه مكوناته قانون راؤولت على مدى كامل من التركيزات . كما درسنا الحيدود الموجب ، والحيدود السالب ، حيث تكون الضغوط البخارية للمحلول ، على مدى تركيزات عديدة ، إما أعلى ، أو أدنى مما يتتبا به قانون راؤولت . كما ناقشنا أيضا بالتفصيل بعض الظواهر فى المحاليل التى يتكهن تفهمها عن طريق القوى بين الجزيئات ، كما درسنا أيضا تأثير التجمع الجزيئى فى محلول على الخواص التى يمكن الربط بينها (الجامعة) (colligative properties) . وأن أحد أهم أنواع التجمع

الجزئى ينتج عن الترابط الهيدروجينى . ووجدنا أن قيم معامل فانت هوف الأقل من الوحدة هى تلك الخاصة بالأحماض الكربوكسيلية الضعيفة ، المذابة فى منيبات غير قطبية (مثل حمض البنزويك فى البنزين) وينتج عن ذلك تكون دايمر (dimer) ، أوحتى جزئيات عالية الوزن الجزئى (تعرف بالبلمرات) شكل (٦٢) .

وبرسنا أن نويانية المواد الصلبة فى مذيبات متعددة تعتمد على القيم النسبية للقوى بين الجزئيات فى الصلب ، وتلك الموجودة بين الصلب والمذيب . وكلما كان العامل الأول أضعف ، وكان العامل الثانى أقوى ، كلما كانت النويانية أكبر .

والظواهر المألوفة ، والمهمة هى أن الثبات الناتج عن طاقة وضع التعامل المتبادل بين الأيونات ، والمذيبات مزبوجة القطب ، يسمح للأيونات بالبقاء فى المحلول .

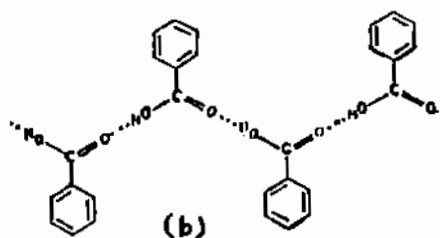
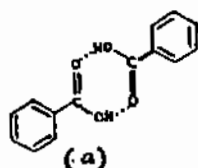
ويمكن التعبير عن تأثيرات القوى بين الجزئيات التى تؤثر فى المحلول بعدة طرق ، مثل بعض التأثيرات الديناميكية الحرارية ، والتى سبق مناقشتها ، والامثلة العديدة التى تقدمها

الكينياتيكية الكيميائية ، والإزاحات فى ترددات

الإمتصاص نتيجة للتعامل المتبادل مع المذيب . وتعتبر دراسة قوى التعامل المتبادل فى المحاليل إحدى الفروع الهامة فى الكيمياء الفيزيائية .

الأجسام الصلبة

قياسا بالمثل بالنسبة لنتائج النظرية الحركية للغازات ، فإن حركة جزئيات السائل ترتبط بدرجة الحرارة . وكلما نقصت درجة حرارة السائل سوف تقل حركة الجزئيات ، وبالتالي ، فإن قوى التعامل المتبادل فى الحالة السائلة التى تميل إلى أن تمسك الجزئيات معا ، سوف لاتصبح قاهرة على التغلب على تلك الطاقة الحركية ، التى ينتج عنها إستمرار حركة الجزئيات . ومع ذلك ، فإنه كلما نقصت درجة الحرارة ، سوف نصل إلى نقطة لاتكون فيها



شكل (٦٢) (a) دايمر حمض البنزويك

(b) بوليمر حمض البنزويك .

الطاقة الحركية كبيرة بدرجة يمكن تقديرها ، بحيث يمكن للجزيئات أن تتغلب على القوى بين الجزيئات ، ويتحول السائل إلى الحالة الصلبة . وتتوقف جميع الحركات الإنتقالية ، والدينامية . ويقال إن الجزيئات قد تجمدت فى مواقع محددة ، وثابتة . ويمكن أن تحمل جزيئات الصلب الناتج بعض العلاقات مع بعضها البعض ، مثل تلك الموجودة فى السوائل (مثل نوع من الترتيب نتيجة لتأثير متبادل على مدى قصير بين الجزيئات المتجاورة إلى حد التلاصق ، ولا يوجد تأثير على مسافة طويلة) . ويعرف مثل هذا الصلب بالزجاج .

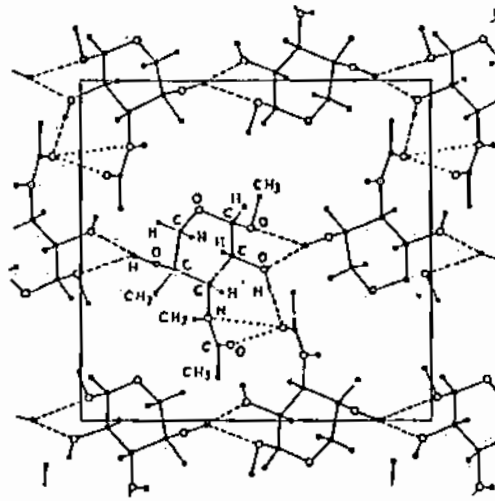
وغالبا ماتكون معظم المواد الصلبة مرتبة الجزيئات تماما ، وتعرف بالبلورات . وتصنف البلورات بطرق متعددة . وإحدى هذه المعايير لتصنيفها ، هى القوى التى تمسك الوحدات معاً فى الصلب .

وقد درمنا البلورات الأيونية التى تتكون من أيونات ممسوكة معا بقوى ستاتيكية ذى المقام الأول . ففى بلورة NaCl ، تكون أيون Na^+ محاطا بست أيونات كلوريد (اقرب الجيران) ، فى حين يكون أيون Cl^- محاطا بأقرب جيرانه من ست أيونات Na^+ . ويتكرر مثل هذا الترتيب فى كل مكان من البلورة ، وعلى مسافات متساوية من بعضها البعض . وبذلك تعتبر البلورة جزيئا عملاقا ، ترتبط فيه الأيونات بروابط أيونية .

وتتكون البلورة التساهمية من ذرات ممسوكة فى كل مكان من البلورة بواسطة روابط تساهمية . والمثال التقليدى هو الماس ، حيث تكون كل ذرة كربون فى الماس مرتبطة بواسطة روابط sp^3 تساهمية رباعية (tetrahedral) مع أربع ذرات كربون أخرى . وكل منها بالتالى ترتبط بأربع ذرات كربون أخرى . وهكذا فى كل مكان من البلورة . ومثل البلورات الأيونية ، فإن البلورة التساهمية عبارة عن جزيء عملاق .

والوحدات فى البلورات الجزيئية عبارة عن جزيئات تحتفظ بذراتها ، وتكون هذه الجزيئات ممسوكة مع بعضها البعض فى البلورة بترتيب منتظم ، بواسطة قوى فان درفال ، أو روابط هيدروجينية . ويحدث رص الجزيئات معا ، فى محاولة للوصول إلى أقرب رص ، بالنسبة لأقصى عدد من الجيران الأقرب . وعند حالة الإتزان تكون قوى التجاذب بين الجزيئية متوازنة بالضبط مع قوى التنافر بين الجزيئية (أنظر معادلة لينارد- جونز) . ومعظم الجزيئات العضوية ، تكون بلورات جزيئية . ويوضح الشكل (٦٣) خلية وحدة (unit cell) لمثل هذه البلورات . وتتكون البلورة من ملايين لمثل هذه الوحدات

الأساسية ملتصقة معا في شكل ثلاثى الأبعاد . وحيث أن القوى بين الجزيئات ، في



البلورات الجزيئية ضعيفة إلى حد ما ، فإن الحركة الاهتزازية ، و طاقة مثل هذه البلورات تكون مماثلة لنفس الجزيئات فى الطورين السائل ، والغازى .

وحدات البلورات الأيونية (ionic crystals) ، عبارة عن أيونات الفلز الموجبة . ومن الواضح أن القوى التى تؤدى إلى ثبات مثل هذه البلورات ، ليست أيونية ببساطة ، خصوصا وأن جميع الأيونات موجبة ، وبدلا من ذلك ، فإن هذه الأيونات تكون محاطة ببحر من الالكترونات التى تتحرك فى كل مكان من البلورة ، وأنها لا تنتمى إلى أيون معين ، ولكن إلى كل الأيونات فى البلورة . وإن طاقة وضع

شكل (٦٣) الخلية الوحدة فى التركيب البلورى لمركب

ميثيل - ن - اسيتيل جارسامينيد ، حيث ترمز

(---) إلى الروابط الهيدروجينية ، (···) توضح تعاملا

متبادلا من نوع مزدوج قطب - مزدوج قطب .

التعامل المتبادل بين هذه الالكترونات المتحركة ، والأيونات الموجبة ، هى التى تكون مسئولة عن ثبات البلورة . كما أنه من المعروف أن هذه البلورات جيدة التوصيل للكهربائية

وهناك بعض البلورات ، التى لا تدخل ضمن صنف معين . فالجرافيت مثلا يتكون من مستويات تشتمل على ذرات كربون مرتبطة تساهميا ، وهذه المستويات تكون ممسوكة معا بواسطة قوى فان درفال . وإن خواص البلورات مثل نقطة الإنصهار ، وإنتالبي الإنصهار ، تعتمد على قيمة هذه القوى التى تمسك وحدات البلورة معا ، فمن المعلوم أن الروابط الأيونية ، والتساهمية ، أقوى من الروابط الهيدروجينية ، وهى بالتالى أقوى من قوى فان درفال . وبصفة عامة تكون نقاط إنصهار البلورات الأيونية ، والتساهمية ، وإنتالبي الإنصهار ، أعلى منها للبلورات الجزيئية ، والفلزية . وبالنسبة للبلورات الجزيئية التى تشتمل على رابطة هيدروجينية ، تكون قيم نقاط الأنصهار ، ΔH_{fus} ، أعلى منها بالنسبة للبلورات التى تشتمل فقط على قوى فان درفال .

وأحد أهم الظواهر المميزة للحالة البلورية ، هي إنحراف أشعة x ، والتي ساعدت على تحديد التركيب الجزيئى لعدد من المواد بما فيها البروتينات .

البوروات السائلة Liquid Crystals

وجد أن جميع الحالات الفيزيائية للمادة بالنسبة لتصنيفها إلى غاز - سائل - جسم صلب، لا تنطبق بدقة على البوروات السائلة . فالبوروة السائلة لها بعض خواص السائل ، وبعض الخواص البلورية . فهي موائع عالية اللزوجة جداً . ولكن ترتيبها الجزيئى يتميز بنظام معين على مدى طويل ، كما هو الحال بالنسبة لأى بلورة . ولكن لا يكون هذا النظام ذو المدى الطويل ثلاثى المتجة .

ففى نوع من البوروات السائلة (smectic liquid crystals) تكون الجزيئات متجهة اتجاهها متوازيًا ، ومرتببة فى مستويات على أبعاد متساوية من بعضها البعض . ولكن فى نفس المستوى المعين ، يختلف الإتساع بين الجزيئات المتوازية .

وفى نوع آخر من البوروات السائلة (nematic liquid crystals) ، تكون المحاور الجزيئية متوازية . ولكن لا يوجد ترتيب آخر . فجزيئات المنظفات تكون بلورات سائلة . ويعتقد أن السيترولازم ، والخلايا النووية ، وبعض الأغشية الفسيولوجية عبارة عن تركيبات بلورية سائلة .

اسئلة وتمارين

- ١ - أ - عند ترتيب العناصر فى نظام تزداد فيه الكتلة الذرية النسبية ، كان العنصر التاسع عشر عبارة عن غاز نبيل ، ماهى خصائص العنصر التاسع عشر .
 ب - اشرح لماذا لم يعد يستعمل $O = 16, H = 1$ ، كعناصر قياسية لتحديد الوزن الذرى النسبى .
 ج - اشرح ماذا يعنى التعبير - نظير ، وضع إجابتك بأمثلة لعنصرين .
- ٢ - أ - اشرح ماذا نعنى بالتعبيرات التالية : العدد الذرى - عدد الكتلة - النيوكليد - الكتلة الذرية النسبية - البروتون
 ب - اشرح كيف امكن ميليكان إثبات أن الالكترونات عبارة عن جسيمات .
 ج - اشرح تجربة طومسون لتعيين شحنة الالكترون ، وكتلته .
- ٣ - اشرح مخططا للعلاقة بين العدد الذرى ، والتردد .
- ٤ - اشرح لماذا كان من المستحيل تحديد كل من موقع الالكترون ، وكتلته فى أى لحظة بدقة كبيرة . كيف أدى ذلك إلى تطوير نظرية بوهر عن ذرة الهيدروجين
- ٥ - بإستخدام معادلة دى بروجلى حدد الطول الموجى المصاحب لالكترون (كتلته $9 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ، وسرعة $3 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$ ، وثابت بلانك $6.625 \times 10^{-35} \text{ Js}$) .
- ٦ - فى ذرة الهيدروجين يكون للأوربيتالات $2p, 2s$ نفس الطاقة ، بينما فى ذرة الليثوم يكون الأوربيتال $2p$ ذا طاقة أعلى من الأوربيتال $2s$ ، أشرح لماذا يجب أن يكون ذلك .
- ٧ - اشرح الخصائص العامة لجهد التأين الأول للعناصر العشر الأولى ، بلفة الشحنة النووية - الحجب ، الإختراق الالكتروني ، ومبدأ بلولى .

- ٨ - أكتب نبذة عن معادلة شرودنجر - أعداد الكم الأربع - دالة التوزيع النصف قطرية - دالة التوزيع الزاوية - الأوربيبتالات الذرية فى ذرات عديدة الإلكترونات .
- ٩ - أ- باستخدام المثال الملائم لكل حالة ، أشرح الخصائص الأساسية لكل نوع من الروابط التالية :
- (i) رابطة تساهمية (ii) رابطة أيونية (iii) رابطة هيدروجينية (iv) رابطة فان درفال .
- ب - اشرح الترابط فى أكسيد الكالسيوم - رابع كلوريد الكربون - الثلج - جزيء Al_2Cl_6 .
- ج - ماهى الترتيبات فى الفراغ بالنسبة للذرات فى - ثلاثى كلوريد البورون - الأمونيا - المركب الغازى SF_6 .
- ١٠ - أ - اشرح وأقترح الأسباب خلال الاتجاه العرضى ، وإلى أسفل الجول النورى بالنسبة لما يلى (i) نصف القطر الذرى (ii) الحجم الذرى (iii) السالبية الكهربية .
- ب - ناقش الترابط فى كل مما يلى (i) كلوريد الصوديوم (ii) كلوريد الهيدروجين .
- ج - اشرح وفسر الترابط الذى تتوقعه فى (i) كلوريد الروبيديوم (ii) كلوريد اليود ICl .
- ١١ - الروابط بين الذرات ثلاثة أنواع نموذجية - كهروتكافؤية - تساهمية ، وفلزنية . اشرح هذه الأنواع ، وفسر بينها باستخدام المعلومات التالية
- أ- البوتاسيوم يوصل الكهربية فى حالته الصلبة ، وحالته المنصهرة .
- ب - كلوريد البوتاسيوم - صلب متبلر ونقطة انصهاره $776^\circ C$. ولايوصل الصلب التيار الكهبرى ، بينما يوصل مصهوره التيار الكهبرى .
- (ج) نقطة غليان الكلور ($-34^\circ C$) ، ولكنه لا يوصل التيار الكهبرى .
- (د) فسر المعلومات التالية عن طريق الترابط الموجود فى المواد .
- (i) عند درجة حرارة الغرفة ، والضغط الجوى المعتاد يكون الماء سائلا ، بينما يكون كبريتيد الهيدروجين غازا (عند الضغط القياسى ، نقطتا الغليان هما $100^\circ C$ ، $-62^\circ C$ ، على الترتيب)

(ii) الهيدروجين السائل لا يوصل التيار الكهربى ، ولكن المحلول المائى لكوريد

الهيدروجين يوصل التيار الكهربى .

١٢ - بالنسبة للهالوجينات : بروم - كلور ، يود :

(i) فرق بين الكتروليتات d, p, s - أكتب الترتيب الإلكتروني لذرة الكلور ، وأيون

البروميد .

(ii) اشرح لماذا يكون الكلور أكثر سالبية كهربية من البروم .

(iii) لماذا يبدى اليود بعض الخواص الفلزية - أذكر أسم مركبا واحدا لليود لتوضيح

ذلك .

(iv) رتب الكلوريدات التالية فى ترتيب تزداد فيه الخاصية التساهمية ، الأول هو الأقل

تساهمية . كلوريد الألومنيوم (iii) - كلوريد الماغنسيوم (ii) - ثلاثى كلوريد الفسفور -

ثنائى كلوريد الكبريت ، اشرح أسباب اجابتك .

(v) أكتب تركيب كل من (i) ClO_3 (ii) PBr_5 (iii) CHI_3 .

١٣ - بالنسبة لكل من الأشكال المنتظمة التالية - أذكر صيغة الجزئ الخاص بكل شكل ،

مع ذكر قيمة زوايا الربط فى كل تركيب (i) طولى - (ii) مثلثى مسطح (iii) رباعى

الأوجه (iv) ثمانى فى الأوجه .

١٤ - أ - شيد مخططات الربط واقترح زوايا الربط فى كل من :

(i) أيون NO_2^- (ii) أيون CO_3^{2-}

ب - اقترح مع بعض التفسير ، الشكل الهندسى لجزئ PCl_5 فى الطور الغازى .

ج - أذكر أسباب لماذا يكون للجزيئات غالبا زوايا رابطة تختلف عن تلك الزوايا فى

الشكل الرباعى المنتظم .

١٥ - أ - بالنسبة للأشكال التالية - أذكر صيغة جزئ أو أيون له الشكل المبين ، وأذكر

زوايا الربط الموجودة فى التركيبات المنتظمة التالية

(i) طولى (ii) مثلثى مستوى (iii) رباعى الأوجه

(iv) مثلثى ثنائى الهرمى (v) ثمانى الأوجه

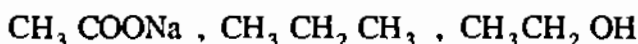
ب - زاوية الربط $H - N - H$ فى الأمونيا هى 107.3° - أشرح لماذا لا يكون تلك

الزاوية ، هى إحدى تلك الزوايا الموجوده فى التركيبات (v) - (i) السابقة .

١٦ - اشرح تركيب أى بلورة أيونية ، بلورة جزيئية ، بلوره جزيئية عملاقة . وبالنسبة لأى من المواد الصلبة وضح ثلاث حقائق ، أو خواص ، تؤيد ، أو تكون مستتبطة من تركيبها -
 و اشرح باختصار العلاقة بين الخاصية ونوع القوى فى الشبكة البلورية .

١٧ - صف شكل كل من الجزيئات التالية ، وعلق على كل شكل مع الأخذ فى الإعتبار التنافرات الإلكترونية داخل كل جزيء H_2S , XeF_4 , PCl_3 , BCl_3 .
 تتباً بالنسبة لكل مركب عما إذا كان من الممكن أن يسلك كحمض لويس ، أو قاعدة لويس ، أو أنه لا ينتمى إلى أى منهما .

١٨ - رتب المركبات التالية فى نظام تتزايد فيه نقطة الغليان - برر ، و اشرح هذا الترتيب عن طريق القوى الموجوده بين الجزيئات :



١٩ - اشرح معنى العبارة التالية " فى الحالة المستقره ، يكون الإلكترون فى ذرة الهيدروجين موجوداً فى الأوربيتال 1s ، ثم ناقش معنى التعبير " رابطة تساهمية" موضحا إجابتك بالاشارة إلى جزيء الهيدروجين و اشرح لماذا تكون هذه الرابطة ثابتة .

اشرح أساسيات التنافرات الإلكترونية فى تحديد شكل جزيء الأمونيا NH_3 . أذكر الشكل والترتيب الإلكتروني لأيون الكربونات CO_3^{2-} ، والإيثيلين C_2H_4 ، و اشرح كيف يستفاد من تلك الأساسيات فى تفسير أشكال الأنواع الموجودة فى خامس كلوريد الفسفور .

٢٠ - اكتب نبذه عن تأثير الزوج الوحيد (lone pair) من الإلكترونات (الكترولونات غير مرتبطة) على تركيب المادة ، وخواصها .

٢١ - ناقش طبيعة التعامل المتبادل بين

(i) ذرات الهيدروجين فى جزيء الهيدروجين (ii) ذرات الأرجون فى الأرجون

السائل.

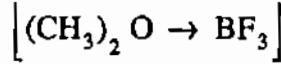
(iii) الأيونات فى LiI المتبلر (iv) المذاب والمذيب فى محلول $HClO_4$ المائى .

٢٢ - صف الدليل العملى الذى أدى إلى إقتراح التركيب اللوالبى لبعض جزيئات البروتينات - ما هو الدور الذى يقوم به التركيب اللوالبى فى (i) الترابط فى مجموعة الببتيد (ii) الترابط الهيدروجينى .

٢٣ - أ - ارسم مخططاً لتوضيح أشكال أوربيتالات p. s .. عن طريق الأوربيتالات -

صف الترابط في الميثان ، وفسر شكل الجزيء .

ب - ماذا تتنبأ عن شكل جزيء ثلاثى فلوريد البورون (العدد الذرى للبورون هو 5) ،
والجزيء الذى يكونه ثلاثى كلوريد البورون مع ثنائى ميثيل الإثير أى



ج - أكتب بمساعدة مخططات بسيطة أشكال ، وتماثل (i) أوربيتالات (p , s)
(ii) هجين أوربيتالات sp^3 ، $3p$ في الكربون .

د - باستخدام المخططات الملائمة ، أكتب الترتيبات الفراغية للذرات فى الأنواع
التالية:

(i) كلوريد البريليوم المونوميرى (ii) ثلاثى فلوريد البورون .

(iii) رابع كلوريد السيليكون (iv) كلوريد الفسفور (v) . ناقش بالنسبة لكل نوع

- باختصار - الترتيب الفراغى بمعرفة نظرية تنافر الزوج الالكترونى .

٢٤ - أ - صف الشكل والتماثل فى (i) أوربيتال s (ii) أوربيتال p (ii) أوربيتال
 sp^3 مهجن .

ب - ما هى الترتيبات الفراغية للذرات فى الأنواع الجزيئية التالية ، وكيف يمكن

تفسيرها بمعرفة نظرية تنافر الزوج الالكترونى (Sidgwick - Powell)

(i) BeCl_2 ، (ii) H_2O ، (iii) BCl_3 (iv) NH_3 .

أذكر الأنواع التى لها عزم مزدوج قطب (مع رسم مخططات (i) ، (ii) ، واينما
يكون ذلك ممكناً)

ج - كيف يتحد أوربيتالان ذريان منفصلان لذرتى هيدروجين لتكون

(i) أوربيتالا جزيئيا رابطا

(ii) أوربيتالا جزيئيا ضد الربط . أشرح كيف تنتمى طاقتا الأوربيتالين الجزيئيين

الرابط ، وضد الربط إلى طاقتى أوربيتالى ذرتى الهيدروجين المنفصلتين .

(٢٥) أ - لا يمكن لذرة هيليوم أن تتحد مع ذرة أخرى مماثلة لتكوين جزيء He_2 ، ولكن

يمكن لذرة هيليوم أن ترتبط مع أيون هيليوم لتعطى أيون He_2^+ ، كيف نفسر تلك

الحقيقه مستعينا بنظرية الأوربيتالات الجزيئية . كيف تتوقع وجود النوع He_2^+

عند بعض الظروف - أنكر الأسباب .

ب - ما هو التبرير بالنسبة للتعبير التالي " الكثرونات الغلاف الاكثر قربا من النواة (inner shell electrons) لا تسهم فى ترابط كيميائى " . وضح بأستخدام نظرية الأوربيتالات الجزيئية ، أنه يمكن إعتبار جزيء الكلور يحتوى على رابطة وحيدة تساهمية .

ج - ماذا تعنى بالتعبير : رابطة σ ، ورابطة π - وضح كيف نجحت نظرية الأوربيتالات الجزيئية فى شرح وجود الكثرنين غير متزاوجين فى جزيء الأكسجين - هل هو بارا مغناطيسى - يحتوى بخار الكبريت على بعض جزيئات S_2 - هل تتوقع أن تكون الجزيئات بارا مغناطيسية ؟

الباب السابع عشر

Determination of Structure

تعدد التركيب

الغرض من هذا الفصل هو وصف بعض الوسائل التي يمكن استخدامها في تحديد تركيب مجموعات متعددة من المواد ، بحيث يمكن الى حد ما التأكد من صحة النماذج المتعلقة بالترابط ، والتي نوقشت في الأبواب السابقة . والطرق المختارة هي التي تعطى بعضاً من الأدلة المباشرة بالنسبة للتركيب الكيميائي للمادة ، كما أنها تمثل فقط بعض الوسائل ذات المدى المتعدد ، والمتاحة لتحليل المواد . وتتضمن كل حالة أساساً نظرياً ، موجزاً ، بجانب المفاهيم العملية الضرورية لتطبيق بعض التقنيات .

وحتى زمن قريب نسبياً ، كانت الطريقة العامة المستخدمة في تحديد التركيب الكيميائي تشتمل على تحضير المادة في أنقى حالة ممكنة . يليها تحليل وصفي للمادة ، طبقاً لتفاعلات كيميائية موضحة ، ومجربة بصفة جيدة . ومن الممكن أن تكون العملية مصحوبة بتحضير المادة من مواد أولية معلومة التركيب ، كما تجرى مقارنة بين الخواص الفيزيائية ، والكيميائية للمواد المجهولة ، والمختلفة كيميائياً . وحتى بعد إجراء تلك العملية ، التي تجرى بحرص شديد ، سوف لا يزال هناك درجة عالية من عدم التأكد بالنسبة للتركيب الداخلي للمادة المعنية . ولكن تعتبر تلك الطريقة مستهلكة للوقت والمواد المستخدمة في التخليق ، نظراً لأنها عادة ما تتطلب استعمال مقادير كبيرة من المواد عند تحضيرها .

وقد أمكن التوصل إلى تطبيق طرق فيزيائية في دراسة التركيب الكيميائي ، بجانب التطورات الحديثة في الهندسة الالكترونية والعقل الالكتروني ، وذلك على مدى الأعوام الثلاثين الماضية . وكما سوف نرى من وصف الطرق الواردة فيما بعد ، تعتبر التقنيات الفيزيائية وسائل اقتصادية بالنسبة لكمية المادة اللازمة للتحليل ، وكذلك بالنسبة للزمن القصير نسبياً المستغرق في إتمام عملية التحليل . وتادراً ما يحدث تحطيم للمادة أثناء عملية الإختبار ، كما أنه يمكن استعادتها في النهاية . وهناك ميزة إضافية بالنسبة للتطور المتزامن في تطبيق تقنيات حديثة مثل الكروماتوجرافى بأنواعه المختلفة .

ويصنف الجدول التالي الطرق التي سوف يتم مناقشتها في هذا الفصل ، بجانب تعليقات موجزة عن البنود الأساسية بالنسبة للمعلومات الكيميائية ، التي يمكن الحصول عليها من كل منها . ولغرض الملاسة ، فقد تم تجميع الطرق

المختلفة في ثلاثة تصنيفات أساسية هي : الطرق المطيافية (السبكتروسكوبية) (spectroscopic methods)، وطرق حيود الأشعة أو انحرافها (diffraction methods)، وطرق أخرى مثل المطيافية الكتلية (mass spectrometry)، وطرق تعتمد على الخواص المغناطيسية (magnetic properties). وضمن هذه التقنيات الفيزيائية، تعتبر طريقة الإستفادة من حيود أشعة (X) إحدى الطرق الأقدم.

ملخص لبعض الطرق الفيزيائية المستخدمة في التحقق من التركيب الكيميائي

التصنيف	التقنية	المعلومات التي يمكن الحصول عليها
١ - الطرق المطيافية (السبكتروسكوبية)	أ - المطيافية المرئية، وفوق البنفسجية. ب - المطيافية تحت الحمراء. ج - مطيافية الرنين النووي المغناطيسي.	أ - تركيب الجزيئات العضوية غير المشبعة. ب - المجموعات المميزة في الجزيئات، والأيونات، وخواص الرابطة. ج - ترتيب ذرات الهيدروجين، ووصفة خاصة في الجزيئات.
٢ - طرق تعتمد على حيود الأشعة.	أ - حيود الأشعة السينية. ب - حيود النيوترونات. ج - حيود الإلكترونات.	أ - ترتيب الذرات، والأيونات في البلورات - المسافات بين الذرات، والأيونات في البلورات. ب - مواقع ذرات الهيدروجين في البلورات. ج - زوايا الروابط، وأطوال الروابط في الجزيئات الغازية.
٣ - بعض الطرق الأخرى.	المطيافية الكتلية. الخواص المغناطيسية.	الكتل الذرية النسبية - الكتل الجزيئية النسبية - التركيب الجزيئي للمركبات العضوية. التركيبات الألكترونية لأيونات الفلزات الإنتقالية.

ولقد ركزنا اهتمامنا في الأبواب السابقة على تطور التعبيرات الخاصة بالطاقات المتاحة للذرات ، والجزيئات ، ولتحقيق ذلك ، فقد استخدمنا الافتراضات الخاصة بميكانيكا الكم ، مع الأخذ بعين الاعتبار أنه يجب أن تتفق تلك الافتراضات مع التجربة . وإن بعض الوسائل الهامة إلى حد كبير ، يفرض التحقق من الافتراضات الخاصة بالميكانيكا الموجية ، لتعتمد على التعامل المتبادل بين الجزيئات ، والذرات من ناحية مع الإشعاعات الكهرومغناطيسية من ناحية أخرى . ومن الجدير بالذكر أن امتصاص الإشعاعات الكهرومغناطيسية ، وإنبعاثها ، وإنحرافها ، تشكل أيضا أساسا لطرق هامة جداً في دراسة التركيب الجزيئي . وسوف ندرس فيما يلي بعضاً من هذه الوسائل . وقبل تلك الدراسة سوف نناقش مقدمه للسبكتروسكوبية .

مقدمة للسبكتروسكوبية (الطيفية)

١ - التعامل المتبادل بين الطاقة والمادة :

إذا سقط شعاع ضوء أبيض على كأس به ماء نقي ، فإنه ينفذ منه مرثياً دون تغيير . ولكنه ينفذ بلون أرجواني بعد نفاذه من كأس يحتوى علي محلول برمنجنات البوتاسيوم الذي يسمح للونين الأزرق ، والأحمر بالنفاذ ، ولكنه يمتص الألوان الأخرى من الشعاع الأصلي . ويعتبر ذلك مثالا للتعامل المتبادل بين الطاقة المشعة ، والمادة . ولكن قد يحدث أيضا إمتصاص أشعاع ذي مدى واسع من طاقة مشعة ، لا يمكن رؤية أشعتها بالعين المجردة . وأن امتصاص الطاقة لا يحدث عشوائيا ، ولكنه يتبع قوانين محددة بالنسبة للأطوال الموجية الممتصة ، ومدى الإمتصاص . وتعنى السبكتروسكوبية (الطيفية) بدراسة التعامل المتبادل بين الطاقة المشعة ، والمادة .

١ - الطاقة المشعة Radiant Energy

بصرف النظر عن معلوماتنا المحدودة بالنسبة لطبيعة الضوء المشع ، سواء كان مرثياً ، أو غير مرثى ، وأنه يسرى على هيئة أمواج ، أو مكونا من جسيمات دقيقة ، إلا أننا قد تحققنا من بعض الخواص المعينة للإشعاع . فإننا نعلم مثلا أنه يكون كهرومغناطيسيا في خاصيته . أى يتكون من مجالات كهربية ، ومجالات مغناطيسية تتغير دوريا . وأن المجال المغناطيسي يكون عموديا على المجال الكهربى ، ويتغير مع المسافة ، والزمن دوريا على هيئة منحنى جيبي (sinusoidal manner) مثلما يتغير المجال الكهربى . ونستنتج من نتيجة

التعرض لفترة بسيطة لضوء قوى من الشمس أن الإشعاع يعتبر أيضا صورة من صور الطاقة .

ولقد تأيدت الخاصية الموجية للضوء من حقيقة أنه يمكننا قياس طوله الموجى بسهولة ، ودقة. كما توجد علاقة بين الطول الموجى ، والطاقة ($E = h\nu$) ، حيث E - الطاقة بالارج ، H - ثابت بلانك 6.6256×10^{-27} erg - sec ، ν - تردد الضوء (سيكل لكل ثانية (cps). كما أن $\nu = c/\lambda$ ، وبذلك يكون $E = hc/\lambda$ ، حيث c - سرعة الضوء .

يتوضح هذه العلاقة أنه إذا نقص الطول الموجى للضوء (أى يزداد التردد) ، فإن طاقته تزداد .

٢ - ماهى المادة .

تتكون المادة من جزيئات ، وذرات ، قد تكون متباعدة عن بعضها (فى الحالة الغازية) ، أو فى تجمعات مختلفة (كما فى السوائل ، والأجسام الصلبة) . وقد تكون جزيئات الحالة الصلبة مرئية على هيئة بلورات (الأملاح غير العضوية) ، أو موزعة عشوائيا (كما فى الخشب) . ومهما كان نوع الترتيب ، فإن الجزيئات تكون فى حركة بصفه ثابتة (حركه دورانية ، حركة اهتزازية ، وحركة انتقالية فى خط مستقيم منتظم) طبقا لحالة المادة . وبالنسبة للذرات المنفردة تتمثل احدى صور تحركات الالكترونات الأوربيتالية فى إمكانية انتقالها من أوربيتال إلى آخر . وإن هذه الصورة من الحركة تتطلب تغيرا فى الطاقة . وإن التركيب الكيميائى للجزيئات المكونة ، وطريقة ترتيبها ، يؤثران على الطريقة التى بها تتعامل المادة مع الطاقة .

٣ - كيف يحدث التعامل المتبادل بين الطاقة المشعة ، والمادة :

إذا أمر ضوء أبيض خلال زجاج أزرق اللون ، سوف ينفذ ضوء أزرق اللون فقط ، حيث يكون الزجاج قد امتص اللونين الأحمر ، والأصفر . ويمكن التأكد من هذا الإمتصاص بإسقاط ضوء أحمر ، أو أصفر على زجاج أزرق ، وعند عدم نفاذ أى ضوء وظهور الزجاج باللون الأسود ، يؤكد أن الزجاج قد امتص هذين الأشعاعين ، وأن الإمتصاص قوى لدرجة كافية . ولا يعتبر حدوث هذا الإمتصاص مجرد صدفة ، ولكنه يحدث طبقا لقوانين فيزيائيه محده .

وإن تحركات الجزيئات ، والذرات فى المادة تكون جميعها مرتبطة بطاقة . فيقال مثلا للجزيء الذى يقوم باهتزاز بأن له طاقة اهتزازية ، وعند اكتسابه طاقة اهتزازية أكبر ، فإنه

سوف يهتز بسرعة أكبر ، ويقال إنه إنتقل إلى حالة ذات طاقة أهتزازية أعلى ، ويمكن إكتساب هذه الطاقة عن طريق إمتصاص طاقة مشعة . والعلاقة الرياضية الخاصة بالقانون الفيزيائى الذى يربط الطاقة المشعة بالطاقة الاهتزازية $E = h\nu$ ، تنص على أنه إذا كانت الطاقة الممتصة E ، فإن تردد الاشعاع الممتص يجب أن يكون طبقا للعلاقة $\nu = E/h$. ويمكن لجزء معين أن يمتص إشعاعا ذا طاقة لها تردد محدد فقط . ولكى يمتص ضوءا ذا تردد ν يجب أن يكون للجزء حالتين للطاقة بينهما فرق فى الطاقة يساوى ΔE .

فبالنسبة للزجاج الذى ينفذ الضوء الأزرق (وليس الأحمر ، أو الأصفر) يكون له فرق طاقة $\Delta E_1 = h\nu_1$ عندما يمتص الضوء الأحمر حيث $\nu_1 = 0.6 \times 10^{15}$ cps (وهو تردد يميز الإشعاع الأحمر) ، ΔE_1 الفرق بين حالتى طاقة E_A ، E_B ، اللتين يمكن أن يوجد فيهما ذلك الزجاج .

كما يمكن أيضا أن يوجد للزجاج حالتا طاقه E_A ، E_C ، والفرق بينهما ΔE_2 ، حيث $\Delta E_2 = h\nu_2 = E_C - E_A$ ، حيث $\nu_2 = 0.66 \times 10^{15}$ cps (وهو تردد الإشعاع الأصفر) .

ولكن لا يوجد لهذا الزجاج حالتا طاقة تتفقدان مع العلاقة $\Delta E_3 = h\nu_3 = E_D - E_A$ ، حيث $\nu_3 = 0.77 \times 10^{15}$ cps (وهو تردد الاشعاع الأزرق) .

ونتيجة لذلك ، فإن الزجاج يمتص الإشعاعين الأحمر ، والأصفر ، ولكنه لا يمتص الأزرق ، وذلك من الضوء الأبيض ، ويبقى الزجاج باللون الأزرق . ومن الطبيعى أن يكون الطول الموجى بالنسبة للضوء الأحمر ، والأزرق ، والأصفر ممتدا على مدى من الأطوال الموجية ، ولكن ليس لهم جميعا طول موجى ، أو تردد وحيدين ، ولا زالت القوانين تنطبق على هذه النطاقات من المدى .

ولقد اعتبرت ذرة الهيدروجين لسنوات عدة ، أنه يمكنها أن توجد فى أى مستوى للطاقة يتغير على مدى واسع من الطاقات . وكان يعتقد أن الفرق فى الطاقة يمكن أن يكون له قيم متواملة ، وأنه يمكن أن يمتص على مدى متواصل من الترددات . ولكن أمكن إيضاح أن الحال ليس كذلك ، إذ أن الذرات المعينة يمكنها أن توجد فقط فى حالات محددة جداً من

الطاقة ، ويعبر عن ذلك عمليا بالقول بأن مستويات الطاقة ليست متواصلة ، ولكنها كماء (quantized) . وكنتيجة مباشرة لذلك فإن الفرق في الطاقة بين مستويي طاقة محددين يكون محدداً (fixed) ، وأن تلك الاشعاعات ذات الترددات المحددة فقط هي التي يمكن امتصاصها بواسطة جزيء ، أو ذرة معينين . وبالنسبة لنفس النوع الكيميائي ، يكون ترددات تلك الإمتصاصات هي نفسها لجميع الجزيئات ، ولكنها تختلف بالنسبة لجزيئات نوع كيميائي مختلف . وتنطبق نفس القاعدة بالنسبة للذرات . وإن التردد الفريد الذي يتميز بإمتصاصه نوع كيميائي جزيئي معين - يعتبر أساس سبكتروسكوبية الإمتصاص . وسوف نوضح فيما يلي البراهين العملية لهذه القواعد الهامة .

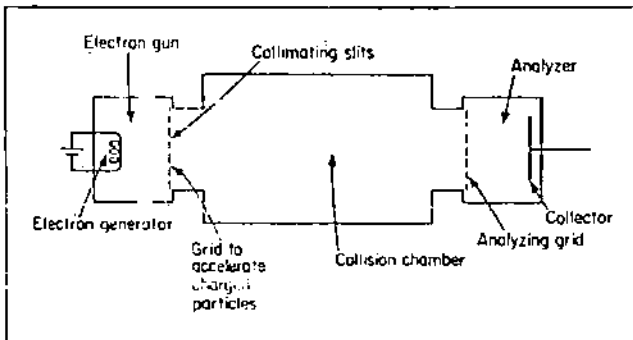
ب - امتصاص الطاقة بواسطة الذرات

Absorption of Energy By Atoms .

١ - تجربة فرانك هيرتز

عندما يتصادم جسيमान ، فإنه عادة ما يحدث تبادل للطاقة بينهما . فبعد حدوث تصادم غير مطاطي (inelastic) ، فإنه عادة ما يتحرك أحدهما بسرعة أكبر ، بينما يتحرك الآخر بسرعة أبطأ بالمقارنة بالحال قبل التصادم . وبالعكس ، فإنه في حالة التصادم المطاطي (elastic) سوف لا يحدث تبادل للطاقة ، ويتحرك كل من الجسيمين بنفس سرعتهم قبل التصادم ، وبعده .

وإذا أمكننا قياس سرعة أحد الجسيمين قبل تصادمه غير المطاطي ، وبعده ، فإنه يمكننا حساب كمية الطاقة التي انتقلت في هذه العملية . وقد استخدم فرانك ، وهيرتز (1914) هذا



شكل (١) جهاز فرانك - هيرتز لدراسة عملية التصادم بين ذرات ، وجزيئات

المبدأ في دراسة عمليات التصادم بين ذرات ، والكترونات . ويتكون هذا الجهاز (شكل ١) من ثلاثة أجزاء رئيسية ، الجزء الأول عبارة عن فتيلة ساخنة لقذف الالكترونات ، تحرر أعدادا كبيرة جدا من إلكترونات ذات طاقة منخفضة جداً . ويوجد الكترود موجب الشحنة على هيئة شبكة لجذب الالكترونات ، وإسراعها . وتسمح الثقوب في الشبكة للالكترونات بأن تمر عبرها ، كما تدخل فتحات تجعلها متوازنة (collimating slits) . والالكترونات التي تتحرك في الإتجاه المطلوب فقط هي التي تسمح لها الفتحات التي تجعلها متوازنة بحيث تدخل حجرة التصادم في الجهاز ، والتي تحتوي على غاز أحادي الذرية . ويكون الضغط داخل تلك الحجرة مقلخا ، بحيث لا يؤدي إلا إلى حدوث تصادم واحد عادة بالنسبة للإلكترون أثناء مروره خلال الحجرة . (المكونة الثانية في الجهاز) .

والمكونة الثالثة الرئيسية في الجهاز عبارة عن مستبين ، يقيس طاقة الالكترونات بعد أن تكون قد عبرت غرفة التصادم . إذ يوضع مستبين بسيط مثل خلية ضوئية ، أو مجمع (collector) خلف قطب على هيئة شبكة مزودة بجهد سالب . والالكترونات ذات الطاقة المنخفضة ، سوف ترتد بواسطة الشبكة سالبة الشحنة ، ولا تصل إطلاقا إلى الخلية الضوئية . وإن تلك الالكترونات فقط التي تكفى سرعتها (أى طاقتها الانتقالية) لكي تدفعها عبر القطب السالب ، هي التي يمكنها أن تصل إلى المستبين . وقد ساعد هذا الجهاز على إمكانية التمييز بين الإلكترونات ذات الطاقة الأكبر مما يلزم ، بحيث تدفعها إلى إختراق الشبكة السالبة ، أما الالكترونات الأخرى ذات الطاقة غير الكافية ، فلا يمكنها أن تقوم بذلك الإختراق .

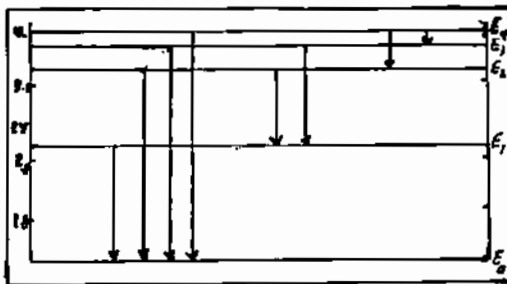
٢ - مستويات الطاقة في الذرات

أوضحت تجربة فرانك - هيرتز أن تلك الالكترونات التي يتم التحكم في إسراعها إلى طاقات حركية منخفضة فقط بواسطة الشبكة موجبة الجهد ، قد قامت فقط بتصادم مطاطي في حجرة التصادم . ويتوالى زيادة طاقة الالكترونات فإن تصادمها مع الذرات في حجرة التصادم سوف يبقى مطاطيا حتى تصل الطاقة إلى قيمة حرجة تعرف بقيمة حد التشيع أو التخمة (threshold value) . وتكون قيمة حد التشيع هذه ثابتة بالنسبة لجميع ذرات نفس العنصر ، ولكنها تختلف عنها بالنسبة لذرات عناصر أخرى مختلفة . فهي مثلا 1.6 eV للسيريزيوم ، 4.9 eV للزئبق ، 6.6 e.V النيون (eV . = electron volt) ففي تجربة لفرانك - هيرتز ، ادخلت ذرات عديدة من الزئبق في غرفة التصادم ، ثم

قذفت بالكترونات طاقتها 2 eV . وإذا بقيت طاقة الالكترونات المتبقية عند 2 eV ، لعلنا أن التصادمات بين الذرات ، والالكترونات في غرفة التصادم كانت مطاطية . وفي مجموعة ثانية من الظروف أزيدت طاقة الالكترونات الضاربة إلى 6.0 eV فلوحظ أن طاقة بعض الالكترونات المنبثقة بعد التصادم كانت 1.1 eV . وتدل هذه النتيجة على أنه قد حدثت في الغرفة تصادمات غير مطاطية ، أدت إلى إزاحة $(6.0 - 1.1 \text{ eV})$ من طاقة الالكترونات

وإن الذرة التي صدمت أثناء عبورها خلال غرفة التصادم ، كانت في حالة ما ثابتة (some stationary state) E_0 قبل التصادم . وأثناء التصادم انتقلت إليها طاقة قدرها 4.9 eV ، ودخلت إلى حالة ثابتة أخرى E_1 . والفرق بين هاتين الحالتين من الطاقة من E_0 إلى E_1 كان 4.9 eV . وبذلك تخبرنا التجربة بأنه يوجد للذرة حالتان للطاقة E_0 ، E_1 ، والفرق في الطاقة بينهما يساوي 4.9 eV .

وبزيادة طاقة الالكترونات الضاربة ، يمكننا أن نعين العديد من حالات الطاقة الأعلى E_2 ، E_3 ، E_4 ... الخ بالنسبة للذرة . وأن الطاقة الممتصة بواسطة الذرة لكي تصل إلى تلك الحالات هي $E_3 - E_0$ ، $E_4 - E_0$... وهكذا . أما الإنتقال من E_0 إلى E_1 ، أو من E_1 إلى E_2 ، فإنه يكون ممكنا ، ولكنه غير محتمل . والسبب في ذلك هو أنه يوجد في غرفة التصادم عدد قليل جدا من الذرات في أي وقت واحد في الحالة E_1 ، ولذلك فإن التصادمات التي تحدث بين الالكترونات ، والذرات في الحالة E_1 سوف تكون قليلة جدا . ونظرا لوجود مثل هذا العدد القليل جدا من تلك التصادمات ، فإنه لم يلاحظ إنتقالات كثيرة من E_0 إلى E_1 ، وبالتالي أعلن القائمان بالتجربة أن هذا الإنتقال غير محتمل . وبهذا أصبح القائمان بالتجربة قادرين على إستنباط مخططا لمستويات الطاقة ، بالنسبة لذرات معينة في الغرفة



(انظر الشكل ٢)

شكل (٢) مستويات الطاقة (بالالكترون فولت) بالنسبة لذرات الزئبق .

وعندما تصل الذرات الى مستويات طاقة عالية E_1 , E_2 , E_3 ... ، فإنها عادة ما تنبعث منها طاقة ، وتعود ثانية إلى مستوى الطاقة الأدنى E . وتعتبر هذه الطاقة المشعة أساس أطياف الانبعاث (emission spectra) . وعمليا يستخدم مخطط طيف الانبعاث فى إستنباط مخططات مستويات الطاقة .

وكما علمنا من قبل ، فإن العلاقة بين مستويات الطاقة ، وتردد الإشعاع المنبعث هي $(\Delta E = h\nu)$ ، حيث h - ثابت بلانك ، ويعبر المقدار $\Delta E = E_1 - E$ عن الطاقة المفقودة بواسطة الذرة ، ν - تردد الاشعاع المنبعث .

وتوضح تجربة فرانك - هيرتز أنه لا يمكن لذرة أن تمتص جميع الإشعاعات المتاحة لها ، ولكنها تمتص فقط تلك الإشعاعات التى تؤدى بها إلى أن تنتقل من مستوى طاقة ثابت ومحدد مثلا E ، إلى مستوى طاقة آخر E_1 .، ويقال ان النظام مكى (quantized) . أو بعبارة أخرى تشتمل الذرة على مستويات طاقة معينة ومحدده . ويمكن القول أيضا بأنه توجد مستويات معينة للطاقة ، ومسموح بها فى الذرة .

ج - امتصاص طاقة بواسطة جزيئات

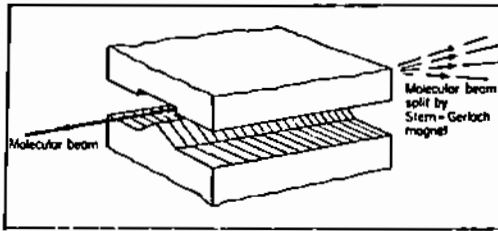
يؤثر مجال مغناطيسى بقوة ما على أى شحنة كهربية تمر خلاله ، فإذا كانت الشحنة الكهربائية عبارة عن تيار كهربى مار فإن القوة الناشئة تكون عمودية على اتجاه سريان التيار الكهربى ، وعلى المجال المغناطيسى . وإذا كان التيار يسرى فى سلك على هيئة حلقة دائرية ، فإن القوى المؤثرة بواسطة المجال المغناطيسى على الحلقة الدائرية ، تميل إلى أن تلغى بعضها البعض ، نون أن تترك محصلة تأثير قوى . ولكن فى مثل هذه الحالة ، سوف يبقى تأثير التوائى (عزم لى torque or twisting effect) . ولكن إذا كان المجال المغناطيسى غير منتظم ، سوف توجد محصلة قوى مغناطيسية على الحلقة . وعند مركز الحلقة تتناسب طاقة الوضع المغناطيسية تناسبا طرديا مع المجال المغناطيسى الخارجى . وقد تأخذ هذه الطاقة شكل عزم لى على الحلقة ، أو مجال مغناطيسى حسب وضع الحلقة فى المجال . ويعبر عن الطاقة المؤثرة بالعلاقة التالية

$$E = \mu_{eff} H$$

حيث H - شدة المجال المغناطيسى ، μ_{eff} - ثابت التناسب

وبناء على تلك الظاهرة ، فقد قام شتيرن (Stern) ، وجيرلاخ (Gerlach) (1921)

بدراسة الخواص المغناطيسية للجزيئات ، حيث قاما بتجهيز مجال مغناطيسي غير منتظم ، فيما يعرف بمغناطيس شتيرن - جيرلاخ (شكل ٣) . وكان هذا المجال المغناطيسي غير المنتظم ضروريا ، لإحداث محصلة تأثير مجال مغناطيسي عند جميع النقاط . ثم قاما بإمرار شعاع من جزيئات خلال المجال المغناطيسي . وكان شعاع الجزيئات متوازيا بدقة ، بحيث يكون للجزيئات نفس كمية الطاقة الحركية الإنتقالية قبل دخولها المجال المغناطيسي . وعند نقطة وصول الجزيئات إلى شاشة موضوعة بعد المغناطيسي ، فقد أمكن اكتشاف الإنحرافات التي تحدث للشعاع الجزيئي ، بما فيها الإنحرافات الصغيرة .



شكل (٣) مغناطيس شتيرن - جيرلاخ

وقد لوحظ أن الشعاع الجزيئي المتوازي بدقة قد انفلق (split) إلى عدد من الأشعة الأصغر ، ومتساوية الشدة ، وذلك بتأثير المجال المغناطيسي . فمثلا أنفلق شعاع من ذرات الهيدروجين ، أو الفضة إلى شعاعين ، ومن ذرات الأكسجين إلى

خمس ، ومن جزيئات الأكسجين إلى ثلاث ، ومن النيتروجين إلى أربع ، أما أشعة الهيليوم ، فلم يحدث لها أنفلاق أو إنحراف . وعندما أثر مغناطيس

شتيرن - جيرلاخ آخر على أحد الأشعة الجزيئية المنبثقة من المغناطيس الأول ، والناتج عن أنفلاق الشعاع الرئيسي الأول ، لوحظ عدم حدوث أنفلاق آخر ، بشرط أن يكون إنحراف المغناطيس الثاني في نفس اتجاه إنحراف المغناطيس الأول .

وقد أوضحت هذه التجربة ما يلي : أولا أن الجزيئات تمتلك عزما مغناطيسيا (magnetic moment) ، وهو الذي تسبب في حدوث أنحراف للشعاع الجزيئي عند مروره خلال المجال المغناطيسي . وثانيا أن جميع الجزيئات لا تمتلك نفس العزم المغناطيسي ، ولكن يكون لبعضها مجالات أعلى من الأخرى . وهذا التباين صحيح ، سواء كان الشعاع جزيئيا ، أو ذريا . ثالثا . أتضح أن الشعاع ينقلق إلى عدة أشعة أخرى منفصلة متميزة ، ومحددة جداً ، ومتساوية مع بعضها البعض في الشدة .

كما تدل هذه النتائج على أن الجزيئات توجد فقط في حالات محددة جداً

(well - defined states) ، وتعرف هذه الحالات المغناطيسية ، بالحالات المسموح بها (permitted states) ، أو حالات أيجن (eigen states) . كما عرفت مستويات الطاقة المصاحبة لتلك الحالات ، بمستويات الطاقة المسموح بها (permitted eigen level) أو قيم أيجن المسموح بها (permitted eigen values) . وأكبر قيم أيجن هذه ، يرمز له بالرمز μ ، ويعرف بالعزم المغناطيسي للذرة ، أو الجزيء (magnetic moment) . ويعبر عن الفرق بين قيم أيجن المتجاورة بالعلاقة (μ / j) ، كما يعبر عن تتابع قيم أيجن بالنسبة لنوع معين بالعلاقة

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_m / j$$

حيث μ_{eff} - العزم المغناطيسي

m ، j أعداد كم ، حيث m - أى عدد

صحيح بين $m \pm 1$. فمثلاً إذا كانت النهاية العظمى

بالنسبة لعدد الكم m هي 2 ، فإنه عندما تكون

$m = 2$ ، وكانت $[\mu_{\text{eff}} = \mu_0 \cdot (\text{أكبر قيمة})]$ ، فإن

النهاية الصغرى لقيمة المقدار μ_{eff} هي $(-\mu_0)$

ويكون الفرق بين كل مستوى طاقة هو $(\frac{1}{j}) \cdot \mu$.

حيث لا تساوى μ_0 مقسومة على عدد المستويات بين $(+\mu_0)$ ، $(-\mu_0)$ - (انظر الشكل ٤) .

١ - نظرية الكم Quantum Theory

توضح تجربة شيترن - جيرلاخ مبدأ هاماً جداً بالنسبة للسبكتروسكوبية (المطيافية) ،

وهو وجود حالات أيجن (أى حالات مسموح بها ، أو حالات للطاقة يمكن أن يوجد فيها

جزيء ، أو ذرة لفترات طويلة أو قصيرة من الزمن) إذ يمكن لجزيء أو ذرة أن يوجد في

حالات بينية من الطاقة (intermediate energy states) لفترة عابرة فقط من الزمن ،

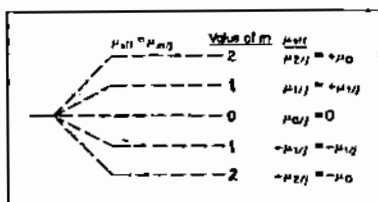
وذلك عندما تنخفض أو ترتفع إحدى الحالات إلى الأخرى .

وحيث أن كلا من المجال الكهربى ، والمجال المغناطيسى ، والمكونين للإشعاع

الكهرومغناطيسى ، يتغيران دورياً مع الزمن (مثل تغيرها مع المسافة أيضاً) فإن تأثيرهما

على طاقة وضع الجزيء ، أو الذرة ، يعتبر أيضاً عاملاً معتمداً على الزمن (مثل اعتماده

على المسافة) . وبذلك ، فإن افتراضاتنا السابقة ، والخاصة ببقاء الحال على وضعه كما



قيم أيجن لشعاع جزيئى

هو، بون تغيير ، بتغير الزمن ، لا يمكن استخدامها عندما ندرس التعامل المتبادل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي ، والذرات ، أو الجزيئات . وبدلا من ذلك ، يجب استخدام معادلات ميكانيكا الكم التي تعتمد على الزمن ، وبالرغم من أننا لن نحاول إجراء إستنباطات ، أو مناقشات بالتفصيل للعلاقات التي تعتمد على الزمن ، إلا أننا سوف نقدم النتائج ببساطة . وسرعة الإشعاع الكهرومغناطيسي هي سرعة الضوء ($c = 3 \times 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$) ويعتبر الضوء المرئي نوعا من الاشعاع الكهرومغناطيسي .

وإن النظام الجزيئي ، أو الذري الذي يحتفظ ببقاء حالته بون تغيير ، قد يوجد فقط في بعض حالات الطاقة ، ويمكن التنبؤ بهذه الحالات بواسطة معادلات مستنبطة ، تعتمد على قيم معينة لبعض أعداد الكم .

وإن انتقال جزيء ، أو ذرة من حالة طاقة منخفضة إلى حالة أعلى ، وهو الذي يحدث عند امتصاص طاقة مشعة ، يعتبر أساسا لجميع طرق سبكتروسكوبية الامتصاص ، مثل امتصاص ir ، الامتصاص الذري (atomic absorption) ، امتصاص uv ، وامتصاص أشعة (X) .

كما يمكن للجزيء أيضا أن يهبط من حالة طاقة اعلى أو قيمة أيجن أعلى ، إلى حالة أو قيمة أدنى ، وعادة ما يصاحب هذا الإنتقال انبعاث طاقة مشعة . ويعتبر مثل هذا الإنتقال أساس جميع طرق سبكتروسكوبية الإنبعاث مثل الفلوريسية الجزيئية ، وفلوريسية أشعة (x)، وفوتومترية اللهب ، وسبكتروجرافية الإنبعاث .

ولكى يمكن أن يحدث تغيير في الحالة ، يجب أن يقوم النظام بامتصاص ، أو إنبعاث كمية من طاقة تساوى بالضبط الفرق في الطاقة بين حالتين . وعند الإنتقال من حالة ذات طاقة E_1 ، إلى أخرى ذات طاقة E_2 ، يجب على النظام أن يمتص (أو يبعث في حالة الانتقال في الإتجاه المضاد) دفعة (packet) من طاقة ΔE ، بحيث أن $\Delta E = E_2 - E_1$ ، وإن حالات الطاقة المشار إليها ليست مقتصرة على العزم المغناطيسي .

وإن نتائج معاملة ميكانيكا الكم التي تعتمد على الزمن ، تؤيد اقتراح بلانك (Planck) ، الذي ينص على أن المادة يمكنها فقط أن تمتص طاقة من إشعاع كهرومغناطيسي ، بشرط أن يتحدد تردد الإشعاع الممتص من العلاقة

$$\nu = \Delta E / h = (E_2 - E_1) / h$$

أي أن التردد يجب أن يكون مساويا للفرق المطلق بين طاقتي حالتين كميتين

(quantized states) ممكنتين ، مقسوما على ثابت بلانك . وتنطبق نفس هذه العلاقة على شعاع منبعث، حينما يمكن للجزء أن يغير حالته من حيث الطاقة إلى حالة أخرى ممكنة ، وذلك بإنبعاث إشعاع ذي تردد (ν) طبقا للعلاقة $\nu = \Delta E / h$.

وتعتبر تلك العلاقة أعظم العلاقات أهمية ، والتي يعتمد عليها المجال العلمى للسبكتروسكوبية . وتعرف السبكتروسكوبية (أو المطيافية) بأنها عبارة عن دراسة إمتصاص إشعاع ، أو إنبعاثه بواسطة المادة .

وينتج عن المعاملة المعتمدة على الزمن (time dependent treatment) تحديدات أخرى ، بالنسبة لأنواع الجزيئات التي تمتص ، أو ينبعث منها إشعاع ، وكذلك بالنسبة للتحويلات المحدودة فى الطاقة ، والتي يمكن أن تصاحب مثل هذا الإمتصاص أو الإنبعاث ، وسوف نناقش تلك القواعد الانتقائية (selection rules) كلما استحدثت مناسبة لذلك. وعند هذه النقطة ، يجب الإشارة إلى أنه يوجد نمطان رئيسيان من التعاملات المتبادلة التي قد تحدث بين المادة ، والإشعاع الكهرومغناطيسى ، ويعرف أحدهما بالإمتصاص الرنينى (resonance absorption) ، وهو ذلك النمط الذى يناقش حاليا ، وفيه يمتص الجزيء ، أو الذرة طاقة من إشعاع ، ويتحول من إحدى الحالات الممكنة للطاقة التى تبقى على وضعها دون تغيير (conservative state) ، أو ما يعرف بحالة ثابتة (stationary state) إلى أخرى . وهو يمكن أن يحدث فقط إذا كانت $(h\nu = hc/\lambda = E_2 - E_1)$. ويعرف النمط الثانى بالإمتصاص غير الرنينى (nonresonance absorption) ، والذى يتضمن إمتصاص كمية من طاقة تتسبب فى تحول النظام من حالة ثابتة ، إلى أخرى غير ثابتة (nonstationary state) . أى أنها تلك الحالة التى ليست من الحالات التى تنتج من معاملة تعتمد على الزمن ، كما فى الأبواب السابقة . وتلك الحالة الجديدة غير ثابتة ، إذ يقوم النظام بإشعاع سريع لبعض طاقته التى امتصها أو كلها ، عاندا إما الى حالته الاصلية ، أو حالة ما أخرى تبقى على وضعها دون تغيير (conservative state) . والظاهرة غير الرنينية هامة بالنسبة لتشتت رامان (Raman scattering) ، وحيود أشعة x (x - ray diffraction) وسوف نناقشهما مرة ثانية عند دراستهما فيما بعد .

وإن معظم الأشكال الحركية للجزيئات ، والذرات تكون محكومة بنظرية الكم . ويمكن أن توجد فقط فى حالات الطاقة المسموح بها . وتشتمل أهم تلك الحركات ما يلى :

٢ - الحركة الجزيئية Molecular Motion

١ - دوران الجزيئات Rotation of Molecules

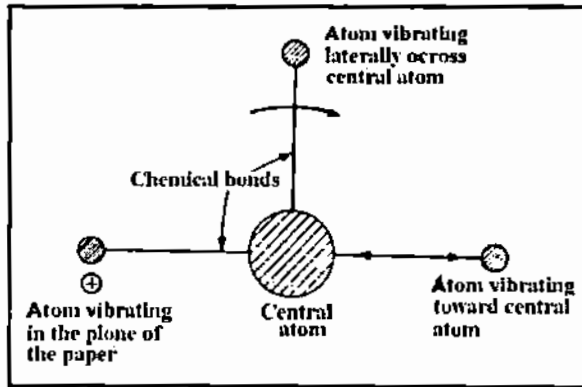
مثل جميع الأجسام غير مقيدة الحركة ، فإن الجزيئات تدور في الفراغ . وينتج عن ذلك الدوران طاقة دورانية . وكما هو الحال بالنسبة للعزم المغناطيسي ، فإنه يمكن للجزيئات أن توجد فقط في حالات معينة ، ومحددة جداً من الطاقة الدورانية . وإن إمتصاص طاقة ، يؤدي إلى حدوث إنتقالات من إحدى المستويات إلى آخر ، ويدور الجزيء بسرعة اكبر . وينتج عن ذلك ما يعرف بطيف الدوران (rotational spectrum) . وإن الطاقات الممتصة لهذا النوع من الحركة الجزيئية تكون صغيره جداً . والمدى من الطيف الذي يقع فيه الإشعاع الممتص ، يكون في منطقة تردد الراديو (radio frequency) ، أو موجة الميكرو (micro wave) . ومن الجدير بالذكر أن سيكتروسكوبية منطقة موجة الميكرو غير مكتشفة إلى حد كبير ، نظراً للصعوبات العملية التي تصاحب دراستها .

ب - إهتزاز الجزيئات Vibration of Molecules

يقوم تجمع من ذرات يكون إحدى مكونات جزيء ، بحركة إهتزازية بنفس الطريقة التي تقوم بها أجسام أكبر . ويمكن تصور الجزيئات على أنها عبارة عن تجمع من أوزان (ذرات) متصلة ببعضها بواسطة أجسام زنبركية (روابط كيميائية) . ويمكن للذرات أن تهتز ناحية ، أو بعيدا عن بعضها البعض . أو يمكنها الانثناء بزاوية قائمة نحو بعضها البعض ، كما بالشكل (هـ) . وحينما تؤدي ذلك ، فإنها تبتدى طاقة اهتزازية . وكما هو الحال بالنسبة للعزم المغناطيسي ، فإن هناك مستويات طاقة محددة ، أو قيم أيجن محددة ، وهي تلك المسموح بها . وإن طاقة الاشعاع المصاحبة لهذا الانتقال بين تلك المستويات من الطاقة ، ممكن وصفها أيضا بالعلاقة

$$\Delta E = h\nu$$

ويقع مدى الطول الموجي لهذه الطاقة المشعة ، في المنطقة تحت الحمراء ir . وعادة ما يقع بين 0.8μ ، 200μ وإن امتصاص اشعاع ir عادة ما يسبب إهتزاز أجزاء من الجزيء القائم بالامتصاص . وغالبا ما يكون اهتزاز جزيء مصحوبا بزيادة في دوران نفس الجزيء ، وبالتالي ، فإنه عمليا ، تكون الطاقة الممتصة مرادفة لتجمع من طاقة الإهتزاز ، وطاقة الدوران . ويهيبء ذلك التجمع أساس سيكتروسكوبية إمتصاص ir . وهي إحدى الطرق السبكتروسكوبية في التحليل . وباستخدام تلك التقنية ، فإنه يمكن إستنباط شكل



شكل (٥) امتزاز ذرات في جزيء .

الجزىء ، وتركيبه ، وكذلك تحديد تركيب مخاليط من جزيئات (مثل المحاليل) .

ج - إمتصاص طاقة للانتقالات الالكترونية في جزيئات .

أن الالكترونات في جزيء تسكن في أوربيتالات ذات مستويات طاقة محددة جداً . وعند الظروف العادية ، يكون الجزيء غير مثار ، وتكون الالكترونات الأوربيتالية في أدنى أوربيتال ، والذي يعتبر في أدنى حالة طاقة ، أو في الحالة القاعية (المستقرة ground state) .

وإذا أمتص الجزيء طاقة مشعة كافية ، فإن الالكترون يتحرك من أوربيتال ذي أدنى حالة للطاقة ، إلى أوربيتال ذي طاقة أعلى . ويقال حينئذ أن الجزيء أصبح مثارا ، وينتقل الالكترون إلى مستوى طاقة مثار .

وكما رأينا من قبل ، فإن مستويات الطاقة تلك ، محددة جداً ، وقيمها مدونة ، وأن كمية الطاقة اللازمة لتحريك الكترون إلى أوربيتال ذي طاقة أعلى ، يرادف تلك الموجودة في المنطقة فوق البنفسجية من طيف الاشعاع الكهرومغناطيسى ، ويعتبر طول الموجى أنه يقع بين 8000Å ، إلى 2000Å . وحينما تكون الالكترونات جزءا من ذرة ، فإن الطول الموجى للإشعاع المتضمن يكون محددًا جداً ، ويمتد على مدى ضيق جداً من شرائط إمتصاص . ولكن عندما يكون الإلكترون الأوربيتالى جزءا من جزيء ، فإن الطاقة اللازمة لتحريك الكترون من الحالة القاعية ، إلى حالة مثار ، يتغير طبقا لنوع الرابطة الجزيئية التي يوجد بها الالكترون . فمثلا تتطلب الالكترونات في روابط البارافينات طاقة أعلى من الالكترونات

الموجودة فى الروابط غير المشبعة مثل المركبات الأروماتية . وعلاوة على ذلك فإن طاقتى الإهتزاز ، والنوران للجزيئات ، تضافان إلى الطاقات الالكترونية .

فإذا درسنا طيف إمتصاص لإشعاع UV ، بواسطة عدد كبير جداً من جزيئات من نوع واحد لمركب ما ، فإننا نجد أن جزيئات مختلفه منها تتطلب كميات مختلفة من الطاقة لكي تصبح مثارة . ويتأتى هذا الفرق نتيجة للاختلاف بينها فى الطاقة الاهتزازيه ، أو الدورانية للجزيئات المختلفة . ويؤدى هذا الاختلاف الى امتداد الطاقة الممتصه على مدى واسع من الترددات (أو شرائط امتصاص (absorption bands)) ، بدلا من خطوط إمتصاص (absorption lines) عند تردد واحد فقط .

ويتحدد شرائط ، أو خطوط أمتصاص UV ، فإنه يمكن تحديد المركبات الكيميائية ، أو الذرات . وبالنسبة للجزيئات يكون عدد قليل من مستويات الطاقة هو المسموح به . وعادة ما يكون طيف الإمتصاص بسيطا ، ويعطى مدى طول موجى عريض .

د - تأثير امتصاص طاقة Effect of the absorption of energy

لقد رأينا أنه يوجد ثلاث أنواع رئيسية للحركة فى الذرات ، والجزيئات ، والتي ينتج عنها حدوث نوران ، اهتزاز ، وإثارة إلكترونية . وان الذى يتحكم فى اهتزاز جميع الجزيئات ، ودورانها ، هو الشكل الكلى للجزيء ، وكتلة أجزائه المتعددة . وهذه الاجزاء هى المجموعات الوظيفية (functional groups) مثل تلك الموجودة فى الاحماض الكاربوكسيلية ، والالدهيدات ، أو الذرات المتضمنة فى الجزيء ، مثل النيتروجين ، الاكسجين ، أو الهيدروجين . وإن امتصاص اشعاع IR هو المعنى بتحليل المجموعات الوظيفية ، ومكونات الجزيئات ، على وجه الخصوص الجزيئات العضوية .

ومن ناحية أخرى ، تحدث إثارة الكترونية ، نتيجة لامتصاص ضوء فوق بنفسجى (UV) . وهو يعتبر هاما بصفة خاصة عندما تكون الالكترونات المتضمنة سهلة الإثارة ، تحتوى الذرات الخالصة غير المرتبطة (free atoms) على الكترونات سهلة الإثارة ، مثل ما تقوم به الجزيئات العضوية غير المشبعة ، كالمركبات الأروماتية ، والأوليفينات ، أو الجزيئات التى تحتوى هاليدات ، أو مركبات نيتروجينية . وغالبا ما تكون طرق التحليل المعتمده على هاتين الظاهرتين غير محطمة ، لأنها تتضمن فقط حركة الجزيئات ، كما أن تقييم هذه الحركات لا يتطلب تحطيم جزيئات .

وإذا أزيد تردد الاشعاع الى ما بعد مدى V ، فإن الاشعاع قد يصبح قويا

(energetic) لدرجة تكفى لإزاحة الكترون من الاغلفة الداخلية للذرة . وعندما يحدث ذلك ، فإن الالكترونات من الأغلفة الخارجيه سوف تكمل الاغلفة الداخلية . وهذه الازاحة تولد أشعة x . وبالنسبة للذرات التى تمتص أشعة x ، وإبعائها ، فإن الطول الموجى المعتص ، أو المنبعث يعتمد على مستويات طاقة الأغلفة الالكترونية الداخلية (inner) ، والخارجية (outer) . ولا تتأثر هذه المستويات بحالة الاتحاد الكيميائى للذرة . ولهذا السبب ، فإن امتصاص اشعة x ، أو إبعائها يكون مفيداً بصفة خاصة فى التحليل العنصرى ، وهو غالباً لا يعتمد على الشكل الكيميائى للعناصر . ويكون حيود أشعة x أيضاً ذا فائدة فى قياس أبعاد البلورات .

وإن الأشعة الكهرومغناطيسية ذات الطاقة الأعلى من طاقة أشعة x ، تنبعث من بعض الذرات ذات النشاط الاشعاعى (radioactive atoms) . ويكون ذلك الإشعاع فعالاً لدرجة يمكنه معها الاختراق حتى يصل الى نويات الذرات المعرضة له . وعندما يمتص هذا الاشعاع بواسطة نواة أحد العناصر ، فإن الذرة يحدث لها تحول (transmutation) ، أى أنها سوف تصبح ذرة لعنصر آخر . وقد يكون لها بالتالى نشاط اشعاعى . ويعتبر امتصاص مثل هذه الاشعاعات ذات الطاقة العاليه جداً اساس العلم النووى (nuclear science) . وإن نويات الذرات هى فقط التى تكون معنية بالتعامل المتبادل مع الاشعاع . وبذلك فإن الاشعاع مفيد بالنسبة للتحليل العنصرى ، وإذا وضع نظير مشع لعنصر بدلاً من نظير عادى (مثل ^{14}C بدلاً من ^{12}C) فإنه يمكن تتبع مسار ذرة معينة فى تفاعل كيميائى . ويعتبر ذلك أساس كيمياء تتبع المواد المشعه (radio tracer chemistry) .

د - انبعاث الطاقة الشعاعية بواسطة ذرات ، وجزيئات ، وطرق الانارة الالكترونية فى الدارات .

يمكن للجزيئات أو الذرات أن ينبعث منها اشعاع فى جميع أجزاء الطيف ، بدءاً من تردد الراديو الى اشعاع النشاط الاشعاعى . وأكثر المناطق عمقا فى دراستها هى مدى طيف منطقة UV . ويتضمن ذلك اثاره الالكترونات الخارجيه فى جزيء أو فى ذرة ، وتعرف بالاثارة الالكترونية ، التى نوقشت من قبل .

فعندما تمتص جزيئات ، أو ذرات ، طاقة مشعة ، وتصبح مثارة ، كما ذكر من قبل ، فإنها تبقى فى الحالة المثارة لمدة صغيرة جداً (حوالى 10^{-6} sec) ، ثم تقوم الذرة أو

الجزء بابعث فوتون من الطاقة ، وتعود الى الحالة القاعية (ground state) ، أو الحالة غير المثارة. وإن مستويات طاقة ذرات أحد العناصر ، تختلف عن مستويات طاقة عنصر آخر . ويوجد لجميع الذرات مستويات طاقة عديدة ، يمكن أن يوجد فيها الإلكترون . والفرق في الطاقة بين تلك المستويات يساوي $E_2 - E_1$ ، أو $E_3 - E_2$ ، أو $E_4 - E_3$ ،... وهكذا . وبالنسبة لكل تغيير ، فإن القفزة في الطاقة من أحد المستويات الى التالي ، يكون مختلفا . وتبعاً لذلك ، فإن قيم $h \nu$ تكون مختلفة . وبذلك ، فإنه بالنسبة لكل انتقال ، سوف ينبعث اشعاع يختلف من انتقال الى آخر . ويعنى ذلك أن كل عنصر يكون قادراً على إبعث اشعاعات ذات اطوال موجية عديدة ، ومختلفة . وإن الخطوط الدالة على الإبعث هذه تشكل الطيف المنبعث الابتدائى للعنصر ، بحيث يكون بالنسبة لعنصر معين مختلفاً عنه بالنسبة لعنصر آخر. ويهيم هذا الفرق اساس سبكتروسكوبية الطيف المنبعث . كما يساعد فى التعرف على العنصر الذى ينبعث منه الاشعاع ، مما يهيم أكثر الطرق أهمية بالنسبة للتحليل العنصرى الوصفى .

ويحدث مثل هذا النوع من التغيرات فى الطاقة بالنسبة للإلكترونات فى الجزيئات ، ما عدا أنه فى هذه الحالة ، تكون الإلكترونات المتضمنة فى العملية هى تلك الموجودة فى الأوربيبتالات الجزيئية ، وليس فى الأوربيبتالات الذرية . وينتج عن الانبعاث الجزيئى ما يعرف بالفلوريسنس الجزيئية ، أو الفسفوريسنس (molecular fluorescence or phosphorescence) . ولا تقوم جميع الجزيئات بعملية الفلوريسنس ، إذ أن عددا قليلا من الجزيئات يقوم بعملية الفسفوريسنس . وتكون شدة الفلوريسنس عالية جدا . ويمكن استخدام هذه الظاهرة فى التعرف على تركيزات صغيرة جدا لمركبات معينة . وفى الوقت الحالى ، لا توجد ظاهرة انبعاث هامة تتضمن اشعاع فى منطقة ir ، أو فى منطقة تردد الراديو .

ولكن ، يحدث انبعاث اشعاع عندما تصبح الإلكترونات الخارجية (outer) مثارة ، مثل ذلك الذى يقاس فى سبكتروسكوبية الإنبعاث (emission spectroscopy) . وعندما يحدث خلل بالنسبة للإلكترونات الداخلية (inner) ، سوف تنبعث أشعة x . كما أنه عندما تتحطم نواة ، فإنها غالبا ما تصبح نشطة اشعاعيا (radio active) . وهناك طرق عديدة لاثارة الذرات وأهمها ما يلى :

١ - الاثارة بالحرارة الكهربائية : إذ تكون طاقة الشرارة الكهربائية عالية جدا ،

بحيث تؤدي الى تكسير العينة التي توضع بين طرفيها الى جزيئات ، أيونات ، وكذلك ذرات مثارة . وان جميع الذرات المختلفة الناتجة حينئذ ، سوف ينبعث منها طيف . ويعتبر ذلك أساس سيكتروسكوبية الطيف المنبعث .

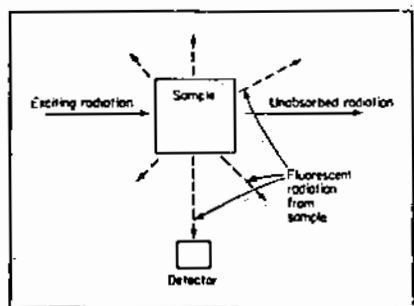
٢ - **الاثارة بواسطة لهب** : تتكسر الجزيئات ، وتثار الذرات بتأثير الطاقة الحرارية للهب الذي توضع فيه العينة . وسوف تشع الذرات المثارة الطيف المميز لها . ويعتبر ذلك أساس فوتومتريّة اللهب (flame photometry) .

وتكون طاقة اللهب ، أقل منها بالنسبة لطاقة الشرارة الكهربائية . ولذلك سوف تثار الذرات الى حالات مثارة أدنى من تلك الحالات الخاصة بالاثارة بواسطة الشرارة . ومن الممكن حدوث انتقالات أقل ، ويحتوى الطيف على خطوط طيفية أقل منها بالنسبة لسيكتروسكوبية الطيف المنبعث .

٣ - **الاثارة بواسطة اشعاع** Excitation by radiation

يؤدي تعريض ذرات لإشعاع ذي طول موجى مناسب ، الى أن تقوم الذرات بامتصاص الاشعاع . وبذلك فإنها تصبح مثارة . ثم تقوم الذرات بإيعات الاشعاع الذي سبق أن امتصته ، وتصبح غير مثارة ، وهى عملية تعرف بالفلوريسنس ، والتي تعتبر اساس الفلوريسنس الذرى ، وهو مجال تحليل لم يطور كلية بعد . كما أنه اساس الفلوريسنس الجزيئى وهو مجال هام جدا فى التحليل .

وعمليا ، تشع العينة بواسطة ضوء u.v. ، حيث يمتص بواسطة الجزيئات التي تصبح مثارة ، ثم إن تلك الطاقة الطيفية (spectral energy) ، سوف تشع ثانية من العينة وذلك فى جميع الاتجاهات . ويقاس شدة الفلوريسنس عند زاوية عمودية على الشعاع الساقط الذى يثير العينة ، فإنه يمكننا فصل شعاع الضوء الذى سبب الإثارة ، وكذلك اشعاع الفلوريسنس المنبعث



شكل (٦) الفلوريسنس الجزيئى .

بواسطة المادة (شكل ٦) .

ومن الطبيعى أن تعود الجزيئات الى الحالة غير المثارة ، نون أن يحدث أى تغيير فى الأوربيتال الجزيئى . ولكن أحيانا يقوم الإلكترون المتضمن بتغيير اتجاه دورانه المغزلى ، قبل

رجوعه الى الحالة القاعية . وان هذا الوضع يجعل انبعاث الاشعاع صعبا ، وذلك لأن الانتقالات المتضمنة ممنوعة (forbidden) . ويحدث الاشعاع على مدى طويل من الزمن . وتعتبر هذه الظاهرة أساس الفسفوريسنس ، وهو مجال تحليلي هام ، وذلك لوجود ضوابط صارمة ؛ تجعل من الممكن الاعتماد على الفسفوريسنس في قياس تركيزات الجزيئات الموجودة ، والقائمة بالإبعث .

و- سبكتروسكوبية الامتصاص Absorption spectroscopy

سبق أن رأينا أن ذرات الهيدروجين تظهر طيفا نريا عندما تتعرض لاشعاع كهرومغناطيسي ، نرى تردد في المدى المناسب (وفقا لقياس معين) . وقد تم شرح هذه الملاحظة على أساس وجود مستويات طاقة غير مترابطة (أى منفصلة discrete) في الذرة . إذ يمكن أن ينتقل الكترون من أحد مستويات الطاقة الى آخر ، نتيجة لامتصاص (أو ابعث طاقة ، امتصاصها من اشعاع كهرومغناطيسي ساقط) وحينئذ يحدث انتقال الالكترون من مستوى طاقة E_2 إلى آخر E_1 (حينما يبعث طاقة) ، مع تغير في الطاقة قدره ΔE ، توضحه العلاقة $\Delta E = h \nu$ ، حيث ν تردد الاشعاع المنبعث أو الممتص .

وبطريقة مماثلة تظهر الجزيئات الأخرى أطياقا . ومن الممكن تمييز أنواع عديدة رئيسية من أطياف الجزيئات ، كل منها مرتبط بنوع معين من التغير في الطاقة داخل الجزيء . ويمكن أيضا ملاحظة كل منها في منطقة مميزة للطيف الكهرومغناطيسي . وعادة ما تترك كأطياف امتصاص ، بحيث أنه نتيجة لامتصاص الاشعاع الساقط ، تحدث زيادة في الطاقة الكلية للجزيء . وتعتبر المطيافية الامتصاصية أعظم التقنيات أهمية لتحديد التركيب الجزيئي . ويمكن ملاحظة الأنواع المختلفة لأطياف الامتصاص ، في مناطق الطيف الكهرومغناطيسي المختلفة في الشكل (٧) ، بالإضافة الى دلالة عن طبيعة الانتقالات المتضمنة . وبالرغم من أن الحدود الفاصلة بين المناطق المختلفة ليست صارمة ، إلا أن العمليات الجزيئية المصاحبة لكل منطقة تختلف تماما في طبيعتها .

Wavelength/m	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}
أشعة X أشعة γ	فوق البنفسجية	المرئية	تحت الحمراء	الأشعة القصيرة أو موجات الميكرو
التغيرات الذرية والإلكترونية	التغيرات الذرية والجزيئية والإلكترونية .	الامتزازات الجزيئية	الدورانات الجزيئية	مستويات طاقة الرنين النوى المغناطيسية

الشكل (٧) العمليات السبكتروسكوبية المساحبة للمناطق المختلفة

في الطيف الكهرومغناطيسي

وعندما يكون جزيء قد امتص إشعاعاً ، فقد يبدو أنه سوف يعيد إشعاعه (re - emit)
كله مرة ثانية ، عند عودته ثانية عند الى مستوى طاقته الأصلي . وبذلك فإنه بالنسبة
لمجموعة من مثل هذه الجزيئات ، سوف تصبح النتيجة المحصلة مساوية للصفر . إذ أنه مثلما
قام عدد من الجزيئات في المتوسط بامتصاص طاقة ، عند لحظة معينة ، سوف يقوم نفس
العدد بإشعاع إشعاع له نفس الطول الموجي . ولحسن الحظ ، فإن السواد الاعظم مما
يعرف بالجزيئات المثارة (excited molecules) (وهي التي تكون في حالة مستوى طاقة
أعلى من الحالة القاعية (ground statet) أنها تعود ثانياً الى أدنى مستوى للطاقة ليس
عن طريق سقطة واحدة في الطاقة ، ولكن عن طريق عدة سقطات ، متضمنة انتقال الطاقة
الزائدة التي نتجت عن الامتصاص ، وذلك عن طريق حدوث تصادمات مع الجزيئات المجاورة،
والموجودة في الحالة القاعية . وفي آخر الامر ، فإن العينة تحت الدراسة سوف تصبح
ساخنه .

المات العامة لميكروسكوبية الامتصاص

General features of absorption spectroscopy

يشتمل جهاز قياس الطيف على معالم أساسية تتضمن مصدرا مناسباً للإشعاع الكهرومغناطيسي. وتقدم العينة للتحليل في الشكل الملائم ، كما يشتمل على جهاز تحليل الإشعاع المستخدم ، ومستبين ملائم لاكتشاف الطول الموجي للإشعاع الممتص . ويوضح الجدول المرافق ملخصاً لطرق التحليل التي سوف يجرى مناقشتها في هذا الفصل .

الرنين النووي المغناطيسي nmr	الموجة القصيرة microwave	تحت الحمراء ir	المرئية visible	فوق البنفسجية U.V	
مصدر تردد الراديو ومغناطيس قوى له شدة مجال ثابتة .	صمام كليسترون Clystron Valve .	قضيبي من أكاسيد الأرضيات النادرة مسخن كهربياً .	مصباح فتيلة تنجستين .	مصباح هيدروجيني مفرغ .	المصدر
محاليل .	غازات أو أبخرة	غازات ، سوائل ، محاليل مخففة ، صلب مسحوق مع KBr ويقدم على هيئة أقراص .	عادة محاليل مخففة ، ولكن يمكن استعمال غازات ، تستعمل خلايا من الكوارتز في منطقة u.v.	عادة محاليل مخففة ، ولكن يمكن استعمال غازات ، تستعمل خلايا من الكوارتز في منطقة u.v.	العينة
مجال مغناطيسي متغير الشدة ، ويستعمل تيار تردد الراديو ثابت	تردد متغير الالكتروني .	نظام من المرايا ، ومحزوز حيود نوار .	نظام من المرايا ، ومحزوز حيود لانثناء الطول الموجي المناسب .	نظام من المرايا ، ومحزوز حيود لانثناء الطول الموجي المناسب .	نظام التحليل
مستكشف ترددات الراديو .	بلورة استبيان ذات ترددات الراديو .	جهاز احساس حرارى ، أو جهاز توصيل فوتوجرافى	جهاز تصوير فوتوجرافى ، أو عادة مضاعف فوتوجرافى .	جهاز تصوير فوتوجرافى ، أو عادة مضاعف فوتوجرافى .	المستكشف أو المستبين .

وقد يكون جهاز الاستبيان عبارة عن أنبوية لمضاعفة الأثر الضوئي (photomultiplier tube) ، أو خلية ضوئية جلفانية - (photovoltaic cell) ، أو مزيج حرارى (themocouple) ، أو لوح فوتوجرافى (photographic plate) . وغالبا ما تضخم (amplified) إشارة الاستبيان ، ثم تغذى إلى تسجيل دائم على شريط أو ورقة التسجيل . وفى بعض الاحيان ، يمكن اظهار الامتصاص النهائى على شاشة جهاز يبين الذبذبات (oscillator) ، حيث تتضح كيفية امتصاص اشعاع معين بتغير طول الموجه . وسوف ندرس فيما يلى ما يمكن الحصول عليه من معطيات المطيافية (spectroscopy) ، وأستبيان المعلومات الخاصة بالجزئيات .

أولاً - ميكروسكوبية الامتصاص فوق البنفسجى الجزيئى

Ultraviolet ,molecular absorption spectroscopy (u . v)

يبدأ مدى الطول الموجى لاشعاع u.v. عند النهاية الزرقاء للضوء المرئى (حوالى 4000 Å) وينتهى عند 2000 \AA° . ولكن ، مطيافيا ، فإن الضوء المرئى يؤثر بنفس الطريقة مثل ضوء uv ، وبذلك ، فإنه عادة ما يعتبر جزءا من مدى uv . ولهذا السبب ، فإننا نجد أن مدى اشعاع uv يشتمل على اشعاع بين الأطوال الموجية 8000 \AA° ، 2000 \AA° . ويلخص الجدول التالى المجالات الست الرئيسية فى التحليل الكيمائى التى تتعلق بإشعاع u v .

التطبيق التحليلي	مجال التحليل	الوظيفة
تحليل عنصرى كمي . تحليل كمي للفلزات القلوية ، والفلزات القلوية الارضية ، وفلزات اخرى . تحليل عنصرى كيمي لمعظم العناصر .	Atomic uv spectroscopy	مطيافية u v الذرية
	امتصاص ذري (A.A)	امتصاص اشعاع uv
	انبعاث ذري بواسطة اللهب (فوتومترية اللهب) .	انبعاث اشعاع
تحليل وصفي وكمي ، وتقدير المركبات الأروماتية والمنتجات الطبيعية . تقدير كميات صغيرة (10 mg) من بعض المركبات الأروماتية او المنتجات الطبيعية . تطبيقات محدودة .	emission spectrography	انبعاث اشعاع
	molecular uv spectroscopy	مطيافية uv الجزيئية
	امتصاص uv	امتصاص اشعاع uv
	فلوريسية جزيئية	انبعاث اشعاع uv
	molecular fluorscence	
	الفوسفورية الجزيئية	انبعاث اشعاع uv
	molecular phosphorescence	

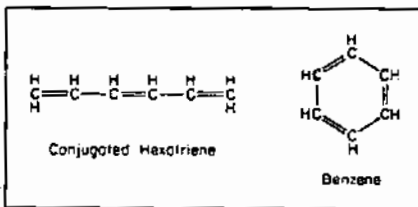
الإثارة الإلكترونية Electronic Excitation

من المعلوم أن الذرات والجزيئات تتكون من نويات ، والكروونات ، وكما رأينا من قبل ، عند امتصاص جزيئات لطاقة ، وتحرك الجزيئات ، فإن الإلكترونات تتحرك إلى مستويات طاقة محددة حول النويات ، كما هو معرف من نظرية الكم . وعندما تكون الطاقة الإلكترونية عند نهاية صفري ، فإنها عادة ما تكون عند أدنى حالات الطاقة ، أو الحالة القاعية (ground state) . ولكن يمكنها امتصاص اشعاع له كمية معينة من طاقة ، ونتيجة لذلك الإمتصاص ، فإنها تتحرك إلى مستوى طاقة أعلى ، أو إلى مستوى الإثارة . وتعرف عملية تحرك الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى بالإثارة الإلكترونية (electronic excitation) . ولكي يسبب اشعاع إثارة الكترونية ، فإنه يجب أن يكون في منطقة uv من الطيف الكهرومغناطيسي .

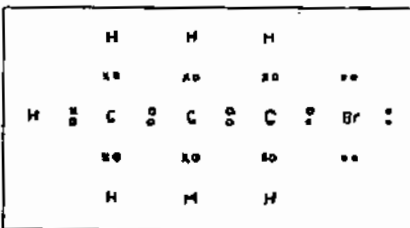
ويرتبط تردد الإشعاع ، بطاقته بواسطة العلاقة $E = h \nu$ ، وتعتمد الكمية الفعلية من الطاقة اللازمة على الفرق في الطاقة بين الحالة القاعية E_0 ، والحالة المثارة E_1 للإلكترونات $(E_1 - E_0 = h\nu)$

وتشتمل الجزيئات العضوية على ثلاثة أنواع مميزة من الإلكترونات ، الأول هو الإلكترونات المتورطة في الروابط المشبعة ، مثل تلك الموجودة بين الكربون ، والهيدروجين في البارافينات ، وهي تعرف بروابط سيجما (σ -bonds) ، وعادة ما تكون كمية الطاقة العالية جدا اللازمة لإثارة الإلكترونات في روابط σ ، أكبر من تلك الناتجة من ضوء $u \nu$ ، ولهذا السبب ، فإن المركبات البارافينية لا تمتص اشعاع uv ، وغالبا ما تستخدم كمبيبات .

ويشتمل النوع الثانى للإلكترونات المتورطة في الروابط غير المشبعة الموجودة فى الهيدروكربونات ، وعادة ما تتضمن هذه الروابط ، رابطة σ واحدة ، ورابطة π (باى) واحدة ، والأمثلة النموذجية لهذه المركبات هى الثلاثيات ثنائية الأزواج ($\text{conjugated trienes}$) ، والمركبات الأروماتية (aromatics) .



شكل (٧) أمثلة جزيئات بها رابطة π .



شكل (٨) الإلكترونات غير رابطة .

والنوع الثالث يشتمل الإلكترونات غير المتورطة فى الربط بين الذرات فى المركبات العضوية ، وهذه تعرف بالإلكترونات (n -electrons) (n) (شكل ٧)

ففى الهيدروكربونات المشبعة ، تكون جميع الإلكترونات الغلاف الخارجى للكربون ، والهيدروجين متورطة فى الربط ، وبذلك فإن هذه المركبات لا تحتوى على أى إلكترونات n .

ولكن المركبات العضوية التى تحتوى نيتروجين ، أكسجين ، كبريت ، أو هالوجينات ، جميعها يحتوى على الإلكترونات غير رابطة (non-bonding)

شكل (٨) . ونظرا لأن الإلكترونات n يمكنها أن تصبح مثارة بواسطة اشعاع uv ، فإن أى مركب يحتوى على الإلكترونات n ، قد يقوم بامتصاص اشعاع $u \nu$.

وبتلخيصا لما سبق فإنه يمكن أن يمتص إشعاع uv بواسطة مركبات عضوية تحتوي على نيتروجين ، اكسجين ، كبريت ، هالوجين ، وأهيدروكربونات غير مشبعة (مثل الأروماتية ، أو الأوليفينات ثنائية الازواج) . والمجموعات الوظيفية ، التي تشتمل عليها هذه الأنظمة ، وتمتص اشعاعات في منطقة uv ، تعرف بالكروموفورات (chromophores) وأمثلتها ، واطوال موجة أقصى امتصاص A° هي

[(1950) $-NH_2$, (2080) $-Br$, (2600) $-I$ ، ثيوكيتون (2050) $>C=S$ ، استر

(2050) $R-C(=O)OR$ ، الدهيد (2100) $R-C(=O)H$ ، النيترو (2100) NO_2 ،

النيتريت (2200 - 2300) $-ONO$ ، والأزو (2850 - 4000) $-N=N-$ ، والأوليفينات

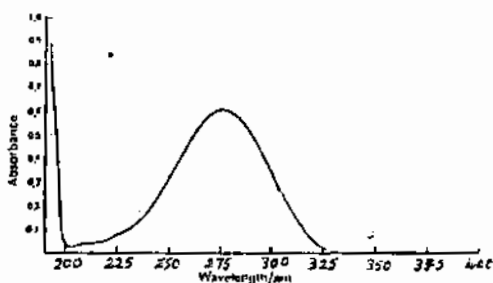
ثنائية الإزواج 2100 - 2300 $(-C=C)_2$ ، 2600 $(-C=C)_3$ ، 3300 $(-C=C)_5$ ،

والبنزين 1980 - 2550 والنفتالين 2200 ، 2750 ، 3140 .

والمركبات مثل البارافينات تحتوي فقط على روابط σ ، وهذه لا تمتص اشعاعا في المنطقة المرئية ، أو منطقة uv . ويمكن الكشف عنها ، باستخدام تجهيزات خاصة ، مصممة للعمل في منطقة uv المفرغة ، والتي تمتد من $2000A^\circ$ الى منطقة x - ray (حوالى $100 A^\circ$) . وبين هذين الطولين الموجيين فإن النيتروجين ، والاكسجين الموجودين في الهواء يمتصان اشعاعا . وبناء على ذلك ، فإن أى دراسات تجرى يجب تنفيذها في منطقة مفرغة من الهواء (vacuum) عندما تمر الأشعة الضوئية . ويرتبط ذلك المتطلب بالإسم uv أى المفرغ بالنسبة لهذا الجزء من الطيف الكهرومغناطيسى . وتعتبر ذات المنطقة أقل أهمية نظرا للصعوبات المصاحبة في تصميم جهاز يتطلب تفريفا .

ويتميز الإشعاع في المنطقتين المرئية ، uv من الطيف الكهرومغناطيسى ، بطاقة كافية لتسبب في حدوث انتقال الإلكترونات الأكثر بعدا (outermost) في الجزيئات ، وذلك من مستوى أدنى الى مستوى أعلى . وفي احوال كثيرة جدا ، تكون الإلكترونات الأكثر بعدا ، متورطة في عملية الربط داخل الجزيء ، وان الأطوال الموجية المميزة للإمتصاص توفر

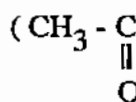
معلومات عن أنواع الرابطة الموجودة في الجزيء . فمثلا يوضح طيف الامتصاص للاسيتون CH_3COCH_3 شكل (٩) أنه توجد نهاية عظمى للإمتصاص عند حوالي 280 nm . ومن الممكن أن نرى من المخطط أيضا نهاية عظمى أخرى عند طول موجى أقصر (أى عند 188 nm) . ويعتبر هذان الإمتصاصان مميزين لمجموعة الكاربونيل $\text{C}=\text{O}$ ، التى تعرف بمركز الإمتصاص ، أو الكروموفور (chromophore) .



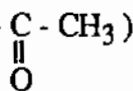
وفى المركبات العضوية ، تعزى عادة الإنتقالات المستولة عن إمتصاص الإشعاع إلى إثارة الكترونات σ (فى منطقة uv المفرغة) ، π فى الرابطة الثنائية (double bond) ، أو الزوج الالكترونى الوحيد (lone pair) ، وترقيعها إلى

أوربيتالات جزيئية غير مشغولة ، وضد الرابطة (antibonding) . وإن طول الموجة المرادفة للنهية العظمى لإمتصاص (λ_{\max}) بواسطة كروموفور معين ، إنما يعتمد الى حد ما على المذيب المستخدم ، وكذلك المركب المعين الذى يحتوى على الكروموفور ، ولكن عادة ما يكون التغير صغيرا للغاية . فمثلا تقع قيمة λ_{\max} لجميع الالدهيدات والكيوتونات البسيطة فى المدى 275 - 295 nm . ومن ناحية أخرى فإن قيم λ_{\max} تزداد بمقدار يمكن إدراكه ناحية طول موجى أطول عندما يوجد كروموفوران مقترنين (conjugated) مع بعضهما البعض (أى أنهما يوجدان على ذرتين متجاورتين) . وبذلك ، فإن قيم إزاحة λ_{\max} من (188 nm - 279 nm)

بالنسبة للاسيتون $(\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3)$ إلى (324 nm - 219 nm) على



الترتيب بالنسبة للبيوتانون $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3)$ ، تهيء وسيلة مفيدة ،



لإكتشاف مثل هذه الأنظمة المقترنة (conjugated) . كما يعتمد المدى الذى يحدث عنده امتصاص اشعاع بواسطة مادة ، على تركيبها ، والمسافة التى يعبرها الإشعاع

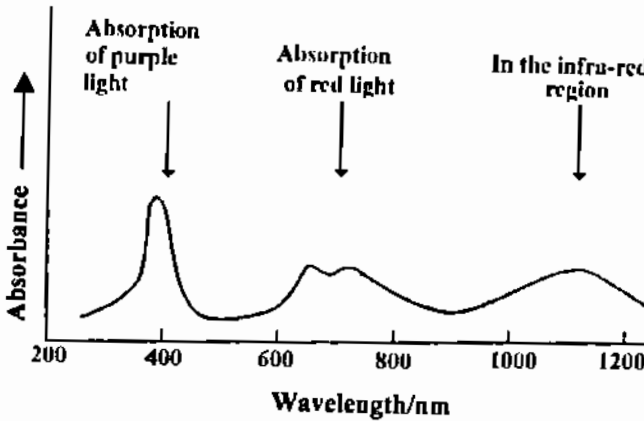
خلال العينة (path length) ، وعلى الطول الموجي المعين .
وقد وجد بالنسبة لطول موجي ممتص ومحدد (fixed) ، أن المحاليل المخففة تطيع
قانون بيير - لامبرت بدقة (Beer - Lambert) إلى حد ما

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (3)$$

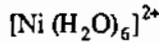
حيث I_0 شدة الإشعاع الساقط ، I - شدة الإشعاع النافذ (transmitted)
 l طول المسار (بالمتر m) ، c التركيز (mol / l)
 ϵ معامل الامتصاص المولارى (molar absorption coefficient , $m^2 \text{ mol}^{-1}$)
ويعرف المقدار $\log I_0 / I = T$ بالكثافة الضوئية (optical density) أو الإمتصاصية
(absorbance) . وهى تلك الكمية التى تظهر على طول المحور Y (Y - axis) فى الطيف
المسجل ، المرئى ، وفوق البنفسجى . ويقيس معامل الإمتصاص المولارى ϵ شدة
الإمتصاص (intensity of the absorption) . ويوضح الجدول التالى بعض قيم ϵ_{\max}
(معامل الإمتصاص المولارى بالنسبة للنهاية العظمى للإمتصاص) بجانب قيم λ_{\max} لبعض
أنواع الكروموفورات .

قيم ϵ_{\max} , λ_{\max} لبعض أنواع الكروموفورات

$\epsilon_{\max}/m^2 mol^{-1}$	λ_{\max}/min	المذيب	الصفة التي توضح الكروموفور	المادة
90	188	الهكسان	unconjugated system $CH_3 - C - CH_3$ O	أ - نظام غير مقترن Pentanone
1.5	279			
1000	190	الهكسان	$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	Pent-1-ene
6.0	204	الماء	$CH_3 - C - O - CH_2 - CH_3$ O	Ethyl acetate
			conjugated system	ب - نظام مقترن
2100	217	الهكسان	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	Buta-1,3-diene
360	219	الايثانول	$CH_2 = CH - C - CH_3$ O	Butenone
2.4	324			



شكل (١٠) طيف امتصاص الكروني لمركب



كبيرة ، وبالتالي تمتص في المنطقة المرئية . فمثلا يكون لون محلول مائي ملح النيكل ، أخضرا ، ويعطى امتصاصا في المنطقة الارجوانية (purple) من الطيف المرئي ، بجانب نهايتين عظيمين لإمتصاصين في المنطقة تحت الحمراء (انظر الشكل 1) كما تفيد الأطياف المرئية ، وفوق البنفسجية لمركبات في تحديد هويتها .

وتعتبر الطيفية المرئية ، وفوق البنفسجية ذات فائدة أيضا في دراسة المركبات غير العضوية التي توضح امتصاصا في تلك المنطقة من الطيف الكهرومغناطيسي . وتطبق تلك التقنية ، بصفة خاصة في دراسة متراكبات العناصر الانتقالية ، التي

تكون غالبا ملونة لدرجة

The shape of u.v . absorption curves

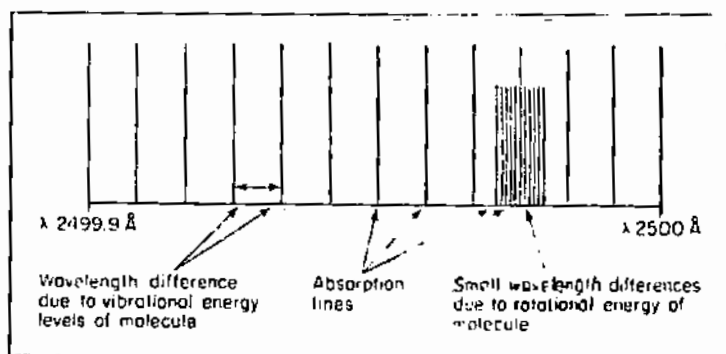
منحنيات الإمتصاص

إن الزمن الذي يستغرقه الكترون لكي يتحرك من حالة قاعية (ground state) إلى حالة مثارة هو حوالي 10^{-15} sec . وأثناء هذه الفترة من الطبيعي أن يكون الجزيء في حالة تذبذب ، وبوران . ومتوسط الزمن الذي يستغرقه جزيء لكي يتذبذب حوالي 10^{-12} sec . ولكي يدور حوالي 10^{-10} sec . وبذلك ، فإنه أثناء الإثارة الإلكترونية فإن الإلكترون ينجز 1/1000 من التذبذب ، و1/100,000 من الدوران . ويمكننا أن نستنتج أنه بالنسبة لجميع الأغراض ، يكون الجزيء ثابتا (stationary) أثناء الإثارة الإلكترونية . ويعنى ذلك أن الجزيء لا يتذبذب أو يدور أثناء الإثارة ، بالرغم من أنه قد يحدث تغيراً في طاقة التذبذب ، أو الدوران .

ولكن ، تكون الجزيئات من قبل ، في حالات متعددة من الاهتزاز . فمثلا ، إذا كان لدينا مليون جزيء ، بعضها له طاقة اهتزازية قدرها zero (أى أنها لا تهتز) ، وبعضها سوف يكون متذبذباً عندما يصل الى مستوى طاقة الاهتزاز التالي المسموح به ، وبعضها سوف يكون عند مستوى الطاقة 2 ، والبعض الآخر عند مستوى الطاقة 3 ، وهكذا حتى المستويات الاهتزازية العالية .

والطاقة المشعة اللازمة لكي تتسبب في إثارة كل مجموعة ، تختلف اختلافا بسيطا من جزيء الى الذي يليه ، وإن التغير بين الجزيئات المختلفة يكون مكافئا للفرق في الطاقة الإهتزازية بين المجموعات . ولهذا السبب فإنه عندما يسقط اشعاع UV على مليون جزيء ، فإنه سوف يمتص عند أطوال موجية عديدة . وقد تمتد الأطوال الموجية عبر مدى حوالى 100\AA ، ويتسبب هذا المدى بالنسبة لإشعاع UV ، في أن يصبح امتصاصا على هيئة شرائط امتصاص (absorption bands) بدلا من أطوال موجية غير مترابطة (discrete) . ويجب أن نتذكر بأن شريط الامتصاص يتكون من خطوط امتصاص عديدة ، والتي يمكن فصلها فقط عند شروط تحليل عالى جدا (very high resolution) شكل (11) . وإن تأثير طاقة الإشعاع الخاصة بالجزيء هو إضافة زيادة من خطوط الإمتصاص إلى الشريط . ويؤدى ازدياد عدد خطوط الإمتصاص إلى أن تصبح الخطوط اكثر التصاقا لبعضها البعض ، ولكنه لا يؤدى الى زيادة المدى الكلى للشريط ، زيادة محسوسة . ويعزى ذلك إلى أن الطاقة المتورطة في الدوران تكون صغيره بالمقارنة بطاقة الإمتزاز ، وتكون صغيرة للغاية بالمقارنة بطاقة إثارة الإلكترون

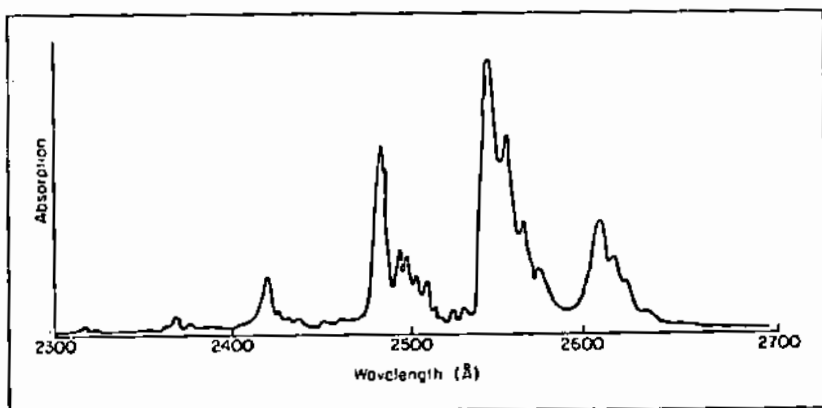
ويمكن التعبير عن الإنتقالات رياضيا كما يلي . إذا لم يحدث تغير في الطاقة الإهتزازية أثناء الإثارة الإلكترونية ، فإن التردد الممتص توضحه العلاقة $2\nu_1 (E_2 - E_1) h$ ، حيث E_2 ، E_1 مستويا الطاقة الإلكترونية الأعلى ، والأدنى على الترتيب . وإذا نقصت الطاقة الإهتزازية ، فإن التردد توضحه العلاقة $2\nu_2 (E_2 - E_1 - \nu) h$ حيث ν - التغير في الطاقة الإهتزازية.



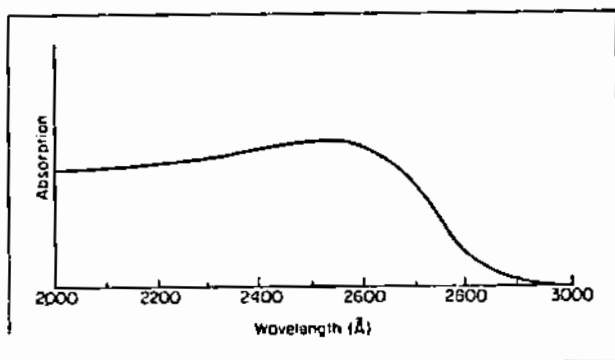
شكل (11) توضيح شريط امتصاص UV موسعا الى حد كبير.

وبالمثل ، إذا نقصت الطاقة النورانية (R) ، فإن تردد الإمتصاص توضحه العلاقة $h\nu_3 = E_2 - (E_1 - \nu - R)$ ولكن ، قد تزداد كل من طاقتى التذبذب ، والنوران ، أثناء الإثارة الإلكترونية . ويمكن حينئذ التعبير عن ترددات الإمتصاص بالعلاقة $h\nu = E_2 - (E_1 \pm \nu \pm R)$

وينفلق خط الإثارة الإلكترونية الى تحت مستويات (sublevels) كثيرة ، وذلك بتأثير الطاقة الإمتزازية . وينفلق كل تحت مستوى بواسطة الطاقة النورانية . والتأثير الإجمالي هو حدوث شريط امتصاص بدلا من خط امتصاص . وتتضح اطيف الامتصاص النموذجية في الشكلين (12) ، (13)



شكل (١٢) طيف امتصاص الطولون



شكل (١٣) طيف امتصاص متعدد أوليفين مقترن (conjugated polyolefin)

تطبيقات سبكتروسكوبية امتصاص uv الجزيئي

إن أنواع المركبات التي تمتص اشعاع uv هي تلك التي تشتمل على الكثرونات غير رابطة (n - electrons) ، والتي تشتمل على نظام رابطة مزدوجة مقترنة (π - electrons) مثل المركبات الأروماتية . ولكن وجد أن هذه المركبات تمتص عند مدى متعائل للأطوال الموجية ، وأن أطيف الامتصاص تتراكب الى مدى يمكن ادراكه . وعلاوة على ذلك فإن منحنى الامتصاص يتأثر بواسطة الجزيء ككل ، وكذلك المجموعة المعينة التي تشتمل على الكثرونات تقوم بالامتصاص . وذلك يجعل من الصعب الكشف عن وجود أي مجموعة معينة بمفردها . ولهذه الأسباب يعتبر إمتصاص (u.v) أقل فائدة بالنسبة للكشف الوضعي عن مجموعات وظيفية (functional groups) ، أو جزيئات معينة بالمقارنة بإحدى الطرق الأخرى ، مثل (i.r.) ، (n.m.r) . ولكنه مفيد جدا في الكشف عن المركبات الأروماتية ، والأولييفينات المقترنة (ذات الروابط المزدوجة المقترنة) . وإذا كانت المركبات نقية لدرجة معقولة ، فإنه يمكن الكشف عنها وصفا ، كما يستخدم في الكشف عن المنتجات ذات الأصل النباتي أو الحيواني .

ويمكن مقارنة أطيف مركبات مجهوله بأطيف مركبات معلومة ، أو مقارنة قيم مقيسه عمليا للمقدارين ϵ_{max} ، λ_{max} بقيم مجدولة لكروموفورات معلومة . ويمكن الحصول على طيف امتصاص ، بقياس كمية الإشعاع الممتص عند أطوال موجية مختلفة .

ويعتبر طيف امتصاص u.v. وسيلة فعالة في التحديد الكمي للمركبات التي تمتص u.v. ، والتي تستخدم في الأبحاث الكيميائية ، أو في العمليات الصناعية ، ويعتمد التحليل الكمي على العلاقة بين درجة الإمتصاص (degree of absorption) ، وتركيز المادة التي تقوم بالإمتصاص . ويربط قانون بيير - لامبرت الإمتصاصية بالتركيز $\left(\log \frac{I}{I_0} = \epsilon l c \right)$ ويساعد ذلك على امكانية تحديد تركيز نوع معين من المواد في المحلول

بدقة . وتفيد هذه الطريقة بصفة خاصة في قياس تركيزات منخفضة ، يصعب تقديرها بطرق أخرى . كما أنه يمكن تتبع ظهور أو اختفاء أحد الأنواع من المواد التي تقوم بالإمتصاص وذلك بدقة ، في تفاعل كيميائي ، نون الاخلال بالنظام الكيميائي ، ولذلك

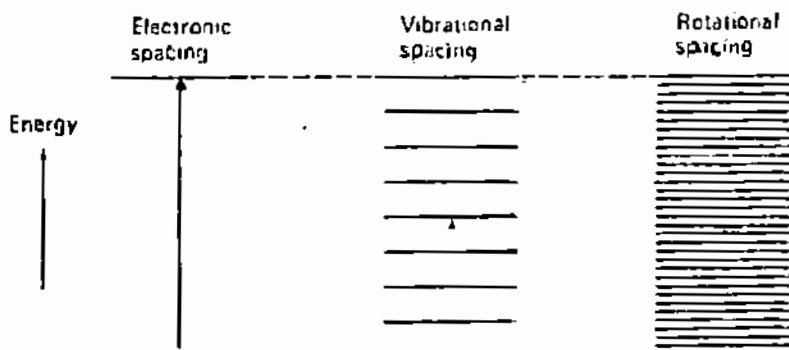
تطبيقات عديدة فى الكيناتيكية الكيميائية .

ثانياً ، **السيكتروسكوبية تحت الحمراء** Infra red (ir) spectroscopy

يقع طول موجة اشعاع (ir) فى المدى $750 \text{ m}\mu$ إلى 25μ . وبالنسبة لمعظم المشتغلين فإن طول موجة الضوء المرئى يقع بين $450 \text{ m}\mu$ (الضوء البنفسجى) ، $750 \text{ m}\mu$ (الضوء الأحمر) . وبذلك ، فإن اشعاع (ir) يكون أقل طاقة من الإشعاع المرئى ، ولكنه أكثر طاقة من موجات الراديو . ويحدد الإشعاع المرئى الحد الأعلى للطاقة بالنسبة لمنطقة (ir) ، كما تتحدد النهاية الأخرى إلى حد ما عند 25μ . ويمكن اعتبار المنطقة عند طول موجى أكبر ، وهى تحت الحمراء البعيدة (far ir) أنها تمتد إلى 200μ .

ويخبرنا مدى الطول الموجى ، بمدى تردد اشعاع (ir) من العلاقة $\nu = c/\lambda$ ، حيث ν - التردد ، c - سرعة الضوء ، λ - الطول الموجى . وحيث أن $E = h\nu$ ، فإن التردد يكون كبيراً (λ - قصيرة) كلما كانت طاقة الإشعاع كبيره ، ويقع مدى تردد اشعاع (ir) بين 2.2×10^{14} cps ، 7.5×10^{15} cps .

وتنشأ أطيف المنطقة تحت الحمراء أساساً نتيجة لانتقالات بين مستويات الطاقة الإهتزازية للجزئ . وتكون فراغات الطاقة (energy gaps) بين مثل هذه المستويات ، أقل بمقدار يمكن ادراكه من تلك الموجودة بين المستويات الإلكترونية المتضمنة فى المطيافية المرئية (visible spectroscopy) وفوق البنفسجية (ultraviolet spectroscopy) ، ولكنها أكبر بكثير من تلك الاتساعات الموجودة بين المستويات الدورانية (انظر شكل ١٤) .

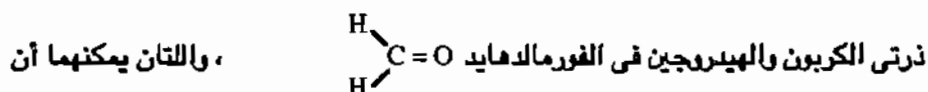


شكل (١٤) اظهار للاتساعات بين مستويات الطاقة الإلكترونية ، والاهتزازية ، والدورانية .

١ - المتطلبات بالنسبة لإشعاع (ir)

١ - الطول الموجي الصحيح والمناسب للإشعاع

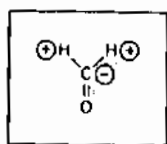
تقوم الجزيئات بامتصاص إشعاع ، عندما يحدث إهتزاز بعض أجزاء الجزيء (ذرات ، مجاميع من ذرات ، التى تكون الجزيء) وذلك عند نفس تردد طاقة الإشعاع الساقطة . وبعد امتصاص الإشعاع ، يهتز الجزيء بسعة اهتزاز اكبر . ويمكن للذرات المكونة لجزيء أن تهتز بطرق متعددة (سوف تناقش فيما بعد) . وناعتبر مثلا



يهتزتا نحو ، أو بعيدا عن بعضهما البعض . ويكون معدل اهتزاز هذه الذرات المكونة مكمما (quantized) ، ويمكنه أن يحدث فقط عند ترددات محددة جدا ، بحيث تكون تلك الترددات مميزة للذرات المعنية ، أى أن الفورمالدهايد يمتص الإشعاع الذى يسبب اهتزاز ذرات الكربون أو الاكسجين ، أو الهيدروجين به بهذه الطريقة . وحيث أن اشعاعا ذا ترددات محددة جدا فقط هو الذى يحدث عنه ذلك التأثير ، فإننا نقول أن مثل هذا الإشعاع يعتبر مميذا للفورمالدهايد . ويعنى قياسنا للإمتصاص الجزيئى ، أننا تسجل الترددات التى يقوم عندها جزيء الفورمالدهايد بالإمتصاص . ويعتبر ذلك التسجيل أساس طيف الفورمالدهايد . واكنه ، يكون مطورا بواسطة حدوث الطاقة الدورانية للجزيء أيضا .

٢ - مزدوج القطب الكهربى Electric dipole

لكى يكون الجزيء قادرا على إمتصاص اشعاع (ir) ، يجب أن يكون له مزدوج قطب كهربى ممكن تغييره . إذ يكون للجزيء مزدوج قطب كهربى عندما توجد شحنة موجبة طفيفة على احدى ذراته ، وشحنة كهربية سالبة طفيفة على احدى ذراته الاخرى المكونة له . وهاتان الشحنتان الطفيفتان لاتساويان الشحنة الكلية للإلكترون ، أو البروتون ، ولكنهما يمثلان زيادة طفيفة ، أو نقص طفيف فى الإلكترونات فى منطقة ما . ولهذه الزيادة ، أو النقص تأثير فى حدوث شحنة جزئية (fractional charge) . وينشأ عن شحنتين جزئيتين متجاورتين (ولكن متضادتين) ما



يعرف بمزدوج القطب (dipole) . ويجب أن يتغير مزدوج

القطب نتيجة لحوث انتقال اهتزازى (vibrational transition) شكل (١٥) شحنتان جزئية . على ذرات الكربون ، والهيدروجين فى الفورمالدهايد بسبب امتصاص (ir) .

ويوضح الشكل (١٥) الشحنتين الجزئيتين على ذرتى الكربون ، والهيدروجين فى الفورمالدهايد (وبالإضافة إلى ذلك يكون الأكسجين فى الفورمالدهايد سالبا جزئيا بالمقارنة بالكربون) . ويمكننا أن نرى أن الجزيء له مزوج قطب ، وأن امتصاص اشعاع (ir) يمكن أن يحدث من الكربون والذرات الأخرى فى الجزيء .

وإذا تحركت الأجزاء المشحونة جزئيا فى الجزيء (أى اهتزت ناحية بعضها البعض) فإن مزوج القطب يتغير . وقد لوحظ ، بالنسبة لمعدل التغير فى مزوج القطب اثناء الاهتزاز ، أنه عندما يكون ذلك المعدل سريعا ، يكون امتصاص الإشعاع كثيفا (intense) . (ومن المحتمل أن تكون شدة مزوج القطب ، وبالتالي معدل التغير فى مزوج القطب ، سريعين بين الذرات التى تكون على مقربة (close) من بعضها البعض فى جزيء) . أى أنه إذا كانت الشحنة كبيرة ، والاهتزاز سريعا ، فإن معدل التغير فى مزوج القطب يكون سريعا ، ويكون امتصاص الإشعاع كثيفا ، وبالعكس ، إذا كان معدل التغير فى مزوج القطب بطيئا ، فإن امتصاص الإشعاع يكون ضعيفا .

ويحدث ذلك الوضع عندما يكون مزوج القطب ضعيفا ، أو أن تكون الذرات المهتزة ، بالرغم من أنها فى نفس الجزيء بعيدة عن بعضها البعض . فمثلا ، يكون الاهتزاز بين ذرة هيدروجين ، وذرة كربون غير مرتبطين مباشرة ببعضهما البعض ، ضعيفا . ويمكن تلخيص المتطلبات الضرورية لإمتصاص اشعاع (ir) فيما يلى .

أ - يجب أن يكون التردد الطبيعي لإهتزاز الجزيء مساويا لتردد الضوء الساقط .

ب - يجب أن يقي تردد الاهتزاز بالعلاقة $E = h \nu$.

ج - ان التغير فى الاهتزاز يجب أن يثير تغيرات فى عزم مزوج قطب الجزيء .

د - يجب أن تتناسب شدة (intensity) الإمتصاص تناسباً طردياً مع مربع معدل

التغير فى مزوج القطب

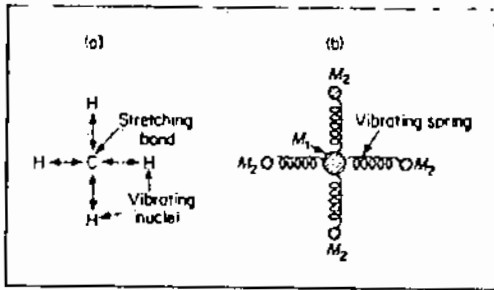
ب - حركات الجزيئات Movements of molecules

عندما يهتز جزيء ، فإنه عادة ما يدور فى نفس الوقت . فإذا دار الجزيء ببسط ، أو كان خفيفاً (light) ، كانت طاقة دورانه أقل مما لو كان يدور بسرعة أو كان ثقيلًا . ومستويات الطاقة النورانية صغيرة جدا بالمقارنة بمستويات الطاقة الاهتزازية . وإذا لم يكن للجزيء طاقة دوران عندما يمتص اشعاعا ، فإن الطاقة الناتجة عن الإشعاع

سوف تكون ببساطة هي عبارة عن الفرق بين مستويات الطاقة الاهتزازية للجزيء . ولكن نظرا لأنها تنور ، فإن الجزيئات عادة ما تنور أسرع ، أو أبطأ بعد أن تكون قد اهتزت . وأن الطاقة اللازمة لدوران الجزيء ، يجب أن يحصل عليها من اشعاع . ونتيجة لذلك ، فإن الجزيئات تمتص عند تلك الأطوال الموجية التي تتسبب في اهتزازها بسرعة أكبر ، وفي دورانها بمعدلات مختلفة . والمحصلة النهائية هي أن طاقة الدوران تضاف ببساطة الى ، أو تطرح من طاقة الاهتزاز أثناء الإمتصاص . والطاقة المشعة الممتصة الكلية بواسطة الجزيء تكون حينئذ مساوية للمجموع الجبري لطاقة اهتزاز الجزيء ، والتغير في طاقة دورانه .

١ - الحركة الاهتزازية Vibrational movement

يتكون جزيء من عدد من الذرات مرتبطة ببعضها البعض بواسطة روابط كيميائية . وتهتز مثل هذه الذرات بالنسبة لبعضها البعض بنفس الطريقة التي تهتز بها كتل متماسكة معا بواسطة أجسام زنبركية . ولنعتبر لدينا جزيء ثنائي الذرية مكون من ذرتين مختلفتين كتلة أحدهما M_1 ، والآخرى M_2 . والنموذج المفيد جدا الذي يصف الحركة الاهتزازية لمثل هذا الجزيء ، هو ذلك الذي يشتمل على كتلتين مرتبطتين ببعضهما بواسطة زنبرك جاسء (rigid) إلى حد ما .



(M_1, M_2) Contracted position

(M_1, M_2) Equilibrium position

(M_1, M_2) Extended position

شكل (١٧) a - الذرات والروابط الكيميائية .
b - تشابه مع نظام من كتل مرتبطة بواسطة اجسام زنبركية .

شكل (١٦) اهتزاز جزيء ثنائي الذرية .

وإذا أقحم هذا النظام في حركة اهتزازية ، وفي عدم وجود قوى احتكاك ، فإنه سوف يقوم بحركة توافقية بسيطة (simple harmonic motion) حول موضع اتزان ، ويكون أقصى نهايتي الحركة هما موضع منقبض ، وموضع ممتوط (stretched) ، كما هو موضح بالشكل (١٦ ، ١٧) . ويمكن بالنسبة لهذا النظام ، وببساطة تامة توضيح أن تردد الاهتزاز حول مركز الكتلة يتحد طبقا للعلاقة التالية :

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (4)$$

حيث v_0 - التردد الاساسى للاهتزاز

f - القوة الرابطة للزنبرك ، أو ثابت القوة الرابطة

$$\mu = \left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right) \text{ (reduced mass) - الكتلة المختزلة}$$

ويعتبر ثابت القوة (f) مقياسا لقوة الرابطة التي تربط الذرتين معا ، حيث يكون للرابطة القوية ثابت قوة أكبر منه بالنسبة للرابطة الأضعف ، وحيث أن f ، μ ثابتين بالنسبة لأي مجموعة معطاه من الذرات والروابط الكيميائية ، فإن تردد الاهتزاز ν يكون أيضا ثابتا . ويكون للإشعاع الممتص بواسطة النظام نفس التردد ، وتكون ν دائما ثابتة بالنسبة لمجموعة معطاه من الذرات ، أو الروابط الكيميائية (أى بالنسبة لجزء معين) .

وتعتبر العلاقة (4) وصفا جيدا لحركة اهتزازية لجزء ثنائى الذرية ، بشرط أن يكون استعمالها محدودا بالنسبة لمستويات طاقة اهتزازية أدنى (حيث أنه عند طاقات أعلى ، تميل الحركة الإهتزازية الى الحيود عن الحركة التوافقية البسيطة) .

ويخلاف النظام التقليدى الذى يشتمل على كتلتين مهتزتين ، واللتي يمكنهما تقبل طاقة بصفة مستمرة ، فإن الجزيئات فى جزئى يمكنها فقط تقبل طاقة بطريقة مكماه (quantized manner) أى معبرا عنها ، أو محسوبة بلغة ميكانيكا الكم ، كما هو موضح فى التعبير التالى :

$$E_{vib} = (v + 1/2) h v_0 \quad (5)$$

حيث v - عدد كم اهتزازى 0, 1, 2... الخ .

v_0 - التردد الاساسى للاهتزاز (Fundamental frequency of vibration)

h - ثابت بلانك

ويظهر الرقم 1/2 نظرا لأن ميكانيكا الكم تشترط أن يكون لدى الجزيء دائما بعض من طاقة الاهتزاز المتبقية (آثار متخلفة) حتى عند الصفر المطلق . وهي تعرف بطاقة نقطة الصفر (zero-point energy) وتساوى $(1/2 h \nu_0)$ وإذا تلى ذلك امتصاص طاقة لإثارة الجزيء من أدنى مستوى طاقة بالنسبة له ، إلى المستوى الأعلى الذي يليه أى من ν_0 إلى ν_1 ، فإن قيمتها تتحدد بالعلاقة التالية

$$\Delta E = 3/2 h \nu_0 - 1/2 h \nu_0 = h \nu_0 \quad (6)$$

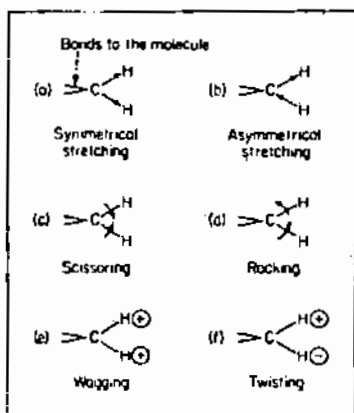
ويجمع المعادلتين (5) ، (6) ، فإنه يمكن التعبير عن الفرق في الطاقة بين مستويين اهتزازيين متجاورين في جزيء بالعلاقة التالية :

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (7)$$

وإن قيم الفروق في طاقات المستويات الاهتزازية ($10^4 \text{ joule mol}^{-1}$) وأى حوالى ($10^{-23} \text{ erg molecule}^{-1}$)

ترادف اشعاعا موجودا في المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسى .

ويجب أن يكون عزم مزدوج القطب للجزيء مختلفا في حالتيه الابتدائية ، والنهائية ، لكي يمكن للجزيء أن يغير حالتيه الاهتزازيتين نتيجة لإمتصاص اشعاع في المنطقة تحت الحمراء . أى أنه لكي يمتص جزيء اشعاعا في منطقة (ir) يجب أن يغير قيمة عزم مزدوج القطب بالنسبة له عندما يتذبذب . ومثل هذا العزم المنعرج في مزدوج القطب (أو المتغير أو غير المستقر fluctuating) يكون قادرا على التعامل المتبادل (interact) مع المكونة الكهربائية المنعوجة في الإشعاع الساقط ، وذات نفس التردد ، وبالتالي يمتص منه طاقة . إذ يمكن لجزيء كلوريد الهيدروجين H-Cl وهو قطبي ، أن يمتص في المنطقة تحت الحمراء ، بينما لا يمكن لجزيء الهيدروجين (H - H) غير القطبي القيام بعملية الإمتصاص . وهناك طرق عديدة التى يمكن بها التعبير عن كيفية اهتزاز ذرتين في جزيء كبير بالنسبة لذرة ثالثة . والمثال النموذجى هو اهتزاز ذرة هيدروجين بالنسبة لذرة كربون في مركب عضوى . ويوضح الشكل (١٨) الطرق الأساسية للاهتزاز بين الكربون ، والهيدروجين في المركبات البارافينية ، حيث تشير الأسهم الى اتجاه حركة النواة في مستوى الصفحة . وتشير العلامة - ، والعلامة + الى حركة عموديا على مستوى الصفحة ، حيث تعنى (-)



اقتراب ، وتعني (+) تفهقر . وفي حركة الاهتزاز الى اعلى عموديا على مستوى الورقة (الوضع c) تتحرك ذرتا الهيدروجين معا (wagging) . أما في حركة الالتواء (f) فإنهما يتحركان في اتجاهين متضادين . وان جميع هذه الاشكال للاهتزاز والموضحة تمتص اشعاعاً عند أطوال موجية مختلفة .

ويوضح الشكل (١٩) الاهتزازات في المركبات

الأروماتية . وهناك حركات معاكسة تقوم بها ذرات كيميائية أخرى ، أو مجاميع من الذرات (الشكل ٢٠) .

(a) مط متمائل (b) مط غير متمائل .

وكذلك حركات اهتزازية انثنائية مثل :

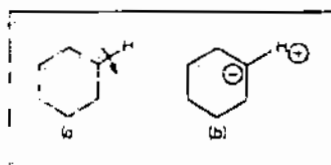
(c) وضع مقص (scissoring)

(d) التارجح (rocking) .

(e) الاهتزاز إلى اعلى معا ، عموديا على

مستوى الورقة (wagging) . (f) الالتواء

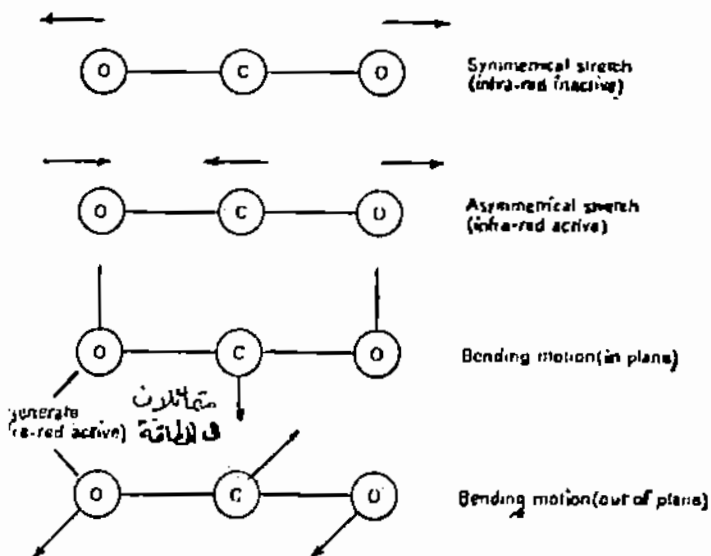
(twisting)



شكل (١٩) تتحرك المركبات الأروماتية طبقاً للوضع

(a) أو (b) .

وبصفة عامه تكون معظم الجزيئات التي يجرى دراستها ، أكثر تعقيدا من الجزيئات ثنائية الذرية البسيطة والتي سبق مناقشتها . وقد رأينا من قبل أنه يوجد مجموع كلي قدره $(3N - 5)$ من الأشكال الإهتزازية البسيطة (أو التذبذبية) بالنسبة لجزء خطي ، ومن هذا المجموع الكلي يوجد عدد $(N - 1)$ حركات مط للرابطة (bond stretching motions) ، وعدد $(2N - 4)$ حركات انثنائية (bending motions) . وبذلك فإنه بالنسبة لثنائي أكسيد الكربون ، يوجد 4 أشكال اهتزازيه ، منها 2 عبارة عن حركتين مط (شد) للرابطة (bond stretching) ، 2 عبارة عن حركتين انثنائيتين (bending motions) (انظر الشكل ٢٠) .



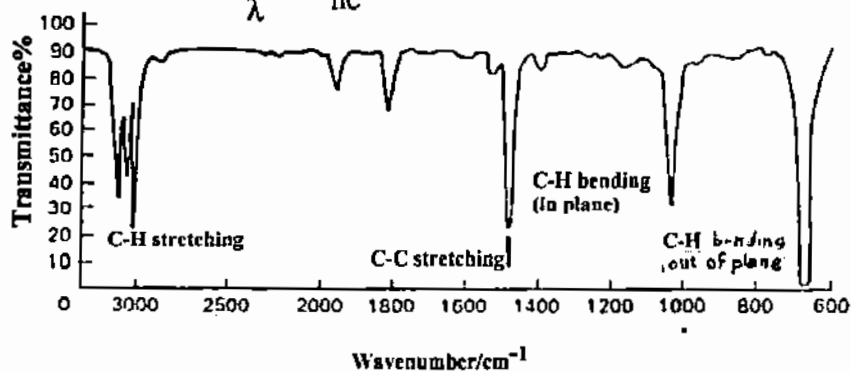
شكل (٢٠) اشكال الاهتزازية لثاني اكسيد الكربون

وفرى من المخطط أن شكلي الحركتين الانتثنائيتين بالنسبة لثاني اكسيد الكربون تتقاربان إلى حد التماثل (degenerate) أى يكون لهما نفس الطاقة . ويعنى ذلك أن امتصاصا مميذا واحدا فقط سوف يحدث بالنسبة لذلك التذبذب . كما أن واحدا من شكلي مط الرابطة المشار إليه بالرمز (مط متماثل symmetrical stretch) لا يتضمن تغيرا فى عزم مزدوج القطب . ويقال إنه غير فعال بالنسبة للمنطقة تحت الحمراء (infra-red inactive) . بينما يتضمن المط غير المتماثل (asymmetric stretch) تغيرا فى عزم مزدوج القطب ، ويقال إنه فعال بالنسبة للمنطقة تحت الحمراء (infra-red active) . وسوف يوضح طيف الامتصاص فى المنطقة تحت الحمراء لثاني اكسيد الكربون امتصاصين عند التردد 667 cm^{-1} (حركة انتثنائية bending motion) ، 2349 cm^{-1} (مط غير متماثل asymmetric stretch) . ولكن ، بالإضافة الى ذلك ، توجد امتصاصات أخرى نتيجة للتعامل المتبادل بين أشكال الاهتزاز الأساسية (principal vibratory nodes) . ويزداد هذا التعامل المتبادل بزيادة تعقيد الجزيء وبالنسبة لجزيء غير خطى (nonlinear) مثل الماء ، فإن العدد الكلى للأشكال الإهتزازية هو $(3N - 6)$ ، منها $(N - 1)$ عبارة عن حركات مط للرابطة ، وتكون $(2N - 5)$ عبارة عن حركات انتثنائية .

ويوجد للبنزين (C_6H_6) مجموع كلى قدره (30) من الأشكال الاهتزازية ، ولكن لا تكون جميعها فعالة ، نظرا لأن بعض الاهتزازات سوف لا تشتمل على تغير في عزم مزوج القطب ويكون الطيف الموضح بالشكل (٢١) معقدا الى حد ما ، نتيجة لأن الامتصاصات الناتجة عن الجزيء ككل سوف تحدث بالإضافة الى تلك المميزة لروابط معينة . وقبل التقدم الى مدى أبعد ، يجب الإشارة الى أن اطياف المنطقة تحت الحمراء هي بصفة عامة مخططات للنسبة المئوية للانفاذ (percentage transmittance) . وليست للامتصاص (ويرتبط الاثنان مع بعضهما عكسياً)

وبالإضافة الى ذلك ، فإن العدد الموجى ($\bar{\nu}$, in cm) وهو عبارة عن مقلوب الطول الموجى ، هو الذى يستخدم وترتبط هذه الكمية مباشرة ، بطاقة الانتقال .

$$\text{wave number } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc} \quad (8)$$



شكل (٢١) طيف البنزين (C_6H_6) (طبقة رقيقة من السائل) فى المنطقة تحت الحمراء .

ومن الممكن ، بالتحليل الدقيق ، أن تنسب القمم المتعددة فى الطيف الى ترددات معينة فى الجزيء . وقد تم تمييز أكثر القمم أهمية فى الشكل (٢١) .

ويتسجيل الأطياف تحت الحمراء لعدد كبير من المركبات ، أصبح من الممكن تجميع بيانات ، على نطاق واسع وتصنيفها بالنسبة لامتصاصات تحت الحمراء مميزة ، ونموذجية لمعظم المجموعات الأساسية فى كل من المركبات غير العضوية ، والعضوية . وبالنسبة لأغراض تعيين هوية المجاميع وثباتها ، فإن الجزء الأعظم فائدة فى الطيف ، يقع فى المنطقة حول $1500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ ، أى فى المنطقة التى تعرف ببصمة الأصبع (finger print) ، نظرا لأنه فى تلك المنطقة ، تعطى المركبات مجموعة فريدة من قمم

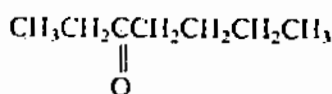
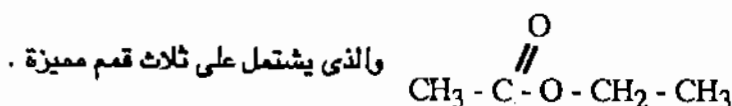
الامتصاص. وعادة ما تشتمل المنطقة ($1500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) على قمم ناشئة عن اهتزازات مطوطة (stretching vibrations) للكثير من المجموعات الشائعة في المركبات العضوية (مثل $C \equiv C$, $C=O$, $C-H$, $C=C$)، كما تشتمل منطقة بصمة الأصبع عادة على كثير من الاهتزازات الانثنائية، والتي تنشأ نتيجة لعدد من المستبدلات (substituents) الممكنة، والتي يمكن أن يشتمل عليها التركيب. وكما أشرنا من قبل، فإن ثابت القوة (k) يعتبر مقياساً لقوة الرابطة التي تصل ذرتين معاً، وبذلك فإنه بالنسبة للروابط $C \equiv C$, $C=C$, $C-C$ توجد زيادة متوالية في قيمة ثابت القوة، ونتيجة لها زيادة في الطاقة (في العدد الموجي) يصحبها اهتزازات مطوطة لتلك المجموع.

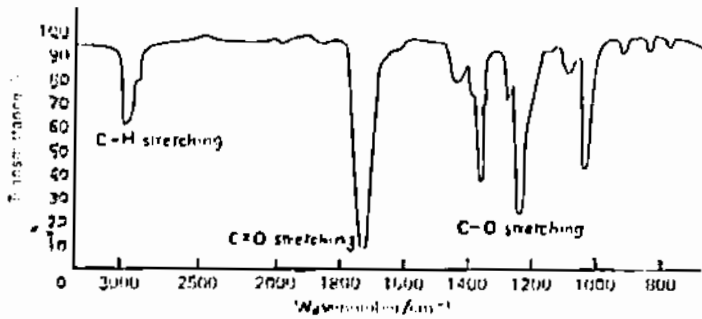
ويخلص الشكل (٢٢) المناطق الرئيسية التي يحدث فيها امتصاص بعض المجموعات الوظيفية (functional groups).

Wavenumber/cm ⁻¹							
4000	3500	3000	2500	2000	1500	1000	700
O-H N-H C-H Stretching		C≡C C=N Stretching		C=C C=O N=O Stretching N-H bending	Other stretching and bending. The finger- print region		

شكل (٢٢) مناطق طيف الأشعة تحت الحمراء الخاصة بامتصاص المجموعات الوظيفية

كما يوضح الشكل (٢٣)، طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب أسيتات الإيثيل





شكل (٢٢) طيف الأشعة تحت الحمراء لاسيتات الايثيل (طبقة رقيقة من السائل)

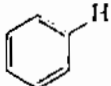
وغالباً ما تستخدم مطيافية المنطقة تحت الحمراء فى إثبات ، وتحديد هوية المركبات العضوية ، حيث أنها طريقة سريعة ورخيصة التكاليف نسبياً . ومن الطبيعى أن تكون المادة التى يجرى فحصها فى حالة نقية ، والا سوف يكون الطيف الناتج معقداً نظراً لوجود قمم مميزة للشوائب . ومع ذلك ، فإن تلك الطريقة يمكن استخدامها للتحليل بفرض الكشف عن الشوائب ، إذا كانت طبيعة تلك الشائبة ، وانماط القمم الخاصة بها فى الطيف معلومه ، بالرغم من أن تلك الطريقة ليست فى نفس دقة الطرق الأخرى المستخدمة غالباً .

وتوضع الدرجة العالية من التحليل الدقيق (high resolution) لأطياف الأشعة تحت الحمراء ، متسلسلة من الخطوط التى تنشأ من خلال امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسى بواسطة الاشكال الدورانية (rotational modes) فى الجزيء . وبالرغم من أنه يمكن الحصول على معلومات مفيدة تتعلق بتركيب الجزيء ، وذلك من الدراسة التفصيلية ، للتركيب الدورانى الدقيق (rotational fine structure) ، الا أن الطريقة تعتبر معقدة . وعادة ما تجرى دراسة امتصاص الإشعاع عن طريق الدوران داخل الجزيء ، عند طول موجى B على فى منطقة الميكروويف ، والذى سوف يتم وصفه فى الجزء التالى .

وتستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء على نطاق واسع فى الممارسة العلاجية . إذ أن لمستخلصات البكتيريا والفيروسات بواسطة المذيبات ، اطيافاً مميزة يمكن استخدامها فى الكشف عنها . كما أن المشتغلين بعلم السموم يستخدمون أطياف الأشعة تحت الحمراء فى الكشف عن وجود سموم فى أعضاء المرضى ، وكذلك المشتغلين بعلم الامراض (pathologists) يستخدمون الاطياف بصفة نظامية (روتينية) فى دراسات البول ،

والدم. واحدى الطرق الأكثر شيوعا هى استخدام المطيافية تحت الحمراء فى التحذير من التلوث .

وسبق أن أوضحنا أن بعض الاشكال الاهتزازية العادية تتكون أساسا من اهتزاز رابطة وحيدة (single bond) ، أو مجموعة صغيرة من الذرات فى الجزيء . فالطول الموجى الممتص نتيجة لاهتزاز رابطة O - H ، سوف يكون هو نفسه ، بصرف النظر عن الشق الذى ترتبط به مجموعة O - H . وبذلك فإن وجود امتصاص ، أو عدم وجوده قرب الطول الموجى الذى عادة ما يحدث عنده اهتزاز مجموعة O - H ، إنما يؤيد ، أو يدحض وجود مجموعة O - H فى الجزيء . ويمكن أن يقال نفس الشيء عن الترددات المميزة لمجموعات أخرى مثل C = O ، C = C ، وهذه تعرف بترددات المجموعة (group frequencies) ، ويمكن أن تكون لها فائدة كبيرة فى اثبات التركيب الجزيئى .

Group	Approximate wave number cm^{-1}
OH	3600
NH ₂ , NH	3450
	3045
C - C	2200
C = O	1700
C = C	1650
CF	1200
CCl	700
CBr	550
CI	500

شكل (٢٤) ترددات الامتصاص لبعض

من المجاميع المختارة .

ويوضح الجدول المرافق (شكل ٢٤) عدداً من ترددات المجموعة ، حيث أعطى كل امتصاص بمعرفة العدد

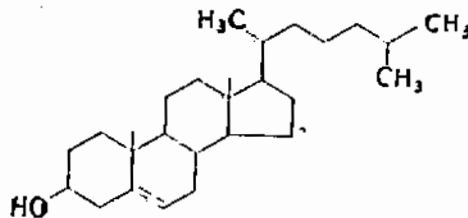
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ cm}^{-1}$$

الموجى

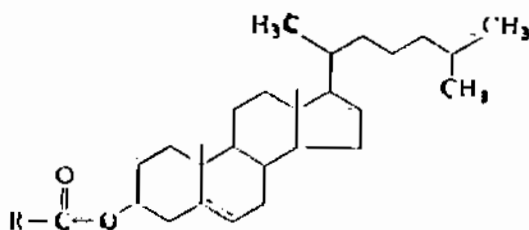
مثال (١) : عند دراسة الكوليستيرول

(cholesterol) الموجود فى الدم ، أحيانا ما يكون

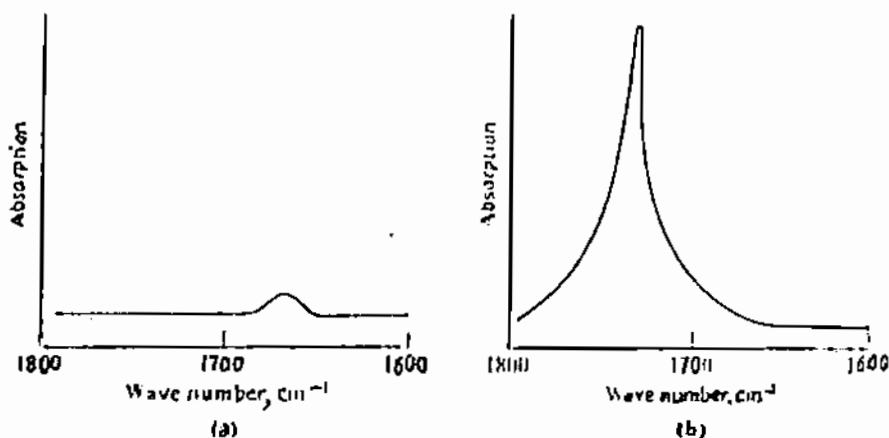
الضرورى التفريق بين الكوليستيرول الخالص



والكوليستيرول الذى جرت أستراته بواسطة الأحماض الدهنية



وشرح كيف يمكن أن تستخدم الأطياف الاهتزازية لهذين الجزيئين للفرقة بينهما .
 الحل : يجب أن يوضح طيف الكوايستيرول الخالص امتصاصا لمجموعة الهيدروكسيل ، ولا يوضح امتصاصا لمجموعة الكاربونيل. وبالنسبة للإستر ، يجب يكون الحال هو العكس .
 وبذلك نتوقع من الجدول السابق حدوث امتصاص لمجموعة الهيدروكسيل في جوار المنطقة 3600cm^{-1} ، وامتصاص لمجموعة الكاربونيل قرب 1700cm^{-1} . ويوضح الشكل (٢٥) طيف الأشعة تحت الحمراء للكوايستيرول (a) ، وإستر الكوايستيرول (b) في المنطقة $(1800 - 1600\text{cm}^{-1})$. والتردد القوي لمجموعة الكاربونيل غير موجود في الشكل (a) ، ولكنه موجود في الشكل (b) .



شكل (٢٥) طيف الامتصاص للكوايستيرول (a) وإسترات الكوايستيرول (b) .

٢ - الحركة الدورانية Rotational movement

في نفس الوقت الذي تتذبذب فيه أجزاء من جزيء بالنسبة لبعضها البعض ، فإنه يمكن للجزيء ككل أن يدور مثل دوران كرة حول نفسها . وقد يكون ذلك الدوران سريعا ، أو

بطيئا ، وقد يحدث حول محاور مختلفة فى الجزيء . وكما نعلم ، فإن الطاقة المتورطة فى دوران جزيء حول نفسه تكون صغيرة جدا بالمقارنة بالطاقة اللازمة لى تجعله يهتز . ومن المعلوم أنه عندما ينتقل جزيء ، أو ذرة من احدى حالات الطاقة E_1 ، الى أخرى E_2 ، فإن طاقتها تتغير من E_1 الى E_2 ، والفرق فى الطاقة هو $\Delta E = E_2 - E_1$. ونعلم أيضا أن ΔE ترتبط بتردد الاشعاع الممتص بالعلاقة $\Delta E = h \nu$. وعندما يثار جزيء لى يتذبذب ، فإنه يوجد عادة تغير فى طاقته الدورانية كذلك . وكما شرح من قبل ، فإن جزيئا يمتص عادة اشعاعا ذا طاقة تساوى طاقتى اهتزازه ودورانه . وإن اضافة الطاقة الاهتزازية الى الدورانية يكون جبريا ، لأن معدل الدوران قد يزداد او ينقص أثناء الامتصاص .

وتتذبذب الجزيئات بمعدلات تذبذب عديدة ، والنتيجة هى أنه يوجد قمم عديدة للمقدار ΔE . وبذلك فإنه بدلا من وجود خط امتصاص وحيد ، فإننا نلاحظ خطوط امتصاص عديدة ، جميعها مترابطة معا . ويطلق على خطوط الامتصاص متلاصقة الرص تلك ، بشرط الامتصاص (absorption band) . ويمكن لشريط الامتصاص الخاص بأى زوج معين من المجموعات الوظيفية المهتزة أن يمتد على مدى طول موجى واسع . فمثلا يمتد الاهتزاز المطى (stretching vibration) لمجموعة $C \rightarrow H$ عبر المدى $(3.2 \mu \rightarrow 3.0)$. وبالتحليل العالى للغاية (extremely high resolution) فإنه يمكن تحليل مثل هذا الشريط الى خطوط منفردة عديدة .

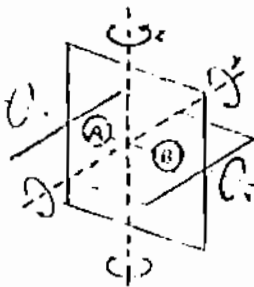
وبالتحليل الدقيق لأطياف (ir) وجد أنها توضح سلسلة (أو مجموعة series) من الخطوط التى تنشأ عن طريق امتصاص اشعاع كهرومغناطيسى بواسطة اشكال دورانية فى الجزيئات . وبالرغم من أنه يمكن الحصول على معلومات كثيرة مفيدة تتعلق بتركيب الجزيء ، وذلك من الدراسة التفصيلية لتركيب الدوران الدقيق ، إلا أن الطريقة تعتبر معقدة . وعادة ما تجرى دراسة امتصاص اشعاع عن طريق الدوران داخل الجزيء ، عند طول موجى أعلى فى منطقة موجة الميكرو (أو الموجه القصيره microwave region) . وسوف يناقش ذلك فيما بعد .

نالتاً ، سبكتروسكوبيه موجة الميكرو Microwave spectroscopy

تقوم الجزيئات فى الحالة الغازية ، وعند ضغط منخفض بحركة دورانية غير معاقه ، التى يمكن تحليلها بالنسبة لثلاثة محاور متعامدة على بعضها البعض (وتمر هذه المحاور

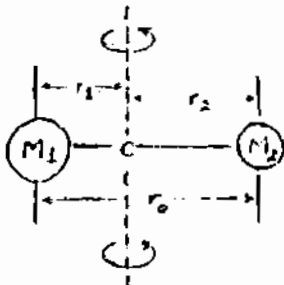
خلال مركز ثقل الجزيء) .

ويوضح الشكل (٢٦) تلك الحركة الدورانية بالنسبة لجزيء ثنائي الذرة (diatomic molecule) ، ويكون للجزيء A - B نفس القيمة العددية لعزم القصور الذاتي حول المحور (y) ، والمحور (z) ، ولكن يعتبر عزم القصور الذاتي حول المحور (x) مهما . أما بالنسبة لجزيء مختلف النويات (heteronuclear) ثنائي الذرة ، أى جزيء له عزم مزبوج القطب (dipole moment) ، فإنه يكون قادرا على أن يتعامل مع الإشعاع فى منطقة الموجة القصيرة من الطيف الكهرومغناطيسى . ونتيجة لذلك سوف يثار الى مستوى دورانى أعلى . وحيث أن مستويات الطاقة الدورانية تكون كمها (quantized) ، فإن بعضا منها فقط يكون مسموحا به ، وتحدد طاقته من العلاقة (9)



شكل (٢٦) دوران جزيء A - B ثنائى الذرة ، حول ثلاثة محاور متعامدة

على بعضها البعض



شكل (٢٧) دوران جزيء ثنائى الذرة

حول محور يمر خلال مركز ثقله .

$$E_{rot} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} \quad (9)$$

J - عدد الكم الدورانى 0 , 1 , 2 , 3 ... الخ

h - ثابت بلانك

I - عزم القصور الذاتى (moment of inertia)

و بتطبيق الميكانيكا البسيطة ، فإنه يمكن بسهولة

توضيح أن عزم القصور الذاتى لجزيء ثنائى الذرة (ككتلتا الذرتين M_1 , M_2) حول محور يمر خلال مركز

الثقل ، يتحدد من العلاقة التالية (انظر الشكل ٢٧)

$$I = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} r_0^2 \quad (10)$$

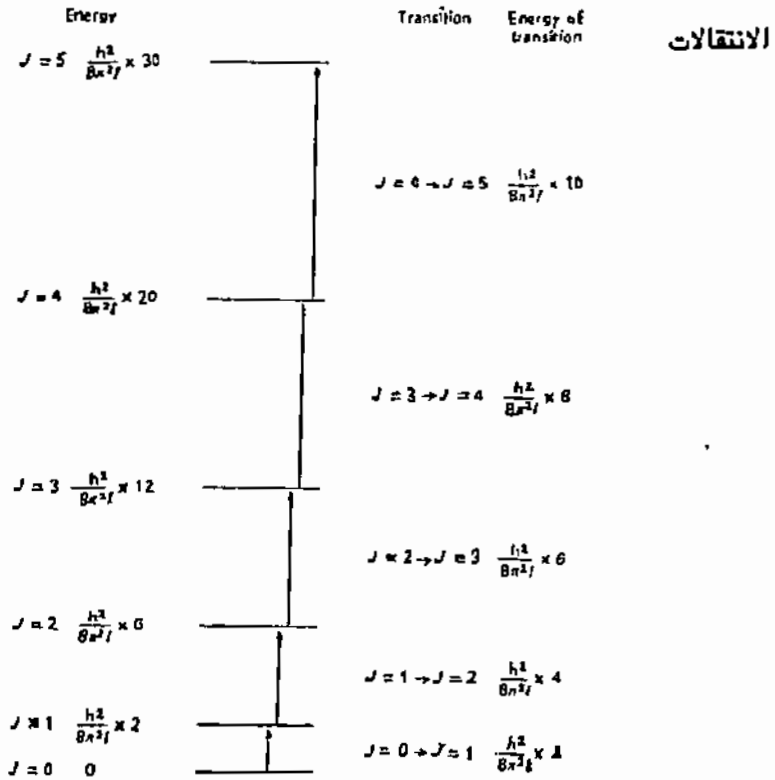
ويمكن تحديد المستويات المتاحة بالنسبة لجزيء يدور ،

بأن نجيز للمقدار J ، بأن يأخذ الاعداد الصحيحة 2 , 3

0 , 1 , 2 , 3 ... الخ ، والتعويض بهذه القيمة فى العلاقة

(9) . وتتضح مستويات الطاقة تلك فى الشكل (٢٨) ،

بالإضافة الى الانتقالات المسموح بها . (allowed transitions) ، والطاقات المرادفة لهذه



شكل (٢٨) مستويات الطاقة الدورانية لجزئ ثنائي الذرية، موضحة الانتقالات المسموح بها، وطاقت الانتقالات.

وكما هو واضح من الشكل (٢٨) (انظر أسفل العمود بالعنوان طاقة الانتقال energy of transition) فإن التغيرات في الطاقة ΔE تزداد بصفة مطردة (منتظمة uniformly) . ويعنى ذلك أن الطيف الدوراني لجزئ ثنائي الذرية ، يجب أن يشتمل على عدد من خطوط الامتصاص متساوية الاتساع . ويمكن من قياسات تجرى على الاتساعات بين خطوط الامتصاص الدوراني، تحديد قيم عزم القصور الذاتي (moment of inertia) ، وبالتالي المسافة بين النويات في جزئ ثنائي الذرية ، ويتضح ذلك من المثال التالي :

ومن الجدير بالذكر أنه عمليا تصبح الخطوط أكثر التصاقا لبعضها البعض الى حد ما، كلما ازدادت طاقة الدوران . ويعزى ذلك الى حدوث مط للرابطة ، وبالتالي زيادة عزم القصور الذاتي، وكذلك نقص الطاقة اللازمة للدوران (E_{rot}) (انظر العلاقة (٩)) .

مثال (٢) : لكوريد الهيدروجين $H^{35}Cl$ خطوط امتصاص دورانية عند المواقع

التالية ، (cm⁻¹)

226.86, 206.60 , 186.23 , 165.89 , 145.37 , 124.73 , 104.13 , 83.32

احسب عزم القصور الذاتي ، وطول الرابطة في الجزيء

الحل : يوجد (مع استثناءات قليلة جدا) نقص بسيط في المسافة بين الخطوط

المتتابعة . ونستنتج من الارقام المعطاه ، أن متوسط المسافة الفاصلة حوالى

20.5 cm⁻¹ . ولعرفة كيف علمنا ذلك ، سوف نحسب عزم القصور الذاتي ، وطول

الرابطة ، بالنسبة للمسافة الفاصلة

$$104.13 - 83.32 = 20.81 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E = h \nu \quad , \quad \nu = c/\lambda \quad , \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

وحيث أن العدد الموجي

$$\Delta E = hc \bar{\nu}$$

فإن

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{2h^2}{8 \pi^2 I hc} = \frac{h}{4 \pi^2 I c} \quad (11)$$

وينتج من العلاقة (11) أن

$$I = \frac{h}{4 \pi^2 c \bar{\nu}} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{4 \pi^2 \times 2.998 \times 10^{10} \times 20.81}$$

$$= 2.69 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

ويلاحظ أن وحدات سرعة الضوء (c) يجب أن تكون (cm s⁻¹) ، نظرا لأن وحدة العدد

الموجي $\bar{\nu}$ هي cm⁻¹

$$I = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} r_o^2 \quad (12)$$

ويجب أن تكون كتلتا ذرتي الهيدروجين ، والكلور ، بوحدات kg ، وبالتالي فإن الكتلة تتحدد

بقسمة الكتلة الذرية النسبية المرادفة على ثابت أفوجادور (6.02 x 10²³) ، وكذلك على

المقدار (10³) (للتحويل من g الى kg) . وبالتعرض في العلاقة (12) نجد أن

$$2.69 \times 10^{-47} = \frac{1 \times 35 \times 10^{-6}}{6.02 \times 10^{23} \times 36 \times 10^{-3}} r_0^2$$

$$\therefore r_0^2 = \frac{2.69 \times 6.02 \times 36 \times 10^{-21}}{35} = 0.01666 \times 10^{-18}$$

$$r_0 = 0.129 \times 10^{-9} \text{m} = 0.129 \text{ nm}$$

$$I = 2.69 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2 \quad \text{وبذلك ، فإن عزم القصور الذاتي}$$

$$r_0 = 0.129 \text{ nm} . \quad \text{وطول الرابطة}$$

ومن الجدير بالذكر أن عزم القصور الذاتي ، وبالتالي طول الرابطة ، في جزيء ثنائي الذرية ، سوف يتغير بسيطاً ، اعتماداً على قيمة الاتساع المعنية المستخدمة . ومع ذلك ، فإنه من الممكن الأخذ بعين الاعتبار مطاً (stretching) الرابطة عند مستويات دورانية أعلى ، وبالتالي الحصول على قيم لمتوسط طول الرابطة دقيقة إلى حد ما .

ولكى يغير جزيء مستوى طاقة دورانه ، فإنه يلزم تأثير طاقة ذات مرتبة $(10^2 \text{ joules mole}^{-1})$ ، أو حوالي $(10^{-15} \text{ ergs molecule}^{-1})$. وعن طريق العلاقة $(c = h\nu)$ ، فإن ذلك يترادف تردد يقع في منطقة الميكروويف من الطيف الكهرومغناطيسي:

ولكى يمكن لجزيء أن يجتاز تغيراً في الطاقة الدورانية عن طريق امتصاص طاقة من مجال إشعاع ، فإنه يجب أن يكون للجزيء عزم مزدوج قطب دائم (permanent dipole moment) وبناءً على ذلك ، فإن الجزيئات ثنائية الذرية ، متماثلتي النويات (homonuclear) مثل H_2 ، N_2 ، O_2 ، Cl_2 ، لا يمكنها أن تغير طاقتها الدورانية بهذه الطريقة ، حيث أنها لا تمتص إشعاع الميكروويف ، وبالتالي لا يمكن تعيين طول الرابطة فيها (ليس لها عزم مزدوج قطب) . وحتى كذلك بعض الجزيئات عديدة الذرية الطولية (linear) مثل CO_2 ، والاسيتيلين ، أو الجزيئات غير الطولية (nonlinear) عديدة النرات مثل C_6H_6 ، CH_4 ، SF_6 ، إذ أن أيًا من هذه الجزيئات ليس له عزم مزدوج قطب ثابت .

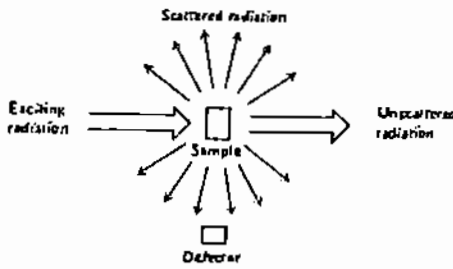
أما الجزيئات ثنائية الذرية غير المتماثلة مثل HCl ، وعديدة الذرية الطولية مثل HCN ،

وكذلك الجزيئات المتماثلة مثل CH_3Cl ، وجميع الجزيئات غير المتماثلة ، فإنها تظهر أطراف امتصاص في منطقة الميكرويف ، حيث لها جميعاً عزم مزدوج قطب ثابت .

وأبها ، تشتت رامان Raman scattering

إذا وضعت عينة على مستوى جزيئي في مسار حزمة قوية (كثيفة) لأشعاع أحادي اللون (monochromatic) ذي تردد لا يرادف الفرق في الطاقة بين أي اثنتين من الحالات المستقرة المسموح بها (الممكنة allowed) للجزيء ، فإنه يمكن ملاحظة ما يعرف بالظاهرة غير الرنينية (nonresonance phenomenon) للتشتت ، بحيث تمتص كمية صغيرة نسبياً من الإشعاع . ولكن ، حيث أن الحالة التي تثار إليها الجزيئات ليست حالة مستقرة (nonstationary state) ، فإنها سوف تتخلى في الحال عن تلك الطاقة ، لكي تعود إلى الحالة المستقرة الثابتة . وهذه الطاقة المنطلقة على هيئة أشعاع ، سوف تنبعث أساساً في جميع الاتجاهات ، ويمكن اكتشافها بواسطة جهاز يوضع عمودياً على اتجاه الإشعاع المثير (شكل ٢٩) . وقد يبعث الجزيء المثار أشعاعاً له نفس

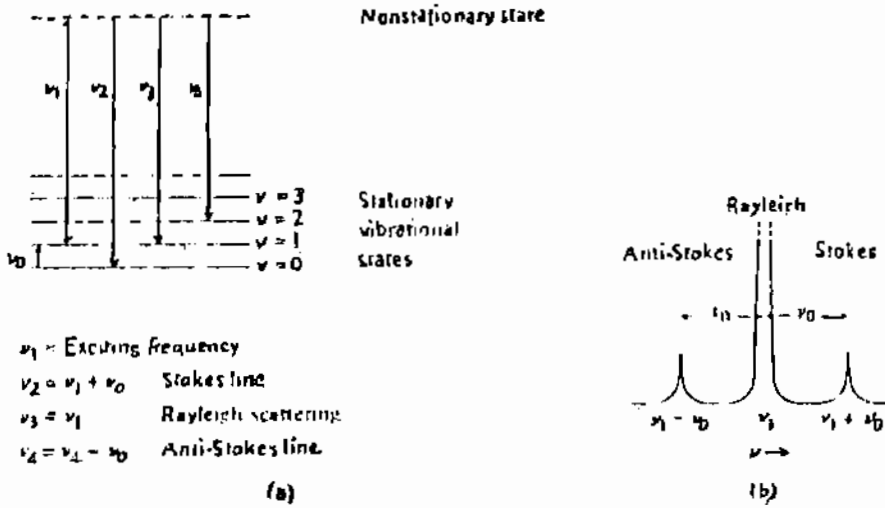
تردد الإشعاع الذي أثاره ، ويعود حينئذ إلى حالته الابتدائية . ويعرف هذا النوع من التشتت ، بتشتت رايلي (Rayleigh scattering) . كما يوضح الشكل (٣٠ (a)) ، أن الجزيء المثار ، يمكنه أيضاً أن يبعث أشعاعاً ذا طول موجي أطول ، أو أقصر ، ويعود ثانية إلى حالة مستقرة (stable) تختلف عن حالته الابتدائية ، ويعرف



شكل (٢٩)

ذلك بتشتت رامان (Raman scattering) .

ونرى في طيف تشتت كالموضح بالشكل (٣٠ (b)) قمة (peak) لإنبعاث له تردد يساوي تردد الإشارة (ν_1) (excitation frequency) . وهذا يرادف تشتت رايلي . وهو يفسر الجزء الأعظم من الإشعاع المشتت (والذي يفسر بدوره كسراً fraction) بسيطاً من الإشعاع الساقط



شكل (٣٠)

وهناك قمم أصغر مزاحة عن هذا الخط ، وهي تترادف انبعثات ، يعود على أثرها الجزيء الى حالات غير حالته الابتدائية . ويعبر الشكل (٣٠) عن توضيح لذلك بلغة الحالات الاهتزازية كما يوجد وضع معادل بالنسبة للدوران ، عندما يعود النظام الى حالة ذات قيمة J مختلفة عن الحالة الابتدائية . وعندما تكون $\Delta J \text{ or } \Delta v > 0$ ، فإن الخط يعرف بخط ستوكس (Stokes line) ، أما عندما تكون $\Delta J \text{ or } \Delta v < 0$ فإنه يعرف بمضاد خط ستوكس (anti Stokes line) .

وبالنسبة لتشتت رامان ، تكون قواعد الانتقاء مختلفة عنها بالنسبة للامتصاص في منطقة (ir) ، أو موجة الميكرو .. ويمكن من طيف رامان الحصول على أطيف الدوران بالنسبة للجزيئات التي ليس لها عزم مزوج القطب (مثل CO_2 , H_2) . وبالنسبة للجزيئات الخطية ، فإن الإنتقالات الدورانية المسموح بها هي $\Delta J = \pm 2$ بدلا من $\Delta J = \pm 1$. وفي كثير من الحالات ، فإن الإنتقالات الاهتزازية المحظورة في المنطقة تحت الحمراء ، تكون مسموح بها في طيف رامان ، والعكس صحيح . وبذلك ، فإنه في كثير من الحالات يمكن استخدام أطيف رامان للحصول على عوامل أو حدود هامة (important parameters) بالنسبة للدوران ، والاهتزاز ، عزم القصور الذاتي I (moment of inertia) ، J (عدد الكم الدوراني) ، ν_0 بالنسبة للإنتقالات الدورانية أو الاهتزازية ، التي لا تحدث في حالتها

الميكروويف ، أو تحت الحمراء .

وتتعلق إحدى الصعوبات الرئيسية بالنسبة لطيفية رامان ، بحقيقته أن كسرا صغيرا من الضوء الساقط ، يتشتت ، ومن هذا الكسر يكون جزء بسيط له تردد مختلف عن تردد الإشعاع الساقط . وبذلك ، فإنه يحتوى على معلومات مفيدة . وقد هيا التطور الحديث لأشعة الليزر مصادر ذات شدة عالية للإشعاع أحادي اللون فى المنطقة المرئية . ويمكن تعزيز أطيف رامان لدرجة يمكن ادراكها باستخدام مثل هذا المصدر .

وقبل أن ندرس نتيجة أخرى للتشتت غير الرنينى ، سوف ندرس ظاهرتين رنينيتين أخريتين .

خامسا - رنين الدوران المغزلى للإلكترون (esr) Electron Spin Resonance
ناقشنا من قبل الحقيقة بأنه يكون للإلكترون دالة دوران مغزلى ، بالإضافة إلى دالته الموجية الحيزية (spatial) . ويمكن اعتبار أن له حالتين للدوران المغزلى حول محوره ، هما الحالة α ، والحالة β . وهما ناتجتان عن الدوران المغزلى فى اتجاهين متضادين (مع عقارب الساعة ، وعكس اتجاه عقارب الساعة) . ومن الطبيعى أن تكون طاقتا الحالتين متماثلتين . ولكن ، ينتج عن الشحنة التى تدور مغزليا ، مجال مغناطيسى حيث يعمل الإلكترون كمغناطيس دقيق . وتكون القطبية المغناطيسية (أى الموضع النسبى للقطبين الشمالى ، والجنوبى فى المغناطيس) بالنسبة لشحنة تدور مغزليا مع عقارب الساعة ، هى عكس القطبية المغناطيسية لشحنة تدور مغزليا عكس اتجاه عقارب الساعة . ويحدث تعامل متبادل بين المجال المغناطيسى الخارجى ، وهذين المغناطيسين الإلكترونيين ، فى إحدى حالتى الدوران المغزلى ، يكون المغناطيس الإلكتروني مصطفا مع المجال الخارجى ، وفى الأخرى يكون مصطفا فى اتجاه مصاد له . وبذلك فإنه عند وجود مجال خارجى ، يكون لحالتى الدوران المغزلى للإلكترون طاقتان مختلفتان . ويعتمد مقدار هذا الفرق على قوة المجال الخارجى ، ويتحدد بالعلاقة التالية

$$\Delta E = 2 \mu_B H_0 \quad (13)$$

حيث μ_B - بوهر بمجنيتون (Bohr Magneton) وقيمته (9.27×10^{-21} erg gauss⁻¹) ، H_0 - هى قيمة شدة المجال المغناطيسى بالجاولس .

ويمكن أن تمتص طاقة من اشعاع كهرومغناطيسى عن طريق التعامل المتبادل بين مكونة المجال المغناطيسى للإشعاع ، وثنائى القطب المغناطيسى للإلكترون . وتردد الإشعاع الذى

ينتج التغير في الدوران المغزلي للإلكترون من حالة منخفضة الطاقة الى حالة عالية من الطاقة هو :

$$\nu = 2 \mu_B H_0 / h \quad (14)$$

ويستعمل عادة اشعاع طول موجته (10 - cm) ، والذي يعنى أن شدة مجال حوالى (10^3 gauss) تكون ضرورية .

ولكى يمكن لطيف رنين مغزلي لإلكترون (electron spin resonance) أن يلاحظ ، لابد أن يوجد واحد ، أو أكثر من الإلكترونات غير المتزاوجة . وبذلك فإن طريقة (esr) تستخدم فى الكشف عن وجود الكترونات غير متزاوجة (unpaired electrons) ، كما فى متراكبات الفلزات الإنتقالية ، وفى الشقوق الحرة (free radicals) العضوية . كما أن التركيب الدقيق الذى ينتج من التعامل المتبادل بين الكترون ، ودورانات نووية مغزليه (nuclear spins) يهيبه أيضا معلومات جزئية مفيدة .

مثال (٣) : امكن بواسطة مطيافية (esr) اكتشاف وجود الكترونات غير متزاوجة فى أنظمة تقوم بتفاعل تخليق ضوئى (photosynthesis) . واحدى ميكانيكيات التخليق الضوئى المقترحه ، تتطلب أن تكون الإلكترونات غير المتزاوجة تنتج كخطوة بادئة (initiating step) لتسلسل التفاعل - وهى الخطوة التى يقوم فيها النظام بامتصاص فوتونات. ويقترح الميكانيكية الأخرى أن الإلكترونات غير المتزاوجة تنتج عن طريق خطوة تفاعل لاحقة أو متأخرة (later) فى تسلسل التفاعل. كيف يمكننا أن نقرر عن طريق التجربة أيا من هاتين الميكانيكيتين المقترحتين هى الأكثر احتمالا ؟

الإجابة : ربما تكون الطريقة المباشرة الى حد كبير هى تحديد ما إذا كان يوجد تلكؤ (تخلف lag) زمنى بين تعريض العينة للضوء ، وظهور إشارة (esr) وقد وجد عملياً أنه فى الحقيقة يوجد تلكؤ زمنى فى نظام تخليق ضوئى (photosynthesis) على الأقل . وبالنسبة لهذا النظام تعتبر الميكانيكية الثانية هى الأكثر احتمالا .

والطاقة اللازمة لعملية الانتقال فى حالة الالكترونات تساوى طاقه الأشعة القصيرة

(microware) .

والفرق فى الطاقة فى حالة الالكترونات يتوقف على نوع المدار الذى يوجد فيه الإلكترون . ولذلك يستخدم هذا النوع من التحليل فى معرفة التوزيع الإلكتروني فى الشقوق الحرة ، التى

تحقوى على الكترون فردى فى حالة عدم ازواج . وتتميز الإلكترونات (مثل الذرات) ببعض الخواص الإستاتيكية التى تشتمل الكتلة ، والشحنة ، والتماثل الفراغى . فضلا عن ذلك فإنها (وكذلك بعض الأنويه) لها خاصيه أخرى هى العزم المغناطيسى الذى ينتج عن الحركة المفزليه لهذه الجسيمات حول محورها .

سادساً ، سبكترومترية الكتله Mass Spectrometry

سبكترومترية الكتله ، عبارة عن تقنية تحليليه ، تمدنا بمعلومات تتعلق بالوزن الجزيئى (حتى 4000) ، والتركيب الجزيئى للمركبات العضويه ، وغير العضويه . ويمكن لجهاز مطياف الكتله أن يفصل جسيمات منفرده (individual) مثل الذرات ، أو الجزيئات على اساس الفروق فى كتلتها .

فإذا كان من الممكن لمادة أن تتبخر دون أن تتحلل ، فإنه يمكن تأين البخار نتيجة لقذفه بواسطة الكترونات . ويمكن اسراع الأيونات موجبة الشحنة الناتجة ، وذلك كهروستاتيكيا فى جهاز فاصل للكتله ، ثم يكشف عن النواتج الكترونيا . وبذلك ، فإن فصل الأيونات الموجبة ، عند الكشف عنها انما يحدث طبقا لنسبة $\left(\frac{\text{mass}}{\text{charge}} \text{ ratio}; m/e \text{ ratio} \right)$ $\frac{\text{كتلتها}}{\text{شحنتها}}$

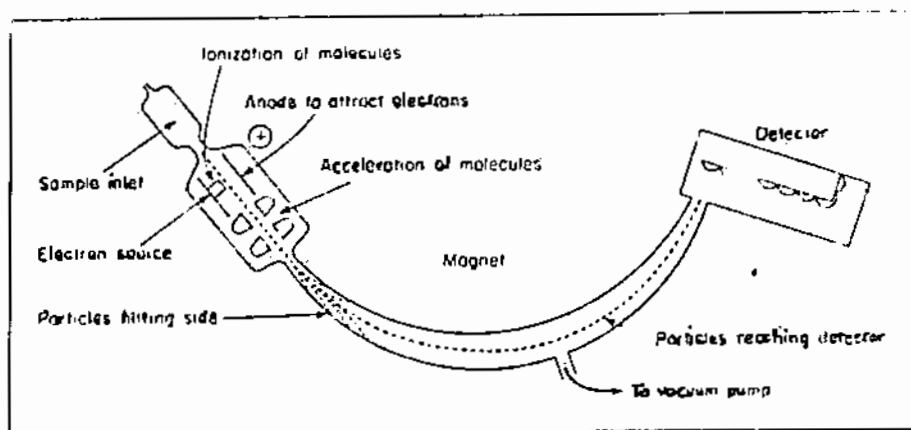
وتؤدى طريقة الفصل تلك الى تقنيه مفيده جدا بالنسبة لتحديد التركيب ، تعرف بمطيافية الكتله . وهى تعتبر عملية مكملة للطرق السبكتروسكوبيه التى شرحت فى الأجزاء السابقة من هذا الباب ، كما أنها تعتمد على مبدأ أساسى مختلف تماما .

المعالم الرئيسية لمطياف الكتله

يوضح الشكل (31) مخططا لمطياف الكتله ، حيث تدفع الغازات ، والمواد الطيارة مباشرة الى حجرة التأين عند ضغط منخفض جدا (فى المدى 10^{-4} N m^{-2}) . بينما تدفع السوائل الأقل تطائرا ، والأجسام الصلبه ، عند طريق مدخل مسخن ، يؤدى الى تكوين ضغط بخارى عالى لدرجة تكفى ، بحيث يمكن دراسة المادة . ويجب أن يبقى معدل دخول المادة ثابتا ، وذلك للحفاظ على الوفرة النسبية للكتل فى سبكترومتر الكتله .

ثم يقذف بخار المادة فى حجرة التأين بواسطة شعاع الكترونى عالى الطاقة ، حيث

تتكون أيونات جزئيه. وفي كثير من الأحيان ، تنكسر الروابط الكيميائية في الجزيئات ، وينتج أجزاء أيونية متتابعة (range of fragments) إضافة إلى أيونات الجزيء الأصلي (parent molecular ions) . ويجب عم السماح للكسور الناتج بأن تتحد ثانية لتكوين جزيئات ، قد لا تكون موجودة في العينة الأصل ، وذلك بانقاص الضغط ، بحيث تقل فرصة التصادم بينها .



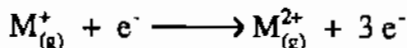
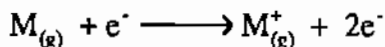
شكل (٢١) مخطط لمسكرومتر الكتلة .

ثم تدخل الأجزاء الأيونية إلى خلية الإسراع حيث تعرض لجهد كهروستاتيكي مسرع (v) ، بحيث تدخل الأجزاء الأيونية في مدى من السرعات ، ثم يجري تركيزها على هيئة شعاع ضيق قبل مروره خلال مسار في مجال مغناطيسي . وهناك تتحرك الأيونات التي لها نفس قيمة e/m على امتداد القوس الدائري (circular arc) (وعملها تحمل معظم الأيونات شحنة موجبة واحدة) وتكون الأيونات الأخف هي الأعظم انحرافا .

والتيارات من الأيونات التي أُجريت فصلها عن بعضها تتبار بالتتابع (focused successively) على جهاز الاستبيان (detecting device) . وهو عبارة عن مضاعف الكتروني (electron multiplier) وذلك بتغيير المجال المغناطيسي . ثم تظهر الاشارة الأخير على شاشة زبذبات (oscilloscope screen) أو تسجل فوتوجرافيا .

الاسس النظرية Theoretical principles

تؤدي عملية قذف أي جزيء غازي بواسطة الكترونات ، إلى إنتاج أيونات موجبة.



وإذا كان للجسيمات المتأينة شحنة واحدة مثلاً (+) ، فإن كثافة الشحنة على الجسيمات سوف تكون متساوية، ولكنها مضادة لشحنة الإلكترون . وعند اسراع الأيونات فى مجال كهبرى عند جهد (V) ، فإن الطاقة التى يكتسبها كل جسيم تساوى الشحنة \times الجهد ، وتساوى eV . ولكن يمكن أيضا التعبير عن طاقة الجسيم على هيئة طاقة حركية

$$(1/2 m v^2)$$

$$1/2 m v^2 = eV \quad (15)$$

وبالرغم من أن جميع الجسيمات لها نفس الطاقة (eV) ، إلا أنه عند تطبيق معادلة الطاقة الحركية ($1/2 m v^2$) فإن m تختلف من جسيم الى آخر ، نظرا لإختلاف كتل الجسيمات ، ونتيجة لذلك ، فإنه فى نفس الوقت سوف تختلف (v) ، بحيث تبقى ($1/2 m v^2$) ثابتة . ويعتبر بالنسبة لجسيمين مختلفين بالعلاقات التالية :

$$eV = 1/2 m_1 v_1^2 \quad (1) \quad \text{بالنسبة للجسيم}$$

$$eV = 1/2 m_2 v_2^2 \quad (2) \quad \text{وبالنسبة للجسيم}$$

$$\therefore 1/2 m_1 v_1^2 = 1/2 m_2 v_2^2$$

ونرى من هذه العلاقة أن السرعة (v) بالنسبة للجسيمات المختلفة ، سوف تختلف اعتمادا على كتلة الجسيمات. وبعد أن تكون الجسيمات المشحونة قد اسرعت بتأثير جهد مطبق ، فإنها تدخل مجال مغناطيسى (H) . وهذا المجال يجذب الجسيمات ، والتي سوف تتحرك فى دائرة حوله . والقوة الجاذبة للمغناطيس تساوى (Hev) ، ولكن ، يتزن معها قوة الطرد المركزى للجسيم (mv^2/r) ، حيث r - نصف قطر المسار الدائرى للجسيم . وعندما تطوف الجسيمات بشكل منتظم حول المسار الدائرى ، سوف تتساوى هاتان القوتان

$$mv^2/r = Hev \quad (16)$$

$$r = mv / eH \quad (17)$$

وبالجمع بين المعادلتين (15) ، (16) نجد أن

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (18)$$

أى أن نصف قطر المسار الدائرى لجسيم ، يعتمد على الجهد المسرع V ، المجال المغناطيسى H ، والنسبة m/e . وعند إبقاء H ، V ، ثابتتين ، فإن نصف قطر المسار الدائرى للجزيئات المتأينة يعتمد على كتلتها (m)

وتعتبر العلاقة بين m ، نصف قطر المسار الدائري لأيون، V, H هي الأساس لفصل الجسيمات طبقا لكتلتها .

وبالنسبة للأيونات وحيدة الشحنة تكون e ثابتة . وبعض الأيونات القليلة تكون مزنوجة الشحنة (ذات شحنتين موجبتين) ويتغير مسارها تبعا لذلك ، وبالرغم من أن هذه الأيونات يمكن اهمالها في تلك الدراسة ، إلا أنه يجب عدّها في حالة التحليل الدقيق .

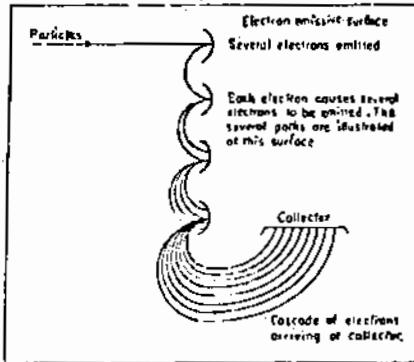
وتوضح المعادلة (17) ان المدى الذى يحدث عنده انحراف أى أيون يرتبط بالمقدار $\frac{m}{e}$. وبالإبقاء على قيمة الجهد الكهربى V ثابتة ، وتغيير H فإنه يمكن تبئير (focus) أشعة أيونية ذات قيم m/e مختلفة، وتوجيهها نحو المستكشف .

وتعتمد القيمة الأساسية لجهاز MS على قدرته على التحليل ، أى قدرته على فصل عددين كتليين مختلفين . وهى تساوى عدديا متوسط كتلتى عددين مقسومة على الفرق بينهما . فمثلا لكى يمكن فصل كتلة قدرها (999) من كتلة قدرها (1001) فإن القدرة على التحليل تحسب بقسمة (1000) (وهو متوسط 999 ، 1001) مقسوما على 2 (أى الفرق بين 1001 ، 999) ، أى أن قدرته على تحليل تساوى 500 ، وكلما كبرت مقدرة الجهاز على التحليل ، كلما ازدادت فائدته فى الأغراض التحليلية .

مطياف الكتلة مزدوج التبئير The double - focussing mass spectrometer

يسمح هذا النوع من أجهزة (ms) للأيونات الموجبة التى تنتج عمليا فى غرفة التأين بأن تمتلك طاقات حركية ذات مدى إنتشار ضيق للطاقات الحركية ، بحيث يمكن التوصل الى تحليل أكبر . ويمكن انقاص ذلك المدى من الطاقات قبل أن تمر الأيونات خلال المجال المغناطيسى، وذلك بإدخال محلل كهروستاتيكسى (electrostatic analyzer) فى الجهاز لكى يقوم بحرف الأيونات طبقا لطاقتها الحركية ، ويسمح بمجرد مدى ضيق للغاية من الطاقات لكى تمر خلال المجال المغناطيسى الى جهاز الإستبيان . وفى حين يمكن لمطياف الكتلة ، الذى يعتمد ببساطة على الفصل المغناطيسى لخطوط ذات قيم (m/e) مختلفة (أحادى التبئير) ، أن يحرز تحليلا لأيونات تختلف عن بعضها بمقدار وحدة الكتل ، فإن مطياف الكتلة ثنائى التبئير، يمكنه تحديد كتل حتى دقة حوالى جزء واحد فى 10^6 جزء. ومثل هذا الترتيب يقلل التداخل بين الأشعة المختلفة ويحسن قدرته على التحليل . وفى عملية الإستبيان تنجرف الأيونات الموجبة، أو الكسور الجزئية الموجبه ، الى سطح

باعث للإلكترونات (emissive surface) كما يقوم بإصدار ثانوى للإلكترونات أى يقوم بعمل (dinode amplifier) . وينتج عن التصادم تحرير عديد من الإلكترونات من هذا السطح . ثم تجرى عملية إسراع لهذه الإلكترونات إلى سطح آخر مماثل، والذي ينتج بدوره إلكترونات عديده كلما تصادم مع سطحه الكترون ، وتستمر العملية حتى ينتج شلال من الإلكترونات الذى يصل المجمع (collector) . وبهذه الطريقة يمكن لكسر واحد من جزئى (single fragment) أن يولد مئات من الإلكترونات . وجهاز الإستبيان حساس جدا وسريع الإستجابة (شكل ٢٢) .



وفى نموذج للتخليط ، تفيض العينة ببطء جدا الى حجرة التأين . ويضبط الجهد المعجل (V) عند قيمة عالية للجهد ، حيث تسرع الجسيمات الى سرعة عالية . وعند هذه الظروف ، فإن الجسيمات ذات الكتلة الأدنى فقط هى التى تنحرف بواسطة المغناطيس ، وبالتالى ، فإن الجسيمات ذات أعداد الكتلة الأدنى هى التى تتصادم مع المجمع ، حيث يمكن عدها . ثم ينقص جهد التجميع V بالتتابع ، بحيث تزداد الأعداد الكتلية الواصلة الى المجمع ، فى نفس الوقت . وعندما تصل V الى الصفر يكون توزيع الكتل فى العينة قد تم ويظهر على هيئة طيف كتلة . ويحدث تتابع تصادم الجسيمات مع جهاز الاستبيان طبقا للمعادلة (17) ، وعندما تكون V ، نهاية عظمى ، فإن m لا بد أن يكون نهاية صغرى . وكلما نقصت V ، تزداد m ويكون المتغيرات الأخرى ثابتة عند ظروف التجربة

تفسير أطراف مطياف الكتلة (m.s.)

ويوضح الشكل (٢٢) مخططا يبين العلاقة بين إشارة (signal) من جهاز تسجيل مقابل القيم التكاملية للمقدار (m/e) . وعادة ما يكون الطيف الناتج من الجهاز على هيئة قمم حادة ، ترسم فيه القمم الرئيسية عادة . ويمثل ارتفاع الخط النسبة المئوية للإرتفاع منسوبا الى أعلى قمة موجودة . وعمليا يحول الطيف الى مخطط على هيئة عصى

. (stick digram)

والاستعمال الواضح لجهاز (MS) هو لقياس الكتل الذرية النسبية ، وتحديد الوفرة (abundance) من النظائر بالنسبة لعينه من عنصر . وسوف تساعد شدة الخط الناتج (intensity of the line) على حساب النسبة المئوية لتوزيع كل نظير .

ولنفرض لدينا مركب وكانت الكتلة الاصل له (parent mass PM) هي 54 . وبذلك سوف نجد أنه لا بد ان توجد قمة عند 54 ، وقمة صغيرة عند 55 . ويعزى وجود هذه القمة الاخيره الى أن الكربون يوجد على هيئة النظيرين C^{12} ، C^{13} . وفي كل مركب طبيعي يوجد C^{13} بنسبة % 1.1 من C^{12} . ويؤدي وجود ذرة C^{13} واحدة ، الى تكون قمة تشير الى وحدة عدد كتلة اكبر من الكتلة الاصل (والتي يعتبر كتلتها 12) . ويشار الى هذه القمة عادة بالرمز $PM + 1$. فإذا وجد في الجزيء ذرة كربون واحدة فقط ، فإن النسبة تكون $(PM + 1) / PM = 1.1 \%$.

وإذا وجدت ذرتان في الجزيء ، كان احتمالية وجود C^{13} هي ضعف الأولى $PM + 1 / PM = 2.2 \%$. وفي الحقيقه ، توجد علاقة محددة بين $PM + 1$ ، PM أى أنها ترتبط مباشرة بعدد ذرات الكربون الموجودة في الجزيء . وتتحدد العلاقة من المعادلة التالية

$$(19) \quad \text{على الأقل } 1.1 \% \times \text{ عدد ذرات الكربون (n)} = \frac{PM + 1}{PM}$$

وتعتبر هذه العلاقة هامة جداً في تحديد هوية مركب مجهول .

ويعد التعرف على الكتلة الاصل (PM) وقياس النسبة ($PM + 1 / PM$) ، فإنه من الممكن حساب عدد ذرات الكربون في الجزيء .

فمثلاً ، في جزيء ذى وزن جزيئى 54 إذا كانت $PM + 1 / PM = 2.36 \%$ ، فإنه توجد ذرتان فقط من الكربون . ويمكن أن تكون الصيغة الجزيئية $C_2H_2N_2$.

اما إذا وجد ثلاث ذرات من الكربون ، كانت النسبة على الأقل هي % 3.3 ، وتكون الصيغة C_3H_2O . وبالمثل إذا كانت النسبة % 4.42 ، كانت الصيغة C_4H_6

وبذلك ، فإنه من معرفة النسبة باستخدام نظير الكربون (isotope ratio of carbon) ، من الممكن الاستدلال على عدد ذرات الكربون الموجودة ، ومنها تحديد الصيغة المبنية على التجربة للجزيء .

وبلاحظ أن هذه المناقشة البسيطة تتجاهل نظائر النيتروجين ، أو الهيدروجين (deuterium) التي قد تكون موجودة . ويلزم إجراء تصحيح للحصول على نتائج دقيقة جدا .

مثال (٤) : ما هي الصيغة بالنسبة لمركب له طيف الكتله التالي (يعنى الرقم 100) أن المادة الخاصه به لها اطول خط)

m/e	1.0	12	13	14	15	16	17
Abundance	3.1	1.0	3.9	9.2	85	100	1.11

العل : إذا كانت الكتلة الأصل (PM) تساوى 17 ، كانت الصيغ المحتمله هي . CH_5 , NH_3 , OH . وإذا كانت $PM = 16$ ، فإن الصيغ المحتمله هي CH_4 , NH_2 , O .

ومن ضمن هذه الاحتمالات ، نرى أن الجزيئات المحتمله هي NH_3 , CH_4 , NH_2 . وتوضح النسبة $PM + 1 / PM = 17/16$ أنه توجد ذرة كربون واحدة فى الجزيء . ويتلاءم هذا العدد مع المركب CH_4 . وإذا تأملنا الطيف مرة اخرى ، فإنه يمكننا تحديد هوية كل كسر (fragment) كما يلى :

m/e	1	12	13	14	15	16	17
fragment	H	C	CH	CH_2	CH_3	CH_4	$C^{13}H_4$

ولا تتفق تلك المطابقة مع NH_3 ، مما يؤكد أن المركب هو CH_4 .

كما يوجد أيضا تأثيرات للنظائر بالنسبة لعناصر أخرى فى الجدول الدورى . فمثلا يحتوى الاكسجين على النظائر O_{16} , O_{17} , O_{18} ، توجد جميعها طبقا لعلاقة ثابتة بالنسبة لبعضها البعض .

ويمكن حساب عدد ذرات الاكسجين من العلاقة التالية

$$\text{على الأقل (1.1 \% \times \text{عدد ذرات الكربون})}^2 + 0.20 \times \text{عدد ذرات}$$

$$\frac{PM + 2}{PM}$$

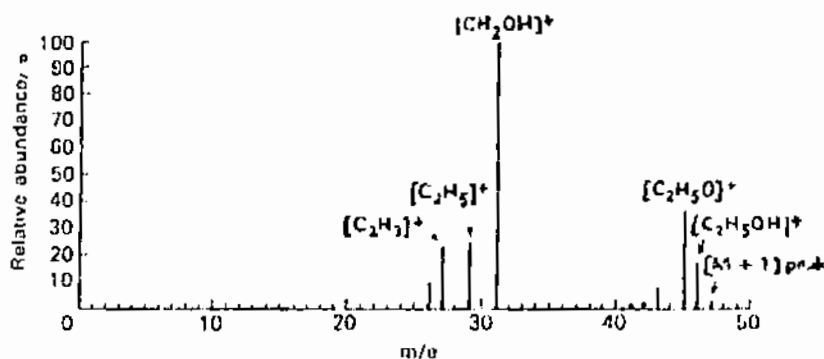
الاكسجين .

وهذه المعادلة تصحح بالنسبة للجزيئات التى تحتوى ذرتين من C^{13} .

وفى حالة الكلور ، فإن النسبة $Cl^{35} / Cl^{37} = 100/33$. وبالنسبة لمركب مثل CH_3Cl

حيث $PM = 50$. ولكن توجد قمة فى الطيف عند $PM + 2$ نظرا لوجود Cl^{37} . كما توجد

نسبة أخرى $PM + 2 / PM = 32.7\%$ مماثلة بين الكلور العادي Cl^{37} إلى Cl^{35} وبذلك ، فإنه بالإضافة إلى طرق تحليل أخرى مثل ir , nmr ، فإنه من الممكن استخدام (MS) في تحديد الصيغة الجزيئية التجريبية ، والوزن الجزيئي لمركب مجهول .
 وحيث أنه من المحتمل أن يكون الخط في طيف (ms) ذى أعلى قيمة m/e ، يمثل أيونا وحيد الشحنة الموجبة للمركب الكامل ، ويعرف بالأيون الجزيئي (M^+ molecular ion) (بالرغم من أن الحال ليس كذلك دائما ، إذ أنه في حالات قليلة يكون الأيون الجزيئي قد تكسر تماما في حجرة التأين ، ولا يظهر في طيف ms) ، فإننا نرى أن الشكل (٣٣) المعبر



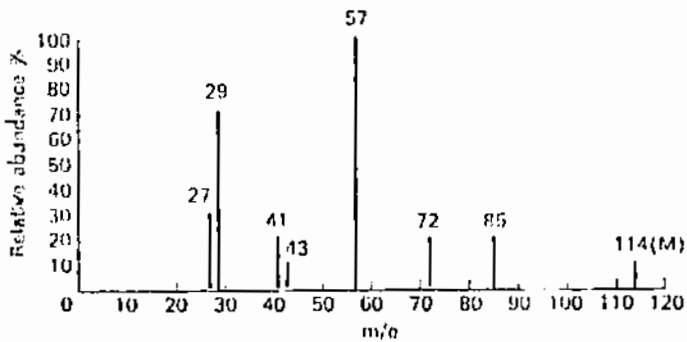
شكل (٣٣) مخطط عسوى لطيف ms للإيثانول .

عن طيف (ms) للإيثانول ، يوضح خطأ لايون جزيئي عند $m/e = 46$ (ولكنه ليس أكثر الخطوط شدة) .

كما نرى قمة صغيرة جدا عند (M + 1) في المركبات العضوية ، والذي تعزى إلى وجود جزيئات تحتوي على النظير ^{13}C ، والذي يوجد بوفرة طبيعية قدرها (1.1%) من ^{12}C (كما ذكر في المناقشة السابقة) . وفي طيف (ms) للإيثانول تكون القمة (M+1) حوالي 2.2% من ارتفاع قمة الأيون الجزيئي (Mpeak) وبدل ذلك على وجود ذرتين كربون في الجزيء (وبالنسبة لمركب عضوي يحتوى عدد من ذرات الكربون قدره N ، فإن ارتفاع القمة (M + 1) يساوى تقريبا % N من ارتفاع القمة M .

وحيث أن جهاز ms يساعد على إجراء قياسات دقيقة للكتل ، فإنه من الممكن غالبا التمييز بين الأيونات التي قد يمكن أن يكون لها نفس الكتلة المتكاملة (integral mass) على

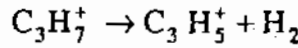
مثال (٥) : نفترض لدينا أربعة أيونات تحدث عادة في طيف الكتلة لها قيم m/e المتكاملة 28 ، أى N_2^+ ، CO^+ ، H_2CN^+ ، C_2H_4^+ ، والقيم الدقيقة للكتلة الخاصة بها على الترتيب هي : 28.0061 ، 27.9949 ، 28.0187 ، 28.0313 . وضح أنه من الممكن تحديد هوية الذرة ، أو المجموعة من الذرات التي تشتمل على الأيون المعين من الطيف.



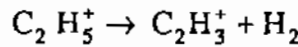
شكل (٢٤) طيف الكتلة لمركب يجري دراسته

(ج) يساعد طيف ms على التحليل على تحديد الكتلة الجزيئية النسبية لمركب ، بدقة كبيرة جدا (إذا ظهر الأيون الجزيئي في طيف ms) وبالتالي يسمح بتحديد الصيغة الجزيئية.

ولكن ، حيث أن تحديد التركيب هو الذى يعيننا الى حد بعيد ، أكثر من تقدير الوزن الذرى النسبى ، والوزن الجزيئى ، فإننا سوف نوجه انتباهنا الى الاستعمال الاساسى لطيف الكتلة فى تحديد صيغ المركبات . ولقد سبق أن رأينا أن قذف الجزيئات الغازية لمركب ، بالكاترونات يمكن أن يؤدي الى إضعاف الروابط الموجودة فى الجزيء ، وبالتالي الى تكسير المادة المتتابع الى أجزاء . ويتضح من الشكل (٢٤) أن كسور المادة الاصل تكون معظم الخطوط فى طيف الكتلة ، وهى أيضا موضحة بالنسبة للإيثانول فى الشكل (٢٣) . ويمكن أن تؤدي الدراسة الحريصة لنموذج التكسير الى معرفة تركيب المركب الاصل ، وسوف نوضح ذلك بالنسبة لطيف الكتلة الموضح بالشكل (٢٤) .

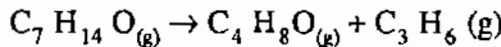


m/e 41



m/e 27

والتفسير الخط عند m/e 72 ، يمكن اعتبار أن الجزيء يقوم بنوع ما من التفاعل الكيميائي (أو إعادة الترتيب rearrangement) في الصنف الغازي أثناء تأينه في غرفة التأين . وقد تبين إمكانية حدوث التفاعل التالي بالنسبة لذلك المركب :



وحيث أن المركب C_4H_8O يتكون في غرفة التأين ، فإن الأيون $C_4H_8O^+$ ، يتكون أيضا ، ويكون مسئولاً عن الخط عند m/e 72 في الطيف :

ومن الممكن الاستفادة من هذا المثال للحصول على دليل من طيف الكتلة ، بالإضافة الى دليل مكمل من تقنية اخرى لتحديد التركيب الكيميائي . ومن الواضح أنه من الضروري الحصول على دليل مؤكد بالنسبة لذلك المثال ، بأن المركب C_4H_8O هو ناتج تحلل المركب الاصلى عند تلك الدرجة من الحرارة . ويستخدم مطياف الكتلة للأغراض التالية :

١- يقيّد في الكشف عن العناصر وتحديدها ، وتحديد الأوزان الذرية ، وتوزيع النظائر ذات الأهمية بالنسبة لتطور الكيمياء الذرية ، والفيزياء .

٢ - التحليل الجزيئي للمركبات العضوية (النقية ومخاليطها) وتحديد الصيغة الجزيئية التجريبية بالنسبة للمركبات غير تامة النقاء .

٣- تحليل الدم وتحديد تراكيز المركبات الموجودة فيه مثل : N_2 , O_2 , CO , CO_2 . وبذلك يمكن التحكم في وجود بعض المركبات المخدرة ، مثل N_2O . الخ .

٤ - يستخدم في كيمياء البترول للكشف عن الاجزاء الهيدروكربونية ، وتحديد N_2 , H_2 , CO_2 , CO في الغازات المستخدمة لتحضير الكحولات .

٥ - تحليل الغازات مثل عوادم السيارات ، وتحديد هوية البلمرات .

سادسا -التأثر بالمغناطيسية Magnetic Susceptibility

تساعد القياسات المغناطيسية في الكشف عن وجود الكترولونات غير متزاوجة في

الذرات، والجزيئات . وقد اثبتت القياسات بالنسبة لكيمياء ، العناصر الانتقالية أنها ذات قيمة فى تفهم الترابط ، والكيمياء الفراغية للمترابطات .

فإذا وضعت أى مادة فى مجال مغناطيسى ، فإنها تواجه بعض التأثير الناتج عن المجال ، بالرغم من أنه فى كثير من الحالات سوف يكون التأثير صغيراً بحيث يبدو انه غير موجود . ومع ذلك فإنه يوجد تأثيران اساسيان ، يمكن تمييزهما عن بعضهما البعض بوضوح تام .

ونتصور لدينا مادتين مختلفتين معلقتين بين قطبي مغناطيس كهربي قوى ، بحيث يكون جزء من كل مادة موجودا فى منطقة المجال المغناطيسى ، عند تشغيل المغناطيس . وعندما يبدأ المجال المغناطيسى فى التكون سوف تتحرك العينة (1) خارج المسافة بين قطبي المغناطيس ، أى من الجزء الأقوى للمجال نحو الجزء الأضعف . أما العينة (2) فإنها تتحرك فى الإتجاه المضاد ، أى من الجزء الأضعف الى الجزء الأقوى من المجال .

والمواد التى تسلك مثل العينة (1) والتى تتحرك الى خارج المجال تعرف بالمواد الدايمغناطيسية (diamagnetic) أما المواد التى تسلك مثل العينة (2) والتى تتحرك الى داخل المجال ، فإنها تعرف بالبارامغناطيسية (paramagnetic) .

وبالإضافة الى ذلك ، فإنه يوجد نوع آخر من التأثير ، وهو يعتبر امتدادا للبارامغناطيسية ويعرف بالفيرومغناطيسية (ferromagnetism) ، وهى خاصية لعبد قليل من المواد فقط ، وهى أساسا الحديد ، والكوبلت ، والنيكل . وتعتبر الفيرومغناطيسية تأثيرا شادا من حيث أن قيمتها فى مرتبة مليون مرة قدر التأثير البارامغناطيسى المرادف . وكذلك، فإن المواد الفيرومغناطيسية تحرز عزمًا مغناطيسيا دائما . وحيث أنها تحدث فى حالات قليلة، فإننا سوف لا نناقشها فى هذا الكتاب - حيث أن تطبيقاتها الكيميائية تعتبر غير هامة نسبيا بالمقارنة بخواص المواد البارامغناطيسية .

والدايمغناطيسية - خاصية تتميز بها جميع المواد . وهذه الخاصية بسيطة التفسير الى حد ما . ففى جميع المواد توجد الكترونات تدور حول نويات الذرات التى تكونها . وعندما يسلمت مجال مغناطيسى خارجى على الإلكترونات المتحركة ، فإن سرعاتها سوف تتغير ، مستحثة مجالا مغناطيسيا مضادا للمجال المطبق . ويعتبر ذلك مثلا لقانون لينز (Lenz law) .

والوضع الموازى هو ذلك الذى ينتج بالنسبة لموصل يحمل تيارا ، وموضوع فى مجال

مغناطيسي . وما دامت جميع المواد مكونة من ذرات ، وبالتالي تدور الإلكترونات حول النويات، فإن جميع المواد تبدى تأثيرا دايامغناطيسيا الى درجة اكبر أو أقل .
ومن ناحية أخرى ، فإن البارامغناطيسية ، ترتبط بوجود الكترونات غير متزاوجة في المادة والتي تتسبب في أن يكون في المادة ما يشبه تجمع من مغناطيسات دائمة ، لكل منها عزم مغناطيسي مصاحب لها . وفي مجال مغناطيسي مطبق (مؤثر) ، فإن هذه المغناطيسيات الصغير تميل الى أن تصف نفسها موازية للمجال ، وسوف تحدث مقاومة لهذا التأثير الترتيبي بواسطة التهيج الحرارى (thermal agitation) للجسيمات (أيونات - ذرات أو جزيئات) ، والتي تتكون منها المادة . فكلما ارتفعت درجة الحرارة ، كلما ازدادت الطاقة الحراريه (thermal energy) للجسيمات ، وتبعاً لذلك سوف يتناقص التأثير البارامغناطيسي . وان ذلك يضاد مباشرة التأثير الدايامغناطيسي الذي لا يعتمد على درجة الحرارة . وبصفة عامة ، فإن أى تأثير يعزى الى البارامغناطيسية في جزيء ، يكون اكبر بحوالى مائة مرة من التأثير الناتج عن الدايامغناطيسية ، بحيث أنه بالرغم من أنه لا يمكن اهمال الدايامغناطيسية ، الا أن مقدارها أصغر بكثير من التأثير الناتج عن البارامغناطيسية .

وبالنسبة لعناصر المتسلسله الإنتقالية الأولى ، توجد علاقة بسيطه بين العزم المغناطيسى (imgnetic moment) وعدد الإلكترونات غير المتزاوجة في الذره ، أو الأيون المعين . ويتأتى ذلك بالتعبير عن العزم المغناطيسى بوحدات تعرف باسم بوهر مجنيتون (Bohr magneton - B.M.) ، وتعرف كما يلى :

$$\frac{he}{4 \pi mc} = 1 \text{ بوهر مجنيتون} \quad (1 \text{ Bohr magneton}) \quad (20)$$

e - الشحنة الالكترونية ، m - كتلة الالكترون ، c - سرعة الضوء ، h - ثابت بلانك .

$$\text{وقيمة بوهر مجنيتون} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$$

وبالنسبة لأيون متراكب (complex ion) لعناصر المتسلسله الإنتقالية الأولى ، فإن العزم المغناطيسى (μ_B) يرتبط بعدد الإلكترونات غير المتزاوجة (n) بالعلاقة التالية :

$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M (Bohr magneton)} \quad (21)$$

مقارنة لقيم العزم المغناطيسي المحسوبة والملاحظة لبعض أيونات العناصر الإنتقالية :

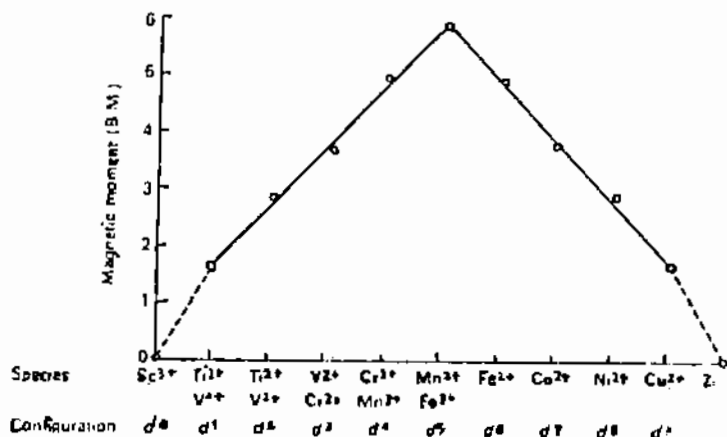
العزم المغناطيسي الملاحظ (BM)	العزم المغناطيسي المحسوب (B . M)	عدد الإلكترونات غير المتزاوجة	الأيون
1.37	1.37	1	Ti ³⁺
2.75 - 2.85	2.84	2	V ³⁺
3.80 - 3.90	3.87	3	V ²⁺
4.75 - 4.90	4.90	4	Cr ²⁺
5.65 - 6.10	5.92	5	Mn ²⁺
5.10 - 5.70	4.90	4	Fe ²⁺
4.30 - 5.20	3.87	3	Co ²⁺
2.80 - 3.50	2.84	2	Ni ²⁺
1.70 - 2.20	1.73	1	Cu ²⁺

فمثلا ، نجد أن الأيون الذي يحتوى على الكترونين غير متزاوجين سوف يكون عزمه المغناطيسي $(\sqrt{2(2+2)} = 2.84 \text{ B.M})$. وان حساب العزم المغناطيسي بالنسبة لنوع معين - وبالتالي عدد الإلكترونات غير المتزاوجة الموجودة ، وذلك من قياسات التأثيرية المغناطيسية لتراكبات ، ليعتبر أمرا بسيطا . ويوضح الجدول السابق بعض قيم العزم المغناطيسي المحسوبة ، والمقدرة عمليا بالنسبة لعدد من ايونات الفلزات الانتقالية حيث يكون الاتفاق قريبا جدا فى معظم الحالات .

إلا أنه يوجد عدم اتفاق اكبر إلى حد بعيد بين القيم المحسوبة ، والقيم الملاحظة عمليا للعزم المغناطيسية ، بالنسبة لأيونات المتسلسلتين الإنتقالتين الثانية والثالثة ، وذلك إذا تم الحصول على القيم المحسوبة باستخدام العلاقة (21) . والسبب فى ذلك هو أن العزم البارامغناطيسي يتكون من جزئين : إسهام من الالكترون عند دورانه حول النواة (كمية تحرك أوربييتالى orbital momentum) وإسهام من الالكترون عند دورانه مغزليا حول محوره (كمية تحرك مغزلى spin momentum) .

وبالنسبة للمتسلسلة الإنتقالية الاولى ، يكون الإسهام الأوربييتالى صغيرا للغاية بالمقارنة

بالإسهام المغزلى ، وتصيح العلاقة (21) قريبة الى حد كبير من الحقيقة .
أما فى حالة المتسلسلتين الإنتقاليتين الثانية ، والثالثة ، فإن الإسهام الأوربيتالى يكون كبيرا
لدرجة يمكن تقديره ، وتصيح المعادلة (21) غير سارية المفعول .



شكل (٢٥) كمية التحرك المغناطيسية للأيونات من Sc³⁺ حتى Zn²⁺ فى الجدول النوى .
ويمكن بطريقة تبادلية ، عرض المعلومات فى الجدول السابق ، والتي تشير الى أيونات
المتسلسلة الإنتقالية الأولى . وقد اعطيت لأيونى Sc³⁺ ، Zn²⁺ قيمتا كميتى التحركين
المغناطيسيين وذلك لإكمال الصورة . وهناك ظاهرتان تتضحان عند دراسة الشكل (٢٥) ،
وهما الطبيعة المتماثلة للمخطط ، والقعة التي تحدث عند ترتيب الكترونى d⁵ . وتعتبر كل
من هاتين الظاهرتين نتيجة للطريقة التتابعية التي تم بها ملء أوربيتالات d بالالكترونات .
ففى حالة ترتيبات d⁵ الالكترونية ، تكون جميع الالكترونات غير متزاوجة ، وتشغل
أوربيتالات d الخمس كل منها منفردا . وحينئذ يكون العزم المغناطيسى مرادفا لخمس
الالكترونات غير متزاوجة .

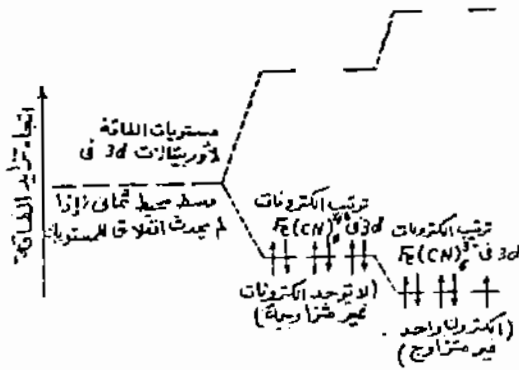
ولكن بالنسبة للترتيب الإلكترونى d⁶ يكون الإلكترون السادس متزاوجا مع الكترون من
الخمس الأخرى ، تاركا أربع الكترونات غير متزاوجة . وبالتالي سوف ينتج عن ذلك ، أن
يصبح للترتيب الإلكترونى d⁶ نفس العزم المغناطيسى مثل الترتيب الإلكترونى d⁴ .
وبالمثل يكون لكل من الأزواج الأيونية (d³ , d⁷) ، (d² , d⁸) ، (d¹ , d⁹) نفس كمية العزم
المغناطيسى (magnetic moment) ، وكذلك الحال بالنسبة للزوج (d⁰ , d¹⁰) .
(وتعنى d⁰ عدم وجود الكترونات غير متزاوجة)

وفيماء يلى مثالان لتوضيح استخدام القياسات المغناطيسية فى الكيمياء غير العضوية .
(i) المركبات التي تشتمل على أيون هكساسيا نوفيرات (II) Fe(CN)₆⁴⁻ تكون دايا

مغناطيسية (لا تحتوي الكثرونات غير متزاوجة) ، بينما المركبات التي تحتوى على أيون هكساسيا نوفيرات (III) $Fe(CN)_6^{3-}$ يكون لها عزم بارامغناطيسى حوالى 1.73 (حيث يوجد الكترون واحد غير متزاوج) .

ويبدو من النظرة الأولى أنه لا توجد وسيلة بسيطة للتوفيق بين هاتين النتيجتين ، نظرا لوجود ترتيبان إلكترونيان d^5 ، d^6 بالنسبة لمركبات $Fe(III)$ ، $Fe(II)$ على الترتيب .

ولكن فى وسط محيط ثمانى الأوجه (حيث يكون أيون Fe مزودا بست أيونات سيانيد) ، فإن أوربيتالات d (التى عادة ما تكون متماثلة فى الطاقة) تتعامل تعاملًا متبادلا مع ست مجموعات محيطة . وسوف تنفلق الى مجموعة ذات طاقة أدنى مكونة من ثلاث أوربيتالات ، ومجموعة ذات طاقة أعلى ، مكونة من اثنتين ، كما هو موضح بالشكل (٣٦) .



شكل (٣٦) انقلاق أوربيتالات $3d$ فى وسط محيط ثمانى الأوجه (ويلاحظ أن الانقلاق يكون أكبر بالنسبة لأيون $Fe(III)$ ، بالمقارنة بأيون $Fe(II)$.

ويتحدد الفرق فى الطاقة بين مجموعتى مستويى d ، عن طريق طبيعة المجموعات الست التى تحيط بالأيون .

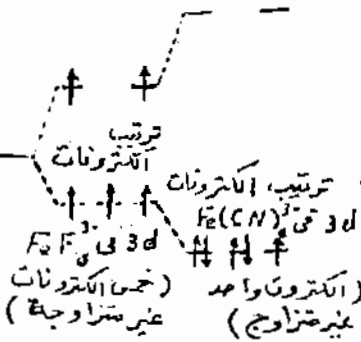
وفى حالة كل من $Fe(CN)_6^{3-}$ ، $Fe(CN)_6^{4-}$ ، يكون من الملائم من حيث الطاقة ، بالنسبة للإلكترونات (ست الكثرونات ، وخمس على الترتيب) ، أن تتزاوج فى مستوى الطاقة الأدنى . وحينئذ سوف تحتوى الأيونات المتراكبة على الكثرونات غير متزاوجة أعدادها 0 ، 1 على الترتيب ، وذلك انطباقا مع النتائج العملية .

(ب) يتفق العزم البارامغناطيسى (paramagnetic moment) المصاحب لأيون FeF_6^{3-} ، مع أيون له ست الكثرونات غير متزاوجة ، بينما وكما رأينا من قبل ، فإن $Fe(CN)_6^{3-}$ له الكترون واحد غير متزاوج . ويمكن تفسير تلك النتائج العمليه ، إذا اعتبرنا

أن أيونات الفلوريد الست لا تتسبب في حدوث ذلك الانفلاق الكبير ، لأوربيتالات (d) ، مثلما تسببت أيونات السيانيد الست . وفي حالة $Fe F_6^{3-}$ تكون الزيادة في الطاقة الناتجة عن

تزاوج الالكترونات في أوربيتالات d ، ذات الطاقة الأدنى ، أكبر من تلك التي تنتج عندما تكون مستويات d ، وحيدة الاشغال (كل أوربيتال مشغول بالكترون واحد (singly occupied) وبناء على ذلك يعتبر الترتيب الالكتروني الأخير ، هو المفضل .

وبالنسبة لأيون $Fe (CN)_6^{3-}$ ، يكون عكس ذلك الترتيب هو المفضل من حيث الطاقة . ويوضح الشكل (٧) هذين



الترتيبين . وتؤيد القياسات السيكتروسكوبية أن أيون الشكل (٢٧) الترتيب الالكتروني السيانيد يتسبب في الواقع في حدوث انفلاق أكبر ، لأوربيتالات 3d في الأيونين بالمقارنة بأيون الفلوريد .
التراكيب $Fe F_6^{3-}$ ، $Fe (CN)_6^{3-}$.

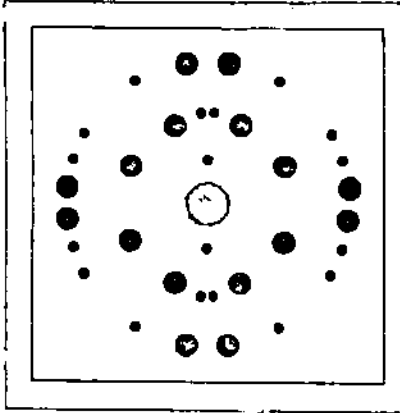
سابعاً : حيود الأشعة السينية (أشعة X - ray Diffraction)

لقد عرفت ظاهرة تداخل الضوء (interference) ، وظاهرة حيوده للفيزيائيين منذ مدة طويلة ، وقد أمكن تفسيرها بمعرفة النظرية الموجية للضوء . وهناك كثير من الأمثلة المألوفة عن تداخل الضوء ، وحيوده ، ومنها الألوان المتعدده التي يمكن رؤيتها في طبقات رقيقة من الزيت ، والتأثيرات التي تظهر على جدار غرفة عندما يدخل ضوء شمس قوى إليه خلال فتحة ضيقة في باب أو نافذة . ويعتمد تأثير محزوز الحيود (diffraction gratings) (سطح يستخدم للحصول على أطيايف استنادا الى ظاهرة الحيود ، وهو سطح لامع مصقول ، تحز على سطحه خطوط مستقيمة متوازية) ، على وجود مسافات واضحة بين الخطوط المحزوزه فيه ، بحيث يمكن مقارنة الأبعاد بين تلك الخطوط بالطول الموجى للضوء الذى يحدث له الحيود (أى تساويه) .

ومن المعلوم أن البلورة تتكون من جسيمات (ذرات ، أيونات ، أو جزيئات) ، مرتبة عادة في نموذج منتظم ، وتنشأ إمكانية تشتيتها للضوء ، من أنه يمكن للبلورة أن تسلك كمحزوز حيود ثلاثى المتجهات (three - dimensional) ، وذلك بالنسبة لإشعاع ذى طول موجى مناسب . وحيث أن المسافة بين الجسيمات فى بلورة هى فى مرتبة $10^{-10}m$ ،

فإن ذلك هو المدى بالنسبة لإشعاع (x) .

ولقد اقترحت امكانية استخدام بلورة لكي تحدث حيودا بالنسبة لإشعاع اشعة (x) عام 1912 . ثم قام فريدريش (Friedrich) ، وكنينج (Knipping) باسقاط شعاع من أشعة (x) خلال بلورة من كبريتات النحاس (II) الماهة ، على لوح فوتوجرافي . وينتج عن اظهار الفيلم صورة مكونة من مساحة مركزية مظلمة ترادف شعاعا لم يحدث له حيود ، وذلك بجانب نموذج من بقع مرتبه حول المساحة المركزية بطريقة متماثلة . والبقع المحيطة ترادف حيود شعاع (x) في اتجاهات متعددة . ويمكن لأي ملح غير عضوي أن يعطى نفس نموذج الحيود .



شكل (٢٨) نموذج للحيود بالنسبة لبلورة

وحيدة لمادة غير عضوية .

وباستعمال اشعاع (x) وحيد الطول الموجي (monochromatic x - radiation) بدلا من الاشعاع الابيض (المكون من مدى من الأطوال الموجية) (شكل 38) واسقاطه على تركيب بلوري ، فإن بعضا من الإشعاع سوف يمر في خط مستقيم خلال المادة ، ولكن ينعكس جزء من الإشعاع بواسطة الأيونات ، أو الذرات . ويكون تردد الشعاع المنعكس أو طوله الموجي مماثلا لتردد الشعاع الساقط ، أو طوله الموجي . وإن زوايا السقوط ، والإنعكاس تكون متساوية . ولكن ينفذ شعاع (x-ray) خلال البلورة بطريقة تصبح فيها الذرات ، أو الأيونات في الصفوف المتعاقبة مصادر لإنعكاس أشعة (x) . والآن بينما تكون الموجات المنعكسة بواسطة صف واحد من الذرات أو الأيونات بالضرورة في نفس المستوى أو الطور (in phase) ، إلا أن تلك الموجات المنعكسة بواسطة صفوف متعاقبة يمكن أن تكون في نفس المستوى إذا امكن الوفاء بشرط سوف يتم شرحه فيما يلي .

يوضح الشكل (٢٩) إنعكاس شعاع (x - rays) من مستويات متتابعة في تركيب بلوري .

فالشعاعان I , I عبارة عن جزئين لصدر موجة أشعة x (x - ray front) ساقطة على مستويات متتابعة تبعد عن بعضها البعض في البلورة مسافة قدرها (d) ، وزاوية السقوط

فى θ . ويمكن معرفة الفرق فى طول المسار بين شعاعين منعكسين I' , J' عن طريق المسافة $(AB + BC)$. ولكى يمكن أن يكون I' , J' فى نفس المستوى ، يجب أن يكون هذا الفرق فى طول المسار ، عددا صحيحا غير كسرى من الطول الموجى (Integral number of wave length) ، وبذلك فإنه إذا كان سوف يحدث تقوية لإشعاع طوله الموجى (λ) فإنه لابد أن يتحقق الشرط التالى :

$$AB + BC = n\lambda \quad (22)$$

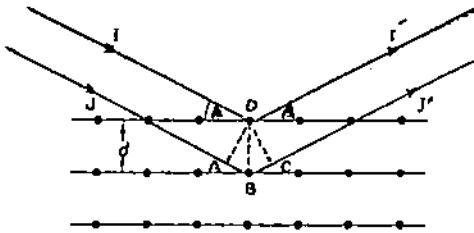
حيث n - عدد صحيح (whole number) . ويتضح من هندسة الشكل (٢٩) أن كلا من الزاوية ADB , BDC تساوى θ ، وبذلك فإن

$$AB = DB \sin \theta \quad , \quad \text{and} \quad BC = DB \sin \theta$$

$$\therefore AB + BC = 2 DB \sin \theta = 2 d \sin \theta$$

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (23)$$

وتعرف العلاقة الأخيرة (23) بمعادلة براج (Bragg equation) . وهى تمثل الشرط لى تحدث التقوية بالنسبة لأشعة (x) المنعكسة من صفوف متوازية لذرات ، أو أيونات ، على مسافة اتساع قدرها (d) من بعضها البعض فى بلورة . ومن الممكن من حيث المبدأ تحديد الاتساع (d) ، إذا حددت زاوية الإنعكاس عمليا بالنسبة لأشعة (x) معلومة الطول الموجى ، كما فى المثال التالى :



مثال (٦) : لوحظت تقوية من المرتبة الأولى (أى $n=1$) بالنسبة لأشعة (x) طولها الموجى (0.0576 nm) سقطت بزاوية $\theta = 6^\circ 54'$ على بلورة وحيدة لصلب معين . احسب المسافة بين مستويين متساويين .

شكل (٢٩) انحراف أشعة x من مستويين

متساويين فى بلورة .

(ج) من معادلة براج ، نجد أن

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1 \times 0.0576}{2 \sin 6^\circ 54'} = 0.236 \text{ nm}$$

تطبيقات حيود أشعة (x)

- ١ - تتلخص احد استعمالاتها الاكثر اهمية فى قياس حجم مستويات بلورة . وتسمح بمقارنه نماذج حيود لبلورات مجهولة التركيب ، بنماذج لبلورات معلومة التركيب ، بتحديد هوية المركبات البلورية المجهولة . كما يمكن أيضا ، الكشف عما إذا كانت المادة مركبا واحدا حينما تعطى نموذجا واحدا ، أو خليطا من بلورات مختلفة .
- ٢ - تساعد فى تحديد درجة تبلر البلورات العالية ، وتأثير درجات الحرارة ، والرطوبة ، وأشعة الشمس المباشرة ، أو الغازات على درجة تبلرها .
- ٣ - دراسة نواتج تاكل المعادن ، وتحديد معدل حدوثه ، والعوامل التى تؤثر عليه .
- ٤ - تؤدى دراسة شدة حيود الأشعة السينية فى اتجاهات مختلفة للبلورة ، الى تحديد اتجاه البلورات بتأثير السحب ، أو الطرق ، وبالتالي معرفة تأثير اتجاه البلورات على قوة تحمل المعادن للإستعمال .
- ٥ - دراسة تركيب التربة وتأثير الامطار ، والجفاف عليها ، وكذلك ميكانيكية تاكل التربة .
- ٦ - دراسة الغبار الصناعى المحتوى على السيليكا ، الفحم ، والاسبستوس ، وتأثيره على جسم الإنسان .

امتصاص الاشعة السينية x-ray absorption

إذا كان الطول الموجى لشعاع (x - ray) قصيرا لدرجة كافيته ، فإنه سوف يثير الذرة الموجودة فى طريقه ، حيث تقوم الذرة بامتصاص أشعة (x) ذات الطاقة الكافية لى تصبح تلك الذرة مثارة . وكقاعدة مبنية على التجربة ، فإن أشعة (x) المنبعثة من عنصر معين، سوف تمتص بواسطة عناصر أخرى ذات اوزان ذرية أقل . وتزداد قابلية العنصر على

امتصاص اشعة (x) بزيادة عدده الذرى . وهناك علاقة خطيه بين قيمة $\frac{\text{العدد الذرى}}{\text{الوزن الذرى}}$ مقابل

معامل الامتصاصيه (absorption coefficient) ، فإذا وجد عنصران مختلفان فى عينة واحدة ، فإنهما سوف يمتصان شعاع (x - ray) بدرجتين مختلفتين . وتستخدم تلك

الخاصية في الكشف عن الشوائب ، وتميز العناصر عن بعضها البعض في مخالطها ، وتحديد الحدود الفاصلة بين الاصناف (أو الأطوار phases) المختلفه ، وذلك في العينات الصلبة . ويوضح الشكل (٤٠) مخططا للجهاز المستخدم .

ويمكن تتبع وجود عناصر مختلفه في العينة نتيجة لوجود مساحات صغيرة (أو رقع

patches) تميز العنصر عن غيره ، حيث تختلف شدة الشكل الرمادي للبقعة الناتجة على

الفيلم الحساس المظهر عن تلك الخاصة بعنصر آخر . إذ يكون للعناصر الثقيلة

(كبيرة الوزن الذرى) والتي تمتص اشعة (x) بشدة ، لون فاتح للبقع الناتجة عنها على الفيلم

الحساس . أما بالنسبة للعناصر الخفيفة (صغيرة الوزن الذرى) والتي لا تمتص الأشعة

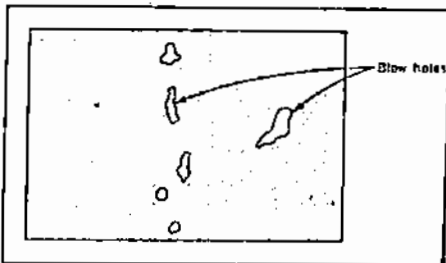
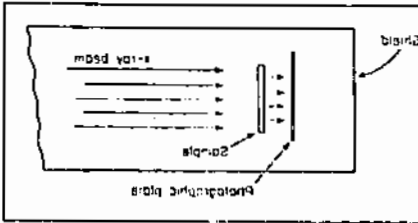
بتلك الشدة ، فإن البقع الناتجة عنها تكون قاتمة . وقد استخدمت هذه الخاصية في الطب

للكشف عن العظام المكسورة ، وتحديد مواقع لعناصر ذات النشاط الاشعاعى مثل I_2 , Ba ،

والتي يتم حقنها في الجسم . وعادة ما يزيد بها المريض ، ويجرى تتبع مسارها في الجسم

باستخدام خاصية امتصاص اشعة (x) ، وذلك

شكل (٤٠) مخطط لجهاز امتصاص أشعة (x)



للكشف عن فعالية الانسجة . كما يستخدم في شكل (٤١) صورة فوتوغرافية للحام ميكانيكى .

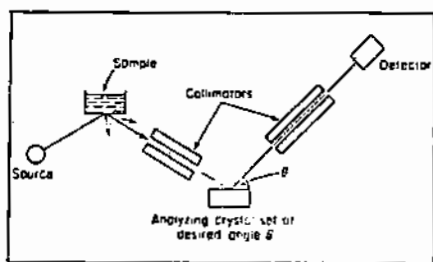
الكشف عن مواقع الاكاسيد في لحام المعادن ، وكذلك في تحديد مستوى السوائل في اوعية مقفولة ، أو انابيب ، دون فتحها أو كسرهما ، وفي تحديد كمية الرصاص في الجازولين .

ويوضح الشكل (٤١) صورة فوتوغرافية لامتناس أشعة (x) للحام ميكانيكى يحتوى

فراغات (blow holes) ، موضحة انه لحام ضعيف .

الفلوريسنس الناتجة عن تعريض عنصر لأشعة (x) Fluorscence (x)

تمتص العناصر أشعة (x) ، إذا وضعت في مسارها ، وتصبح ذرات العنصر في حالة مثارة ، ثم إنها بعد ذلك سوف تبعث أشعة x بأطوال موجية تميز الذرات المتفلورة . وتعرف هذه العملية بالفلوريسنس نتيجة لامتصاص أشعة (x) . وحيث أن الطول الموجي لأشعة الفلوريسنس (أو الفلورة) الناتجة ، يميز العنصر المثار ، فإن قياسات تلك الأطوال الموجية لأشعة الفلورة يساعد في الكشف عن المادة المتفلورة . وتعتمد شدة الفلوريسنس على كمية العنصر التي تعرضت لأشعة (x) . وبذلك فإن قياس شدة الفلوريسنس ، تجعل من الممكن تحديد العناصر كيميا . ويوضح الشكل (٤٢) مخططا للجهاز المستخدم في قياسات



شكل (٤٢) جهاز قياس الفلوريسنس الناتجة عن تعريض مادة لأشعة (x)

الفلوريسنس الناتجة عن تعريض مادة لأشعة (x) . ولغرض الدراسة الكيفية ، تقاس زاوية الحيود (θ) ، ومنها يمكن قياس الطول الموجي (λ) لأشعة الفلوريسنس باستخدام معادلة براج $(n\lambda = 2d \sin \theta)$ ، حيث d - المسافة بين الطبقات في بلورة المادة التي يجري تحليلها . ومن معرفة λ فإنه يمكن قياس الطول الموجي لأشعة الفلورة . ومنها يمكن الكشف عن العنصر ، باستخدام جداول خاصة بالأطوال الموجية لأشعة الفلورة ، للعناصر المعروفة . وتعتبر الفلوريسنس نتيجة لامتصاص أشعة (x) ، أكثر الطرق فائدة في تحليل والكشف عن الفلزات ، واللافلزات ذات الوزن الذرى الأعلى من (12) . ولا تعتمد شدة الفلوريسنس على الحالة الكيميائية للعناصر .

وترتبط عملية الفلوريسنس نتيجة امتصاص اشعة (x) ، بفقد الكترون من غلاف الكترونى داخلى ، ومثل هذه الالكترونات لا تكون متورطة فى تكوين روابط التكافؤ . وبذلك فإن طاقتها لا تعتمد على الشكل الكيميائى للذرة . وتبعاً لذلك ، فإن الطول الموجى لأشعة الفلوريسنس من مادة معينة لا يعتمد على الحالة الكيميائية لذلك العنصر .

وتسمح هذه الخاصية بإمكانية الكشف عن عناصر عديدة ، وتحديدتها فى وجود كميات قليلة جداً منها . ولذلك ، فإن هذه التقنية تتميز عن كثير من طرق التحليل الأخرى .

كما تستخدم هذه التقنية في الكشف عن العناصر المشعة في النبات ، والغذاء ، والكشف عن المبيدات الحشرية الموجودة على الثمار ، والأوراق ، وتحديد الفسفور في الأسمدة . والكشف عن بعض العناصر مثل السيليونيوم في علف الحيوان ، وهو مضر إذا وجد بكمية كبيرة ، وكذلك في تحديد الكبريت في البروتين بطريقة مباشرة ، وتحديد الكلور والاسترانشيوم في مصد الدم ، وفي النسيج العظمى . كما تستخدم في أغراض التعدين ، وتحليل الخامات ، وتحديد نسب المواد المختلفة المضافة إلى زيوت الموتورات ، والوقود ، حيث يحدد Ca , P , Zn , Ba في الزيوت وتحليل السباتك الجديده المستخدمه في تكنولوجيا الفراغ ، وتحليل السيراميك ، وتحديد طريقه الحصول على كاو تشوك على الجوده بتحليل الكبريت ، وعناصر الفلكنة الأخرى ، كما يستخدم في الكشف عن الاعمال الفنية ، ومحتويات المتاحف ، وغيرها .

ثامنا - الرنين النووي المغناطيسى Nuclear Magnetic Resonance

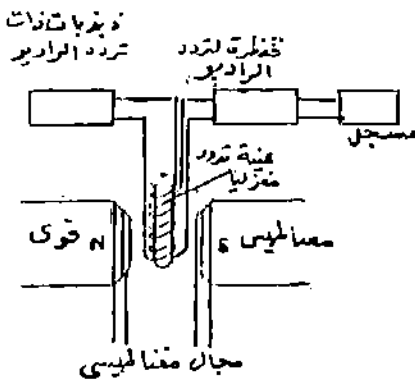
هناك حقيقة عمليه ، وهى أن أى نواة تتكون إما من عدد فردى من البروتونات ، أو عدد فردى من النيوترونات (أو كليهما) ، يكون لها خاصية الحركة الدورانية المغزلية (spinning motion) ، وينتج عنها خاصية لتلك النويات تعرف بالعزم المغناطيسى (magnetic moment) . وبذلك ، فإن النويات يكون لها دوال دوران مغزلى ، وحيث أن لها شحنة ، فإنها تعمل كمغناطيسيات . والنويات التى تتميز بدوران مغزلى تشتمل على 1H , 2H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ، ولكنها لا تتضمن ^{12}C أو ^{16}O . وسوف يعنى هذا الجزء بصفة خاصة بالنوران المغزلى للنوى لبروتون 1H .

والعزم المغناطيسى الناتج عن الحركة المغزلية - كمية متجهه لها قيمة ، واتجاه . وهو فى الفراغ يعبر عن مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية لهذه الجسيمات . وان الاحتمالات المختلفة لاتجاه العزم المغناطيسى ، وفى حالة عدم وجود مؤثر مغناطيسى خارجى ، تكون متساوية فى جميع الاتجاهات المسموح بها ، وبالتالي تكون طاقاتها متساوية ، وتعبر عن مستوى مغزلى فردى .

أما عندما يؤثر مجال مغناطيسى خارجى ، فإنه يحدث تأثير على مستويات طاقة الحركة المغزلية ، بحيث ينتج انفصال لمستوى الطاقة الفردى الخاص بالحركة المغزلية الى مستويين ، أحدهما يعبر عن الحركة المغزلية التى تتسبب فى عزم مغناطيسى فى اتجاه

المجال المغناطيسي الخارجى ، وطاقتة منخفضة بالنسبة للمستوى الاصلى ، وهو المفضل بالنسبة للجسيم تحت هذه الظروف ، والآخر طاقتة مرتفعة عن طاقة المستوى الاصلى ، حيث يعبر عن الحركة المغزلية التى تتسبب فى حدوث عزم مغناطيسى ، فى اتجاه مضاد للمجال المغناطيسى الخارجى ، ويزداد الفرق فى الطاقة بين تلك المستويات بزيادة شدة المجال المغناطيسى الخارجى .

وبنشأة تلك المستويات فى وجود مجال مغناطيسى خارجى ، يصبح من الممكن لهذه الجسيمات أن تمتص طاقة من الإشعاع الكهرومغناطيسى ، وتنتقل من مستوى طاقة منخفض الى مستوى طاقة مرتفع . ويصحب هذا الانتقال تغير فى اتجاه الحركة المغزلية للجسيم (نواه ، أو الكترون) . ويمكن الكشف عن امتصاص الطاقة ، وتكبيرها كطيف خطى، يطلق عليه اشارة الرنين (resonance signal) . كما يتوقف الفرق فى الطاقة (ΔE) لنوع معين من أنوية الذرات فى الجزيء على الظروف الالكترونية المحيطة بالنواة المعينة ، والتى تحدد نوع الرابطة ، ونوع الذرات الأخرى المرتبطة بها . وإن الامتصاصات المختلفة للجزيء تعبر عن هذه الظروف الالكترونية (أى ما إذا كان البروتون مرتبطا بذرة كربون مثلا، أو ذرة اكسجين الخ) ولذلك يستخدم هذا التحليل فى التعرف على تركيب الجزيئات .



والطاقة اللازمة لعملية الانتقال بالنسبة لأنوية الذرات تساوى طاقة أشعة الراديو ، ويعبر عنها بوحدات الهيرتز Hz ، أو الميغاهيرتز 10^6 Hz ، أو الجيغاهيرتز 10^9 Hz . وتتلخص صعوبة تهيئة نظام لملاحظة امتصاص الإشعاع بواسطة بروتون فى إمكانية الحصول على مغناطيس له شدة مجال عالية لدرجة كافيته . وكذلك انتظام ذلك المجال .

شكل (٤٣) الترتيب الاساسى لجهاز طيف nmr

ويعكس معظم طرق الامتصاص الأخرى ، فإنه يلزم الإبقاء على تردد ثابت للإشعاع ، وأن تتغير قيمة المجال المغناطيسى المؤثر حتى يحدث امتصاص للإشعاع بواسطة البروتون .

ويمكن الحصول على هذا التغيير البسيط في المجال المغناطيسي بامرار تيار خلال أسلاك على هيئة لفات ملفوفة حول (wire pieces) أجزاء قطبية من المغناطيس . ويستدل على امتصاص الاشعاع على قنطرة تردد الراديو (radio frequency "rf" bridge) (من نوع ترتيب قنطرة هويتستون) التي تخرج عن الاتزان عند حدوث الامتصاص ، ثم تكبير الإشارة الناتجة ، وتسجل ويوضح ذلك تخطيطيا في الشكل (٤٣) .

وتعتبر موجات الراديو أدنى شكل للطاقة في الإشعاع الكهرومغناطيسي ، وتردها من مرتبة (10^7 cps) . ويمكن من العلاقة ($E = h\nu$) حساب طاقة تردد اشعاع الراديو (radio - frequency radiation rf) ، حيث 6.6×10^{-27} erg-sec - h (ثابت بلانك) ، ويكون التردد ν (frequency) بين 10^7 ، 10^8 cps .

$$E = 6.6 \times 10^{-27} \times 10^7 = 6.8 \times 10^{-20}$$

وبذلك نرى أن كمية الطاقة المتورطة في اشعاع (rf) صغيره جدا . وفي الحقيقة فإنها صغيرة جدا لكي تحدث اهتزازا ، أو دوراناً ، أو إثارة لذرة أو جزيء . ومع ذلك فإنها تعتبر كبيرة لدرجة تكفي لإحداث تأثير دوران مغزلي بالنسبة للذرات التي تكون الجزيء . ونتيجة لذلك ، فإنه يمكن لنويات الذرات في جزيء أن تمتص إشعاع (rf) ، وحينئذ تغير اتجاه دورانها المغزلي . ويعرف هذا التعامل المتبادل بين النويات ، واشعاع (rf) بالرنين النووي المغناطيسي (NMR) ، أو (nmr) .

والرنين النووي المغناطيسي هو تلك التقنية التي تساعدنا على معرفة شكل الجزيئات ، وتركيبها .

خواص نواة الهيدروجين Properties of the hydrogen nucleus

نظرا لأن نواة الهيدروجين ^1H تدور مغزليا حول محورها ، فإنها توضح شكلين للطاقة، وحيث أن النواة لها كتلة ، وأن تلك الكتلة في حالة تحرك (أي أنها تدور مغزليا) ، فإنه يكون للنواة كمية تحرك ، وطاقة ميكانيكية . وبذلك ، فإن الصورة الأولى للطاقة هي طاقة ميكانيكية . والصفة الخاصة بالطاقة الميكانيكية لنواة الهيدروجين هي :

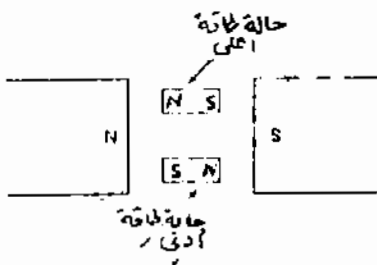
$$(\text{كمية التحرك momentum}) = h/2 \pi [I (I + 1)] \quad (23)$$

حيث I تدل على عدد الكم المغزلي ، (وهو بالنسبة لبروتون ^1H = 1/2) .
والصورة الثانية للطاقة النووية تكون مغناطيسية . وهي تعزى للشحنة الكهربائية للنواة .

وان أى شحنة كهربية متحركة ، تهيهء مجالا مغناطيسيا . وقد يقوم هذا المجال بتعامل متبادل مع مجالات كهربية أخرى موضعية، وينتج عن الدوران المغزلى للنواة ، وشحنتها الكهربائية - طاقة مغناطيسية . وإن معرفة قيمتى الطاقتين الميكانيكية ، والمغناطيسية لتساعد على تفسير أطياف (nmr) .

التكمية Quatization

البروتون الذى يدور مغزليا ، يولد تيارا كهربيا نوارا (circulating) ، والذى بدوره يولد مجالا كهربيا . وبذلك فإنه من المفيد إعتبار البروتون مغزلى النوران أنه يسلك بالأحرى كمغناطيس صغير . وعندما يوضع بروتون في مجال مغناطيسى قوى جدا شدته (H_0) ، فإن النواة تميل الى أن تصبح مرصوفة فى اتجاهات محددة بالنسبة لاتجاه المجال المغناطيسى . ويقال إن النواة أصبحت مكماه (بلغة ميكانيكا الكم quantized) . ويرتبط كل مستوى اتجاه نسبي للرصف ، بأحد مستويات الطاقة الممكنة (allowed energy levels) .



وبالنسبة لبروتون 1H ، يوجد فقط مستويان ممكنان (allowed) للطاقة . وفى كل منهما تدور نواة الهيدروجين مغزليا حول محور نوران ، يدور أيضا بطريقة دائرية . وبالنسبة للرصف منخفض الطاقة للنواة (low energy alignment) يكون المجال المغناطيسى للنواة فى نفس اتجاه المجال

المغناطيسى الخارجى المؤثر ، بينما يكون المجالان المغناطيسيان متضادين بالنسبة لوضع الطاقة العالية (high - energy position) (شكل ٤٤) لبروتون فى مجال مغناطيسى .

ويمكن التوصل الى انتقال من حالة منخفضة الطاقة للنواة ، الى حالة عالية الطاقة ، بامدادها بكمية من الطاقة تساوى الفرق بين طاقتى هاتين الحالتين (ΔE) . ويجرى تهينة هذه الطاقة بواسطة اشعاع كهرومغناطيسى . وحيث أن الطاقات نفسها تعتمد على قيمة المجال المؤثر ، فإنه من الممكن اختيار مجال خارجى بحيث يعطى امتصاصا فى الاشعاع الكهرومغناطيسى ، فى جزء مناسب من الطيف . وعمليا ، ينتج عن مجال قدره (2.3T) تقريبا (T تعنى Tesla) أو (23000 Gauss) حدوث امتصاص عند ترددات الراديو (radio frequencies) مقدارها (100 MHz) . وتلك هى المنطقة التى يلاحظ فيها ما

يعرف عادة بالرنين النووي المغناطيسي (nmr) .

وبالنسبة لنويات الهيدروجين المكماه (quantized) ، فإن الفرق في الطاقة بين مستويي الكم يعتمد على شدة المجال المغناطيسي المؤثر (H_0) ، وعلى العزم المغناطيسي (magnetic moment μ) للنواة ، ويتحدد الفرق في الطاقة من العلاقة

$$E = \frac{\mu H_0}{I} \quad (24)$$

حيث I - عند الكم المغزلي

ويجمع العلاقة ($E = h\nu$) بالعلاقة (24) نجد أن

$$h\nu = \frac{\mu H_0}{h I} \quad (25)$$

ومن هنا

$$\nu = \frac{\mu H_0}{h I} \quad (25-a)$$

ولكن h , I ثابتان ، كما أن μ ثابت بالنسبة لبروتون 1H ، وبذلك ، فإن

$$\nu = \text{Constant} \cdot H_0 \quad (26)$$

وتوضح العلاقة (26) العلاقة الرياضية بين ν , H_0 ، والتي تثبت أن قيمة التردد الممتص ، أو المنبعث بواسطة نواة عندما تتحرك من أحد مستويات طاقة إلى آخر ، تتناسب طردياً مع المجال المغناطيسي المؤثر H_0 .

وبصفة خاصة ، فإنه يمكن التعبير عن العلاقة (26) في الصورة التالية

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (27)$$

حيث تعرف (γ) بالنسبة الجيرومغناطيسية (تتعلق بالخصائص المغناطيسية لإحدى الدقائق الكهربائية الواردة gyromagnetic) وتعتبر النسبة الجيرومغناطيسية خاصية هامة للنواة ، ويمكن التعبير عنها بالعلاقة

$$\gamma = \text{constant} \times \frac{\mu}{I} \quad (28)$$

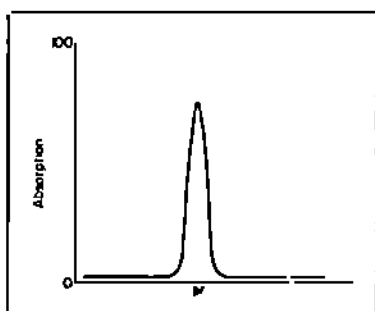
حيث μ العزم المغناطيسي النووي للجزيئات ، أو

$$\gamma = \frac{\mu}{P} \quad (28-a)$$

حيث P - كمية التحرك الزاوية (angular momentum) للنواة .

وتعتبر هذه العلاقة الأساس الرياضى للرنين النووى المغناطيسى . وتتلخص العملية الفيزيائية التى تحدث فى أن النواة التى تدور مغزليا تكون مرصوفة مع المجال المغناطيسى . وعندما ينقلب وضعها سوف يدور أيضا محور الدوران، ويصبح التغير فى زاوية دوران محور النواة الذرية (مثل الهيدروجين) متورطا فى طيف nmr . وعندما يصبح معدل التغير فى زاوية دوران المحور مساويا لتردد مجال موجات الراديو ، سوف يحدث امتصاص لإشعاع (rf) . وعمليا ، فإن العينات التى تشتمل على نويات الهيدروجين فى جزيئات عضوية ، توضع أولا فى مجال مغناطيسى ، ثم تشع بعد ذلك بواسطة إشعاع rf . وعندما يصبح تردد الإشعاع متفقا مع العلاقة (25-a) سوف يحدث امتصاص للطاقة المشعة .

وإذا أبقى على قيمة المجال المغناطيسى (H_0) ثابتة ، فإنه يمكننا رسم علاقة بيانية بين الإمتصاصية (absorption) مقابل تردد (ν) اشعاع rf ، كما هو موضح بالشكل (٤٥) .



وإذا عرضت نواة لنظام حيث يمكنها امتصاص طاقة ، فإنها سوف تصل الى حالة مثارة ، ثم بعد ذلك سوف تفقد طاقتها وتعود الى الحالة غير المثارة . وعندما تعود الى امتصاص طاقة مشعة وتدخل مرة ثانية فى حالة مثارة ، فإن تلك النواة سوف تصبح بالتناوب مثارة ، ثم غير مثارة ، ويقال انها فى حالة رنين (State of resonance) .

شكل (٤٥) العلاقة بين الامتصاصية مقابل التردد (ν) لاشعاع (rf) .

اتساع خطوط الإمتصاص : Width of absorption lines

يتأثر اتساع خط الإمتصاص (أى مدى التردد الذى يحدث فيه عملية الإمتصاص) ، بعدد من العوامل يمكننا أن نتحكم فى بعضها ، بينما لا يمكن التحكم فى البعض الآخر . وهذه العوامل هى :

١ - المجال المتجانس Homogeneous field

يعتبر المجال المغناطيسى المؤثر أعظم العوامل أهمية بالنسبة للتحكم فى اتساع خط الإمتصاص . ومن المهم أن يكون هذا المجال ثابتا بالنسبة لجميع اجزاء العينة (والتى قد

تكون ١ - ٢ بوصة في الطول) . وبذلك فإنها ليست H_0 ، التي تختلف بالنسبة للأجزاء المختلفة من العينة ، وبالتالي فإن تردد الإشعاع المتص ν ، سوف يختلف في الأجزاء المختلفة من العينة طبقاً للعلاقة (25-a) $\nu = \frac{\mu H_0}{hI}$. ويحدث هنا التغير في مدى واسع من خط الإمتصاص . وبالنسبة لتحليل كيمي ، أو كسي ، يكون خط الإمتصاص المتسع غير مرغوب فيه ، نظراً لإمكانية الحصول على تداخل بين القمم المتجاورة . واحسن الحظ ، فإنه يمكن التحكم في المجال المغناطيسي لدرجة تكفي للتخلص من تلك المعضلة الخطيرة .

٢ - زمن الاسترخاء Relaxation time

إن الظاهرة الثانية التي تؤثر على اتساع خط الإمتصاص هي طول فترة الزمن الذي تبقى فيه النواة المثارة في الحالة المثارة . وينص مبدأ عدم التاكيد على ما يلي :

$$\Delta E \times \Delta t = \text{constant} \quad (29)$$

حيث ΔE هي عدم التاكيد بالنسبة لقيمة E ، Δt - طول الزمن الذي تقضيه النواة في الحالة المثارة . وحيث أن $\Delta E \cdot \Delta t = \text{constant}$ ، فإنه عندما تكون Δt صغيره ، فإن ΔE تصبح كبيرة .

ولكننا نعلم أن $E = h\nu$ ، وأن h - ثابت . وبذلك ، فإن أى تغيير في قيمة E سوف ينتج عنه تغير في قيمة ν . وإذا لم تكن E عدداً مضبوطاً دقيقاً (exact number) ، ولكنه يتغير طوال المدى $(E + \Delta E)$ ، فإن ν سوف لا تكون دقيقة (exact) ، ولكنها سوف تتغير طوال المدى المرادف $(\nu + \Delta\nu)$. ويمكن اعادة التعبير عن العلاقة $E = h\nu$ كما يلي

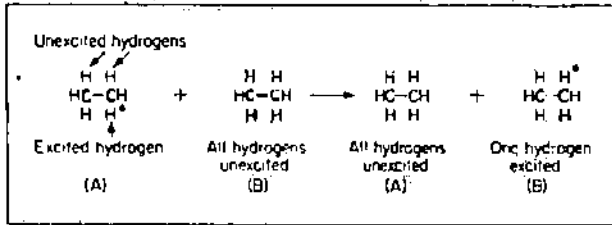
$$E + \Delta E = h (\nu + \Delta\nu) \quad (30)$$

ويمكن تلخيص هذه العلاقة بالقول بأنه عندما تكون Δt صغيرة ، فإن ΔE تصبح كبيرة . وبالتالي تكون Δt كبيرة . وإذا كانت $\Delta\nu$ كبيرة ، فإن مدى التردد الذي تحدث خلاله عملية الإمتصاص سوف يكون كبيراً وينتج خط امتصاص متسع .

والذي يتحكم في Δt (الزمن الذي تستغرقه النواة في حالتها المثارة) هو معدل فقد النواة المثارة لطاقة إثارتها ، والعودة الى الحالة غير المثارة . وتعرف عملية فقد الطاقة بالاسترخاء (relaxation) ، والزمن الذي تستغرقه في حالتها المثارة بزمن الاسترخاء (relaxation time) .

أ - الإسترخاء المستعرض (T₂) Transverse relaxation

هناك عمليتان رئيسيتان يمكن للنواة المثارة أن تفقد بواسطتهما طاقة إثارتها . وتحدث العملية الأولى والتي تعرف بالاسترخاء المستعرض . بإعطاء النواة المثارة طاقتها الى نواة غير مثارة أخرى فى جزئى مماثل ، ومجاور . وقد يحدث ذلك بالنسبة للأوكتان (C₈ H₁₈) الذى يحتوى نواة هيدروجين مثارة، حيث تحدث تلك العملية الأولى بينها وبين جزئى أوكتان آخر غير مثار . وفى هذه العملية فإن النواة المجاورة غير المثارة ، سوف تصبح مثارة ، وإن النواة اتى كانت مثارة سوف تصبح غير مثارة . وفى هذه العملية ، لا تنتج محصلة تغير فى طاقة النظام ، ولكن سوف يقصر الزمن الذى تقضيه احدى النويات فى الحالة المثارة . وتعرف هذه العملية ، بالإسترخاء الإستعرضى، ويوضحها الشكل (٤٦) .



شكل (٤٦) الاسترخاء الاستعرضى فى الايثان

ب - الإسترخاء الطولى (T₁) longitudinal relaxation

فى تلك الطريقة الثانية ، تفقد النواة طاقة إثارتها الى الجزيئات المحيطة ، ويصبح النظام ساخنا ، عندما تتحول الطاقة الى حرارة . وتكون هذه العملية سريعة للغاية ، كما هو الحال فى سائل ، عندما تكون الجزيئات قادرة على الحركة بسرعة . وسوف تصبح طاقة الإثارة مشتتة ، فى كل مكان من نظام الجزيئات ككل الذى توجد فيه العينة ، ولا تظهر طاقة منبعثة ، أو إثارة أى من النويات الأخرى . وبدلا من ذلك سوف ترتفع درجة حرارة النظام على قدر عدد النويات التى تفقد طاقتها بهذه الطريقة . وتعرف هذه العملية بالإسترخاء الممتد بالطول (T₁) .

وقد وجد عمليا ، أنه فى العينات السائلة ، يكون زمن الاسترخاء طويلا بالنسبة لخطوط الإمتصاص الضيقة بحيث لا يمكن معه ملاحظته . ولكن ، بالنسبة للعينات الصلبة ، يكون زمن

الإسترخاء الاستعراضى (T_2) قصيرا. ونتيجة لذلك ، تكون ΔE ، وبالتالي $\Delta \nu$ كبيره. ولهذا السبب فإن العينات الصلبة تعطى عادة خطوط امتصاص واسعة. ونظرا لأن شرائط (bands) الإمتصاص الواسعة ، تعتبر غير مفيدة بالنسبة لعملية التحليل ، فإنه لا يمكن اختبار العينات الصلبة مباشرة بواسطة (nmr) .

الإزاحات الكيميائية Chemical shifts

لو كان طيف nmr مناسباً فقط للكشف عن الهيدروجين ، وتحديد وجوده فى المركبات العضوية ، لأصبحت تلك تقنية محدودة جدا . إذا أنه يوجد عدد من الطرق السريعة الأخرى ، غير المكلفة للكشف عن الهيدروجين ، وتقديره فى المركبات العضوية. ولكن ، لحسن الحظ ، وجد عمليا بالنسبة لذرات الهيدروجين المرتبطة فى أنواع مختلفة من الجزيئات ، أنها تمتص عند ترددات مختلفة ، اختلفا بسيطا ، ويعزى هذا التغير فى تردد الإمتصاص ، أو فى تردد الإستجابة ، إلى الإختلاف البسيط فى الخاصية الإلكترونية (أو الكيميائية) للهيدروجين ، والذي يعرف بالإزاحة (أو الإنتقال) الكيميائية (chemical shift) . فكما نعلم، فإن النويات لها أيضاً دوال موجية للدوران المغزلى، وحيث أنها مشحونة، فإنها تسلك أيضا كمغناطيسات، وعندما يوجد مجال مغناطيسى خارجى، يتعامل معه عزم مغناطيسى نووى تعاملتا متبادلا، فإن طاقات حالات الدوران المغزلى المختلفه سوف تكون مختلفة. ومثل الإلكترون، فإنه يمكن للنواة أن تمتص طاقة من مجال كهرومغناطيسى عن طريق التعامل المتبادل للعزم المغناطيسى النووى مع المكونة المغناطيسية للإشعاع.

وإن قيم الدوران المغزلى لجميع النويات ليست متماثلة. وإحدى النتائج هو أن الفواصل فى الطاقة (energy separations) بين حالات الدوران المغزلى للنويات المتعددة ، تكون مختلفة. وبصفة عامة فإن ذلك الفصل فى الطاقة يتحدد من العلاقة (30-i) $\Delta E = g_N \mu_N H_0$ ، حيث g_N معامل g النووى (nuclear g factor) للنواة المعينة. وبالنسبة للنظير $^{14}_N$ يكون $g_N = 0.4$ ، بينما فى حالة البروتون 1_H تكون قيمته (هى 5.58) ، H_0 - قيمة المجال المغناطيسى . (وبالنسبة لنواة الهيدروجين المكونه من بروتون وحيد، والتي درست بإستفاضة، أختزلت العلاقة (30-i) الى الصورة التالية

$$\Delta E = 2.82 \times 10^{-23} H_0 \text{ erg} \quad (30\text{-ii})$$

وتردد الإشعاع الممتص هو

$$\nu = 4.26 \times 10^3 H_0 \text{ sec}^{-1} \quad (30\text{-iii})$$

وفى وجود مجال مغناطيسى قدره 10000 جاوس، وجد أن التردد الممتص بواسطة نواة الهيدروجين عند إنتقالها بين حالتى دوران مغزلى هو $4.26 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ ، أو عند طول موجى قدره 700 nm ذا التردد فى منقطة موجة الراديو من الإشعاع الكهرومغناطيسى . وإن وجود تأثيرين هو الذى يجعل سيكتروسكوبية الرنين النووى المغناطيسى (nmr) (أى دراسة طيف إمتصاص الإنتقالات المغزليه النوويه) مفيداً جداً . وتلك هى الإزاحات الكيمائية، أو إنفلاق مغزلى مغزلى . ويمكن تفهم الأساس الفيزيائى للإزاحة الكيمائية من المناقشة التالية :

فحتى الآن ، قد حددنا أنفسنا فى مناقشة ظروف الرنين بالنسبة لبروتون معزول ، حيث تنطبق العلاقة (24); (iii) 30 ، على بروتون عارى (bare) فقط . ولكن فى جزئىء مركب كيميائى ، توجد بروتونات الهيدروجين فى أوساط كيميائية محيطة مختلفة . وسوف تتأثر تلك النويات بالإلكترونات الموجودة فى الأوربيتال حولها . وبالتالي تقوم تلك البروتونات بإمتصاص اشعاعات عند شدة مجالات مختلفة اختلافاً بسيطاً فيما بينها . ويعزى السبب فى ذلك إلى أن مثل هذه البروتونات تكون محاطة بسحابات الكترونية ، قد تختلف عن بعضها البعض . ويؤدى وجود مجال مغناطيسى خارجى إلى أن تتحرك تلك الإلكترونات بطريقة ينشأ عنها مجال مغناطيسى مستحث، مضاد . أو بعبارة أخرى فإن هذه الإلكترونات تدور (circulate) حول خطوط القوى ، وينتج عنها مجالات موضعيه (local fields) H_{local} فى إتجاه مضاد للمجال المؤثر (H_0) . وبذلك ، فإن بروتونا محاطاً بسحابات إلكترونيه ، سوف يتلقى شدة مجال أقل قليلاً من المجال المطبق عليه . ونتيجة لذلك، يجب أن يزداد هذا المجال الخارجى المطبق لكى يحدث امتصاص للطاقة . وحينئذ، فإن المدى الذى يكون عنده البروتون محجوباً (أو مغلفاً) بواسطة سحابات الكترونية عند هذه الظروف يتحدد بخواص جذب الإلكترونات (electron attraction properties) للذرات ، أو المجموعات الذرية . ونتيجة لذلك ، فإن المجال المغناطيسى الفعال (H_{eff} effective magnetic field) والذى يصل النواة ، يصبح أقل من المجال الخارجى المطبق H_0 بمقدار ذلك التغليف ، أو الحجب (δ) (shielding) . . .

فمثلاً لا يكون البروتون فى مجموعة O - H مغلفاً الى حد بعيد مثلما هو الحال فى بروتون C - H (حيث أن الاكسجين أكثر سالبية كهربية من الكربون فإن الكثافة الإلكترونية حول البروتون فى C-H تكون أكبر . وفى كلتا الحالتين سوف يتأثر الجسيم بمجال مغناطيسى

أقل من المجال الخارجى المؤثر، وذلك بسبب وجود إلكترونات فى مجاورة البروتون. ولكن البروتون المرتبط بالاكسجين سوف يواجه مجالاً أكبر، (وبالتالى δ - أقل عنه بالنسبة للبروتون المرتبط بالكربون، وذلك بسبب الكثافة الإلكترونية الأقل على البروتون الأخير) ، وبالتالي يحدث رنين بالنسبة لبروتون O - H ، عند شدة مجال (أو فيض مغناطيسى) أدنى منه بالنسبة لبروتون C - H . وعملياً تكون هذه الفروق ضئيلة جداً (من مرتبة جزء فى المليون) . ولكن تعتمد تقنية nmr على القياس الدقيق لتلك التغيرات الضئيلة فى المجال المطبق .

ولنفرض لدينا جزيء به أنواع متعددة ومختلفة من الهيدروجين مثل الإيثانول (CH₃ CH₂ OH) ، الذى يشتمل على ثلاثة أنواع من الهيدروجين : إذ توجد ثلاث ذرات هيدروجين فى مجموعة CH₃ الطرفية ، وذرتا هيدروجين فى مجموعة CH₂ ، وذرة هيدروجين فى مجموعة OH . ولناخذ بعين الاعتبار النويات فى تلك الأنواع المختلفة من الهيدروجين ، فكل منها محاط بالإلكترونات رابطة ، ويكون كل نوع من الهيدروجين محاطاً بنمط مختلف من الإلكترونات الرابطة . أى أن الأوربيبتالات قد تختلف فيما بينها فى الشكل ، وفى طول الزمن الذى تقضيه الإلكترونات قرب نواة الهيدروجين

ولنفترض أننا وضعنا ذلك الجزيء فى مجال مغناطيسى قوى H₀ ، فإن الإلكترونات تكون محجوبة طفيفاً عن ذلك المجال المغناطيسى بواسطة الإلكترونات الرابطة . ويعتمد مدى التغليف على انحراف ، أو تحرك الإلكترونات ، والذى تسبب المجال المغناطيسى فى حبوته (وليس نتيجة للدوران البسيط للإلكترونات) . فإذا كان المدى الذى يصل إليه التغليف هو δ ، فإن النواة لا تكون معرضة للمجال المطبق H₀ ، بل الى مجال مغناطيسى فعال عند النواة H_{eff} . أى أن المجال المغناطيسى الفعال H_{eff} الذى يصل النواه يكون أقل من المجال الخارجى المؤثر H₀ .

$$H_{eff} = H_0 - \delta \quad (31)$$

حيث H_{eff} - الفيض المغناطيسى الفعال عند النواة .

H₀ - المجال المطبق (كثافة الفيض المغناطيسى المطبق applied field)

δ - الحجب (أو التغليف) الذى تسبب عنه الانحراف الموضعى للإلكترونات .

وفى حالة الإيثانول ، يكون H₀ مختلفاً بالنسبة لكل نوع من الهيدروجين ، وبالتالي يكون

المجال الفعال H_{eff} مختلفا بالنسبة لكل نوع من الهيدروجين ، ولكى يمكن حدوث امتصاص ، فإننا يجب أن نعوض بالنسبة لهذا الاختلاف ، وذلك بتغيير H_0 . وبعبارة أخرى ، فإن رنين الأنواع المختلفة من الهيدروجين ، انما يحدث فى مجالات مغناطيسية مطبقة ، تختلف فيما بينها اختلافا بسيطا .

وهناك طريقة أخرى للتعبير عن هذه العلاقة ، وذلك بإبقاء المجال المطبق ثابتا ، وحينئذ سوف يحدث امتصاص بواسطة النواة عند ترددات (ν) مختلفة اختلافا بسيطا . ويعرف هذا "التغير فى قيمة التردد عند الإمتصاص نتيجة للتغليف أو الحجب بالإزاحة الكيميائية" . ولكى يمكن تجنب التعبير عن قياسات الإزاحة الكيميائية بالوحدات المطلقة ، فإن الإزاحة الكيميائية عادة ما تقاس بالنسبة للإزاحة الكيميائية فى مادة قياسية . أى أن الفرق فى شدة المجال المغناطيسى لا تقاس بلغة المجال المغناطيسى الفعلى ، ولكن قياسا على حالة الرنين بالنسبة لمادة اعتباطية تعتبر قياسية . والمادة القياسية المختارة هى مركب رباعى ميثيل سيلان $Si(CH_3)_4$ (tetramethy silane TMS) . ويوجد فى هذا المركب اثنتا عشرة بروتونا متكافئا (equivalent) ، وجميعها معرض لنفس القدر من التغليف ، وتبعاً لذلك ، فإن لها قمة امتصاص وحيدة .

ويجرى خلط المركب تحت الفحص (سواء كان سائلا نقيا ، أو محلولاً فى مذيب غير بروتونى مثل رباعى كلوروميثان) مع كمية قليلة من TMS ، ثم يسجل الطيف الناتج عند كثافة الفيض المغناطيسى ($H_{standard}$) ، الذى تقوم عنده العناية القياسية بعملية الامتصاص ، ثم يحدث الإمتصاص بالنسبة للبروتون المعين الذى يجرى دراسته (H_{sample})

وبذلك فإن الفيض المغناطيسى الفعال الذى يصل النواة (H_{sample}) يكون أقل من مجال العينة القياسية ($H_{standard}$) أى أن

$$H_{sample} = H_{standard} - \delta \quad (32)$$

وتحدد الإزاحة الكيميائية بالنسبة لهذا النوع من البروتونات الذى يجرى دراسته من

العلاقة

$$\text{chemical shift } \delta = \frac{H_{\text{standard}} - H_{\text{sample}}}{H_0} = \frac{\Delta H}{H_0} \quad (33)$$

(δ التأثير الناتج عن التغليف ، أو الحجب) . وبذلك فإن تردد الإشعاع الممتص

بواسطة بروتون فى الجزىء هو

$$\begin{aligned} \nu &= 4.26 \times 10^3 H_{\text{sample}} \text{sec}^{-1} \\ &= 4.26 \times 10^3 (H_{\text{standard}} - \delta) \end{aligned}$$

وتعتمد قيمة δ على كثافة الإلكترونات حول البروتون . فكما ذكر من قبل ، الكثافة الإلكترونية حول بروتون (C - H) تكون اكبر منها حول بروتون (O - H) ، نظرا لأن الاكسجين اكثر سالبية كهربية من الكربون . وفى كلتا الحالتين فإن البروتون سوف يواجه مجالا مغناطيسيا ، أقل من المجال الخارجى نظرا لوجود الكترونات فى المنطقة المجاورة له . ولكن البروتون المرتبط بالاكسجين يواجه مجالا اكبر (حيث δ أقل) من ذلك البروتون المرتبط بالكربون ، حيث الكثافة الإلكترونية تكون أكبر فى الحالة الأخيرة .

والإزاحة النسبية بين العينة التى يجرى دراستها ، والعينة القياسية، هى عبارة عن

الفرق بين رنينى المجالين المغناطيسيين مقسوما على المجال المغناطيسى المطبق H_0 . وللإزاحة الكيميائية أبعاد الرقم البسيط ، وتتراوح قيمها النموذجية بين 10^6 الى 10^5 . ولكى تصبح تلك الأرقام أسهل فى التداول (وبالتالي يمكن التعبير عنها بأجزاء فى المليون ، فإنه يعبر عن الرمز الخاص بالإزاحة الكيميائية بالعلاقة :

$$\delta = \frac{H_{\text{standard}} - H_{\text{sample}}}{H_0} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (34)$$

وبذلك تكون δ بالنسبة لمعظم البروتونات المختلفة فى المركبات العضوية فى حدود

$$\delta = 1 \text{ الى } \delta = 12 \text{ حيث } \delta = 0.0 \text{ بالنسبة لإمتصاص TMS .}$$

كما يعبر أيضا عن الإزاحة الكيميائية باستخدام وحدات τ تاو (Tau units) ،

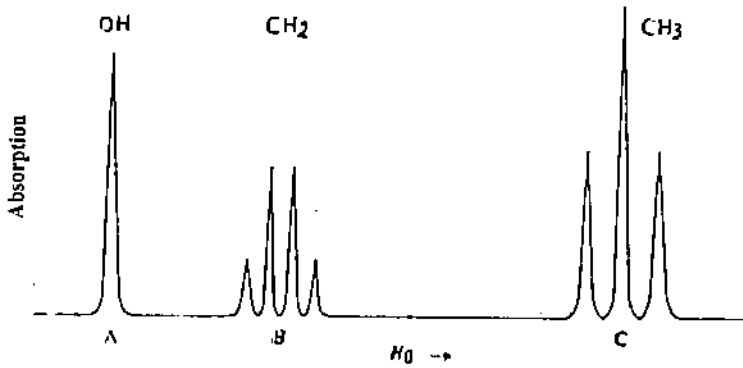
والتي يعطى فيها TMS قيمة اعتباره قدرها (10) . وترتبط القيم الأخرى بها بالعلاقة التالية

$$\tau = 10 - \delta$$

وتعزى أهمية الإزاحات الكيميائية الى أنه بقياس الإزاحة الخاصه بعينة ، ومقارنتها

بإزاحات أخرى لمواد قياسية معلومة ، أجرى لها الاختبار عند نفس الظروف ، فإن ذلك يساعدنا على التحقق من أنواع الهيدروجين الموجود في جزيء .

ويوضح الشكلان (٤٧ ، ٤٨) طيف الرنين النووي المغناطيسي للإيثانول . وبينما ناقشنا فيما سبق أطيف أخرى توضح العلاقة بين شدة (intensity) الامتصاص (أو الإشعاع) ، مقابل التردد (أو الطول الموجي) للإشعاع ، فإن الشكل (٤٧) يوضح العلاقة بين الشدة (intensity , or absorption) مقابل كثافة الفيض المغناطيسي الخارجى H_0 . ويكون الفرق في الطاقة (ΔE) لحالتى الدوران المغزلى متناسباً طردياً مع المجال المغناطيسى الخارجى .. ويمكننا أن نهيهء شدة المجال (وبالتالي ΔE) ، ثم نغير تردد الإشعاع ، مع ملاحظة حدوث امتصاص عندما تكون $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ ، $\Delta E = 2 \mu H_{local}$.



شكل (٤٧) طيف الرنين النووي المغناطيسى للإيثانول (CH_3CH_2OH)

وبطريقة تبادلية ، يمكننا اختيار تردد اشعاع ، مع تغيير المجال (وبالتالي ΔE) حتى الوصول الى شرط حدوث الرنين ($\Delta E = h\nu$) . وفى أى من الحالتين ، سوف يمكن الحصول على اقصى امتصاص (absorption maxima) عندما يصبح تردد الرنين ، وقيمة المجال متوائمين بدقة ، أى أنه يحدث طيف امتصاص فى كلتا الحالتين . وعملياً يعتبر تثبيت التردد ، مع تغيير المجال هو الأسهل .

وتحدث قمم (peaks) فى طيف الإيثانول بالنسبة لثلاث مجاميع ، واحد لكل من

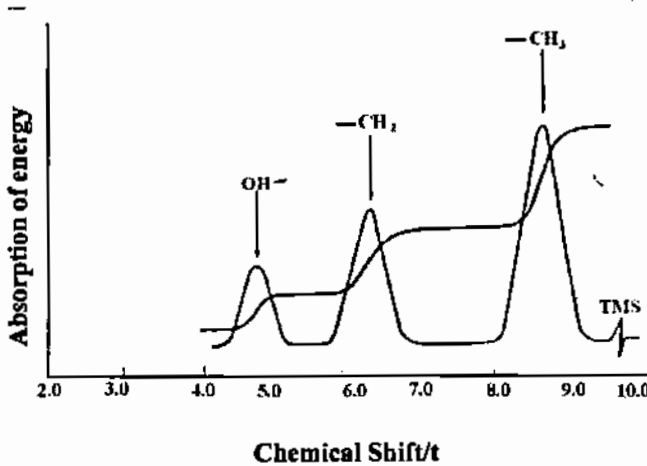
الأنواع الثلاث لذرات الهيدروجين في الجزيء: CH_3 , CH_2 , OH : وتتناسب الشدة الكلية (أو المتكاملة integrated) الخاصة بمنحنى ذروة الإمتصاص (المساحة أسفل القمة) مع عدد البروتونات التي تقوم بالإمتصاص عند تلك الشدة من المجال. وإن معظم أجهزة طيف الرنين النووي المغناطيسي تكون قادرة على إعطاء هذه الشدة المتكاملة مباشرة. ونسبة تلك الكمية الخاصة بالمجاميع الثلاث من الذرات (نسب المساحات الثلاث) في حالة الإيثانول هي: $A : B : C = 1 : 2 : 3$. ويعنى ذلك أنه إذا كان الجزيء يحتوى على بروتون هيدروجين واحد من النوع A، فإنه يجب أن يحتوى على اثنتين من النوع B، وثلاث من النوع C. ويمكننا حينئذ في الحال أن نحدد الذروة A بأنها تعزى لبروتونى OH، والقمم B لبروتون CH_2 ، والقمم C لثلاث بروتونات في مجموعة CH_3 .

وعند تردد اشعاع ثابت قدره (ν) ، فإن جميع أنواع البروتونات الثلاث سوف تمتص عندما يكون المجال المغناطيسى الذى يصلهم $(H = H_0 - \Delta)$ هو نفسه بالضبط أو $(H = H_0 - \delta)$. ولكن بالنسبة للنواة ذات كمية من الحجب (Δ) اكبر، سوف يلزم مجال خارجي أكبر بالنسبة للنواة لكي تشعر بالمجال المغناطيسى H المعطى بالمقارنة بالنواة ذات كمية الحجب الصغيرة. وكلما صغر المجال الخارجى الذى تظهر عنده قمة في طيف (nmr)، كلما كانت كمية الحجب أصغر.

ونرى في طيف الإيثانول، أن القمة A (المراذفة لبروتون OH) تظهر عند شدة المجال الأدنى، والتالى لها هي قمم (CH_2) ، وأخيرا قمم (CH_3) عند أعلى شدة مجال. وكما ذكرنا من قبل أن الأكسجين أكثر سالبية كهربية من الكربون، وبذلك فإن الكثافة الإلكترونية، تكون أقل حول نواة الهيدروجين المرتبطة بالاكسجين، بالمقارنة بالإلكترونات الموجودة حول البروتونات المرتبطة بذرات الكربون. وفي وجود الكثرونات أقل، يكون الحجب أقل، وتقوم الإلكترونات بالإمتصاص عند قيمة أدنى للمجال المغناطيسى الخارجى. وقد علمنا من قبل عند دراسة الحمضية النسبية (acidity) أن الذرة ذات السالبية الكهربية الأعلى تجعل الذرات المجاورة لها أكثر سالبية كهربية. وبذلك، فإن ذرة الكربون المرتبطة مباشرة بالاكسجين، تكون أكثر سالبية كهربية، بالمقارنة بذرة الكربون المحرومة من الاكسجين. ونتيجة لذلك، فإن ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة كربون أكثر سالبية كهربية. سوف تكون محجوبة لدرجة أقل، وبالتالي تقوم بالإمتصاص عند شدة مجال أدنى في وجود اشعاع ثابت. وينطبق ذلك على تخصيص تلك القمم، والمبنى على الشدة المتكاملة الخاصة

بها .

والإزاحة الكيميائية هي امتصاص اشعاع عند قيم مختلفة لشدة مجال خارجي نتيجة لفروق في المحيط الكيميائي. كما يوضح الشكل (٤٨) طيف nmr للإيثانول ، حيث يوضح العلاقة بين الإمتصاصية ، والإزاحة الكيميائية لأنواع البروتونات المتعددة معبرا عنها بالإزاحة الكيميائية بوحدات τ . وتعنى قيم الامتصاص الثلاث أنه يوجد ثلاث أنواع مختلفه من البروتونات في الإيثانول (بروتونات CH_3 ، وبروتونات CH_2 ، وبروتون OH) . وتتناسب المساحة أسفل قمة الامتصاص مع عدد البروتونات في أى محيط كيميائي معين . ويتضح ذلك من الرسم الذى تقوم به وحدة التكامل الموجودة بالجهاز (على شكل خطوات أو تدرجات) . ويمكن أن نرى من الإرتفاعات الخاصة بتلك الخطوات أن البروتونات موجودة بنسبة 3 : 2 : 1 ، حيث يحدث رنين بروتون OH عند ادنى شدة مجال ، وبالنسبة لمجموعة CH_3 عند اعلى شدة مجال . وهذا هو المتوقع بالضبط نظرا لقابلية ذرة الاكسجين على جذب الإلكترون (أو بعبارة اخرى ، كلما قل الحجب بالنسبة لبروتون معين ، كلما قلت شدة المجال (قيمة τ يكون ادنى) الذى يحدث عنده الرنين .



شكل (٤٨) طيف (nmr) للتحليل الأدنى (lower resolution) للإيثانول

ويوضح الجدول المرافق (شكل ٤٩) قيم الإزاحة الكيميائية لعدد من البروتونات مختلفة المواقع في المركبات العضوية ، وهي عادة في حدود $(\pm 0.1 \tau)$. ومن الممكن أيضا وجود تغيرات أكبر

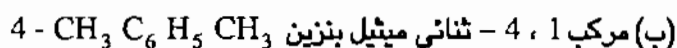
ومن الممكن عند هذا الحد ، محاولة التنبؤ بأطياف nmr بالنسبة لبعض المركبات البسيطة .

أ - طيف nmr لمركب 3,1 - ثنائي بروموبروبان



يشتمل هذا المركب على نوعين مختلفين من البروتونات بنسبة 2 : 4 ، أو 1 : 2 ، وبذلك فإن طيف (nmr) لابد أن يوضح قمتي امتصاص ، حيث النسبة بين مساحتهما = 2:1 . ويجب أن تتمركز قمة الإمتصاص

الكبرى عند τ 6.5 ، والاصغر عند τ (8.6) (شكل ٤٩) قيم الإزاحة الكيميائية لعدد من البروتونات (انظر الجدول المرافق) ولكن وجد عمليا أن ذات المواقع المختلفة في المركبات العضوية ، الطيف الفعلي لا يوضح قمتين بنسبة بين المساحتين = 2 : 1 ، حيث تكون الاصغر متركزة عند τ 7.7 و ليس عند τ 8.6 ، ويعزى ذلك الى التأثير الحثي (inductive) لذرتي البروم ، حيث يظهر الاحساس بهما عند الموضع الأوسط في الجزيء .



يوجد أيضا نوعان من البروتونات في الجزيء بنسبة 4 : 6 ، أو 2 : 3 . وبذلك لابد أن يوجد قمتان في طيف nmr . ونسبة مساحتهما هي 3:2 . ويجب أن تكون القمة الأكبر متركزة عند τ (7.8) ، والاصغر عند τ (2.7) (انظر الجدول) . وقد وجد أن الطيف الفعلي متماثلا تقريبا مع ذلك المتنبأ به ، وأن النسبة بين المساحتين هي 3 : 2 ، ومتركزان عند τ (7.8) ، τ (3.1) على الترتيب .

Type of proton	Chemical shift
$\text{CH}_3\text{-C-}$	9.1
$\text{CH}_3\text{-C=C}$	8.4
$\text{C-CH}_2\text{-C}$	8.6
$\text{CH}_2=\text{C}$	5.3
$\text{CH}=\text{C}$	8.0
H-	2.7
$\text{CH}_3\text{-}$	7.8
$\text{CH}_3\text{-C-}$ O	7.9
$\text{CH}_3\text{-O-}$	6.7
$\text{CH}_3\text{-O-C-}$ O	6.3
$\text{-C-CH}_2\text{-Br}$ 	6.5

ويجب أن نعود ثانية إلى الشكل (٤٧) لكي نوضح لماذا يوجد ثلاث قمم بالنسبة لبروتونات المجموعه CH_3 ، وأربع بالنسبة لبروتونات CH_2 ، وواحدة فقط بالنسبة لبروتون OH . إذ أن وجود بروتونات غير متكافئة مجاورة سوف يؤثر على المجال المغناطيسى الذى يشعر به بروتون . ويعزى ذلك إلى أن البروتونات تسلك كمغناطيسيات ، وعندما يكون محور المغناطيس البروتونى (شمال - جنوب) مصطفاً بنفس الطريقة مثل المجال الخارجى ، فإن ذلك سوف يعزز المجال الخارجى . اما عندما يكون محور البروتون مضادا لذلك الخاص بالمجال الخارجى ، فإن مجاله سوف يضعف المجال الخارجى .

Proton 1 H'	Proton 2 H'	External field, H_0	Resultant field
→	→	→	$H_0 + 2H'$
→	→	→	$H_0 + H' - H' = H_0$
→	→	→	$H_0 + H' - H' = H_0$
→	→	→	$H_0 - 2H'$

شكل (٥٠)

ويوضح الشكل (٥٠) تخطيطاً لأربع طرق لكيفية إمكانية ترتيب البروتونين فى CH_2 ، بالنسبة للمجال الخارجى ، والمحصلة المؤثرة على المجال . فإذا اعتبر كل من الترتيبات الاربع الممكنة متساوية الاحتمال، فإن كلا من الأشكال الأربع سوف يكون موجوداً بنسبة الربع من الجزيئات فى العينة ، فبالنسبة لربع ($\frac{1}{4}$) من الجزيئات سوف يكون المجال الذى تحس (تشعر) به بروتونات مجموعة CH_3 قد أصبح أقوى بتأثير بروتونات مجموعة CH_2 المجاورة ، وفى ربع آخر سوف تنقص شدة المجال ، أما بالنسبة لنصف عدد الجزيئات ، فإن المجال سوف لا يتأثر . ونتيجة لذلك تقوم بروتونات CH_3 بالإمتصاص عند قيم ثلاث للمقدار H_0 مختلفة اختلافاً بسيطاً فيما بينها ، بحيث يكون نصفها عند المجال الممكن ملاحظته عند عدم وجود بروتونات مجاورة ، والربع عند مجال أدنى قليلاً ، والربع الآخر عند مجال أعلى قليلاً . وبتبيين ذلك بوضوح فى الشكل (٤٧).

وتعتبر تلك المحاولة مبسطة الى حد كبير . إذ أن ذلك التأثير ينقل فى الواقع عبر الروابط الجزيئية وليس عبر الفراغ . ويتلاشى هذا التأثير بسرعة بزيادة المسافة، بحيث أنه عادة سوف تتأثر فقط تلك البروتونات الموجودة على الذرات المجاورة ، وتعرف هذه الظاهرة

باقتزان مغزلى - مغزلى (spin - spin coupling)

وان وجود تأثيرين سوف يجعل دراسة مطيافية (nmr) (أى دراسة أطياف امتصاص الإنتقالات المغزليه النوويه) مفيدة جدا . وهذان التأثيران هما الإزاحة الكيميائية ، وانقسام مغزلى - مغزلى . (spin - spin splitting) .

Proton 1 H'	Proton 2 H'	Proton 3 H'	Resultant field	Fraction of molecules
•	→	→	$H_0 + 3H'$	} $\frac{1}{8}$
•	←	→	$H_0 + H'$	
•	→	←	$H_0 + H'$	
•	→	→	$H_0 + H'$	} $\frac{3}{8}$
•	←	←	$H_0 - H'$	
•	→	←	$H_0 - H'$	
•	→	→	$H_0 - H'$	} $\frac{3}{8}$
•	←	←	$H_0 - H'$	
•	→	←	$H_0 - H'$	
•	→	←	$H_0 - 3H'$	$\frac{1}{8}$

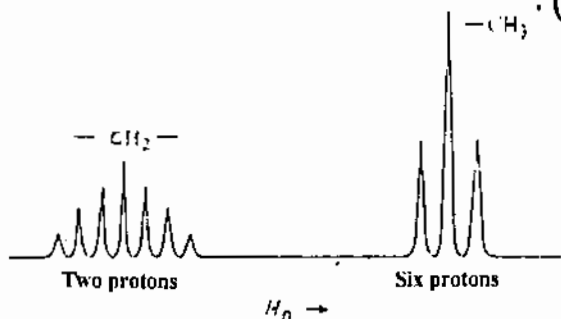
شكل (٥١)

ويمكن اجراء تحليل مشابه للتحليل السابق ، يتعلق بتأثير بروتونات CH_3 على الامتصاص الذى تقوم به مجموعة CH_2 . ويوجز شكل (٥١) النتائج - حيث نرى أن الإمتصاص الذى قامت به بروتونات CH_2 قد انفلق الى اربع قمم بنسبة شدة (Intensity ratio) تساوى 1 : 3 : 3 : 1 . وهذا موضح أيضاً فى طيف الإيثانول . وبصفة عامة فإن القمة الخاصة بالإمتصاص البروتونى قد انفلقت الى قمم عددها $(n+1)$ ، وذلك بواسطة عدد من البروتونات المجاورة قدره (n) ، بشرط أن تكون هذه البروتونات المجاورة جميعها فى نفس الوسط المحيط الكيميائى ، وأنها تختلف كيميائيا عن البروتون القائم بعملية الإمتصاص .

مثال (٧) : تتبأ طيف nmr للبروبان $(CH_3 - CH_2 - CH_3)$

(ج) تكون بروتونات الهيدروجين فى مجموعتى الميثيل ، متكافئة جميعها ، وتختلف كيميائيا عن بروتونات CH_2 . ولذلك يجب أن نتوقع مجموعتين من القمم ، أحدهما خاصة بست بروتونات فى CH_3 ، وواحدة بالنسبة لبروتونى CH_2 . وتكون بروتونات CH_2 أقل

تغلغا (حجيا) ، ولذلك فإنها تظهر عند شدة مجال خارجى أدنى . وسوف تقوم بروتونات مجموعة الميثيل، الست والمتكافئه، بخلق قمة CH_2 الى سبع $(n+1 = 7)$ قمم ، بينما يخلق بروتونات مجموعة الميثيلين ، قمة CH_3 إلى ثلاثية (triplet) $(n+1 = 3)$. وتتضح المحصلة النهائية فى الشكل (٥٢) .



شكل (٥٢) طيف البروبان المتنبأ به

والسؤال المطروح الآن . وهو لماذا يكون لبروتون OH فى الإيثانول قمة واحدة بدلا من ثلاث ؟ ولماذا أخذنا بعين الاعتبار فقط الانفلاق المتسبب عن بروتونات CH_3 ، وليس عن بروتون OH عندما ناقشنا الإمتصاص التى قامت به مجموعة CH_2 ؟

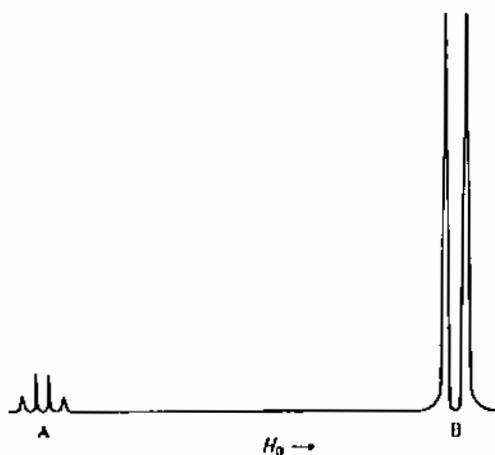
فالبروتونات الملتحقة بذرات عالية السالبة الكهربية تكون قابلة للحركة الى حد بعيد ، وهى تتحرك بسهولة بين الجزئيات . ويحدث هذا التبادل بسرعة ، بالمقارنة بالزمن اللازم لعملية امتصاص الإشعاع فى مطيافية nmr ، لدرجة أنه لايمكن ملاحظة الاقتران مغزلى - مغزلى . واذا كان من الممكن ابطاء التبادل لدرجة كافية ، لكان الممكن ملاحظة حدوث الانفلاق . وفى الحقيقه ، يمكن تهينة ذلك بالتبريد ، وعند درجات حرارة منخفضة لدرجة كافية ، حيث يصبح امتصاص بروتون OH ، عبارة عن ثلاث قمم ، وأن امتصاص CH_2 يصبح ثمانية (كل من القمم الاربع سوف ينطلق الى اثنتين عن طريق اقتران بروتون OH) . ويمكن أن تكون الازاحة الكيمياءية ، والاقتران مغزلى - مغزلى (spin spin coupling) ذات أهمية فى تحديد هوية مركبات غير معلومة .

مثال (A) : اذا فرض أن التحليل الكيمياءى لمادة ، أعطى الصيغة $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ، حدد هوية تلك المادة على أساس طيف nmr الموضح بالشكل (٥٣) علما بأن النسبة المتكاملة

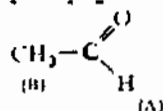
للشدة هي (A : B = 1 : 3)

الإجابة : حيث أننا نعلم أنه يوجد أربع ذرات هيدروجين في كل جزيء ، فإن النسبة

المتكاملة للشدة تخبرنا بوجود بروتون واحد من النوع A ، وثلاث من النوع B . وأن نوعى البروتونات موجودان على ذرتين متجاورتين ، نظراً لأن البروتون A يفلق بروتونات المجموعة B الثلاث الى زوج doublet ($n + 1 = 2$) ، كما أن بروتونات B الثلاث تفلق بروتون المجموعة A الى اربع (quartet) ($n + 1 = 4$) . وليس من الصعب اقتراح تركيب الاسيتالدهايد بالنسبة لهذا الجزيء.



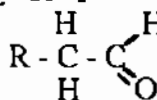
شكل (٥٣)



إذ يكون اكسجين الالدهيد سالب الكهربية الى حد بعيد ، ويتسبب في أن يصبح تغليف بروتون B أقل من التغليف الخاص ببروتونات A . وبذلك فإن الإمتصاص الخاص ببروتون OH يحدث عند شدة مجال أدنى .

الانفلاق مغزلى - مغزلى spin - spin splitting

سبق أن رأينا أن نويات الهيدروجين في جزيء مادة عضوية ، تكون في حالة دوران مغزلى . وقد يكون محور الدوران مع المجال المغناطيسى المؤثر ، أو ضده ، وحيث أن النواة عبارة عن مغناطيس ، فإنها تعارض مجالاً مغناطيسياً طفيفاً قد يكون مع المجال المغناطيسى المؤثر أو ضده . ولنفرض لدينا جزيء الالدهيد

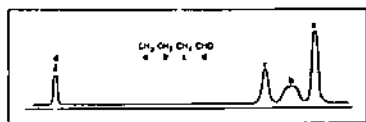


ولنهمل النويات الموجودة في المجموعة R ، وتتسبب الازاحة الكيميائية في حدوث فروق ضئيلة في تردد الإمتصاص بالنسبة للنوعين الموجودين من الهيدروجين أى هيدروجين مجموعة

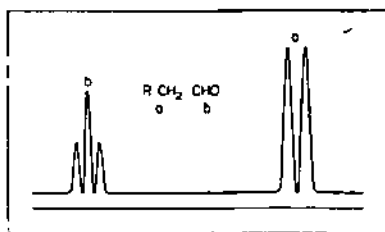
، وهيدروجين مجموعة $-CH_2-$ كما بالشكل (٥٤). ولكن الهيدروجين الموجود



فى مجموعه قد يدور مغزليا إمامع المجال المغناطيسى المطبق ، أو ضده . ويتسبب الدوران المغزلى للنويات فى حدوث مجال مغناطيسى صغير ، وهذا يؤدى الى تغيير المجال المغناطيسى الفعال على نويات الهيدروجين الموجودة فى مجموعة CH_2 المجاورة . وإن جميع بروتونات CH_2 المجاورة (أو التالية) للهيدروجين تدور مغزليا مع المجال ، سوف تمتص عند تردد يختلف اختلافا ضئيلا بالمقارنة بتردد جميع بروتونات CH_2 الملاصقة لهيدروجين يدور مغزليا ضد المجال المؤثر .

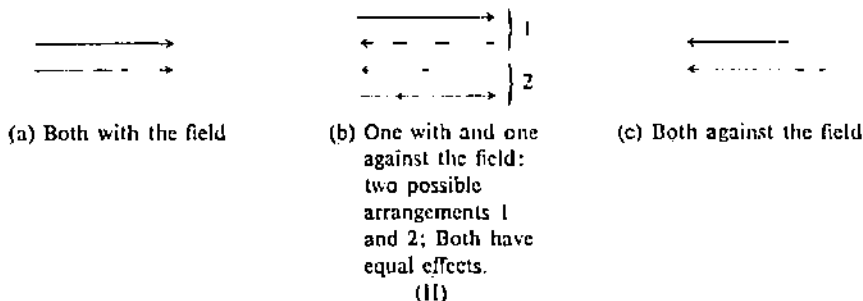


شكل (٥٤) طيف nmr لالهيديد RCH_2CHO بدون انفلاق مغزلى - مغزلى.



شكل (٥٥) طيف nmr لالهيديد RCH_2CHO موضحا انفلاقا مغزليا - مغزليا - لمجموعة CH_2 ، بواسطة مجموعة CHO .

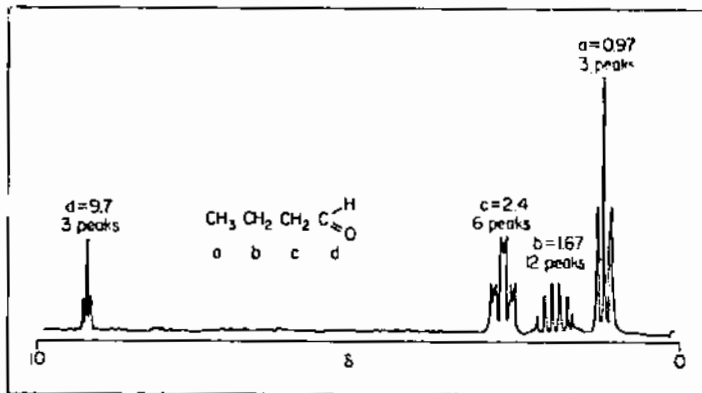
Direction of Magnetic Field of pairs of H^s



شكل (٥٦)

وبذلك فإن تلك البروتونات سوف تستجيب لترددين مختلفين اختلافا بسيطا . ويبدو الطيف كما هو موضح بالشكل (٥٥) . وقد تبين احصائيا أن العدد الذى يدور مغزليا مع المجال ، لا بد أن يساوى ذلك العدد الذى يدور مغزليا ضد المجال . ويمكننا أن نرى أن البروتون فى مجموعة CHO يؤدى إلى إنفلاق بروتونات الهيدروجين المجاورة فى مجموعة CH_2

وفى نفس الوقت ، فإن البروتونين فى مجموعة CH_2 تدور أيضا مغزليا ، وأنها تؤثر على التردد الذى تمتص عنده نواة الهيدروجين فى CH المجاورة . وفى هذه الحالة ، فإن كلامنا من البروتونين فى مجموعة CH_2 يمكنه أن يدور مغزليا مع المجال المؤثر أو ضده ، ومن الممكن تأليف العديد من التجمعات المغزلية (أو الرنينية) المختلفة. ويمكن تصور هذه التجمعات كما بالشكل (٥٦) . حيث تدل الأسهم على اتجاه المجال المغناطيسى ، وبالنسبة لعينة عادية، يوجد ملايين عديدة من الجزيئات ، وكل تجمع دورانى مغزلى يمكن تعثيله عدديا بالتساوى .



شكل (٥٦) طيف nmr لمركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ مشتق على انفلاق مغزلى = مغزلى .
 وبذلك ، فإن التجمعات (a) ، (b) ، (c) تطور المجال المطبق الى ثلاث درجات مختلفة ، وتحدث إستجابيات عند ثلاث ترددات ، ومن الممكن أن نرى أن هناك طريقتين يمكن بهما للتجمع الأوسط أن يوجد فيهما .

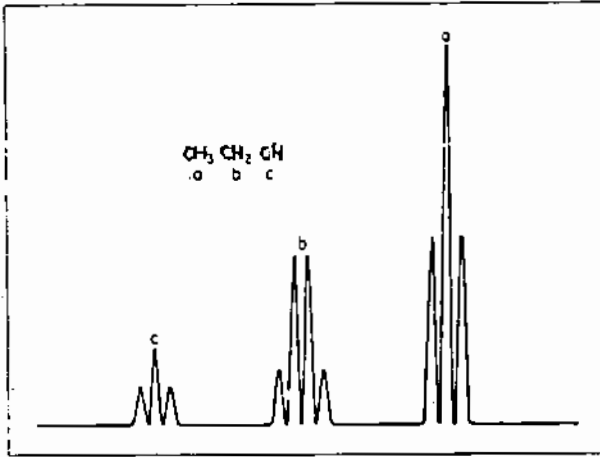
وسوف يكون عدد من النويات ذات المجال المغناطيسى المساوى للتجمع الأوسط (b) ضعف عدد النويات فى أى من التجمعين أو (a) ، (c) ، ونتيجة لذلك ، فإن النوع RCH_2 قد يستجيب عند ثلاثة ترددات . وسوف يبنى طيف (nmr) للمركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ كما هو موضح بالشكل (٥٧) .

ويكون انفلاق مغزلى - مغزلى ، قويا للغاية بين البروتونات الموجودة على ذرات الكربون المتجاورة ، ولكنه عادة ما يكون مهملا بين البروتونات الاكثر بعدا عن بعضها من ذلك، ومن المهم أن نتذكر بأن الانفلاق مغزلى - مغزلى يسبب تغيراً فى التركيب الدقيق للبروتونات المجاورة فى الجزيء . فعمثلا تؤدي CH_2 الى حدوث انفلاق CH ، كما أن CH تتسبب فى انفلاق CH_2 ، ولكن CH_2 لا تحدث انفلاقا فى نفسها .

ومن الطبيعى ، أنه من الممكن دائما أن نخمن كم عدد التجمعات المغزلية التى يمكن أن توجد بالنسبة للبروتونات على ذرة كربون معطاء . والأكثر سهوله عمليا أن نتذكر بأنها

تساوى $2(nI+1)$ ، حيث n - عدد البروتونات المتكافئة على ذرة الكربون ، I - عدد الكم المغزلى (وهو فى حالة الهيدروجين $= 1/2$) . وبالتالي يكون لدينا العلاقة التالية :

عدد الأشربة (bands) أو القمم فى تركيب دقيق نتيجة لانفلاق مغزلى - مغزلى $= (n + 1)$. وأحيانا يعرف عدد الأشربة بالتعددية (multiplicity) ، n - عدد البروتونات المتكافئة على المجموعة المجاورة. فى مجموعة الميثيل (CH_3) تكون $n = 3$ ، وعدد التجمعات $= 4$ ، ويقال حينئذ "أن تعددية الشريط يساوى 4" . وبذلك يتوقع أن يكون طيف (nmr) للإيثانول كما فى الشكل (٥٨) حيث تنفلق بروتونات CH_3 بواسطة مجموعة CH_2 الى عدد من القمم قدره $(2+1)$. كما تنفلق CH_2 بواسطة مجموعة CH_3 الى عدد من القمم قدره $(3 + 1)$ ، وأن كلا من تلك القمم الأربع تنفلق بواسطة OH الى عدد من القمم قدره $(1 + 1)$. وأخيرا فإن OH تنفلق الى ثلاث قمم بواسطة مجموعة CH_2 المجاورة .



شكل (٥٨) طيف nmr للإيثانول الجاف .

ولنتذكر بأن n هو عدد البروتونات المتكافئة (equivalent hydrogens) التى تأخذ نورا فى أحداث تأثير الانفلاق . فمثلا يوجد على مجموعة الميثيل (CH_3) ثلاث بروتونات متكافئة ، وعلى مجموعة CH_2 بروتونات متكافئتان . كما أن (n) فى الصيغة $(\text{number of peaks} = (n + 1))$ ، إنما تنطبق على نويات الهيدروجين وتعتبر درجة انفلاق قمة بواسطة ذرات هيدروجين مجاورة ، مقياسا للتأثير المغناطيسى لذلك الهيدروجين . والتأثير المغناطيسى هو عبارة عن الاقتران (coupling) ، أو التعامل المغناطيسى المتبادل بين ذرتى هيدروجين . ويطلق عليه ثابت الاقتران (coupling (J constant)) ، ويمكن قياسه مباشرة من طيف (nmr) . وفى الشكل (٥٨) يكون ثابت الاقتران بين CH_2 ، OH ، هو " J_1 " (مثل الإقتران بين CH_2 ، OH) . وبالمثل فإن اقتران

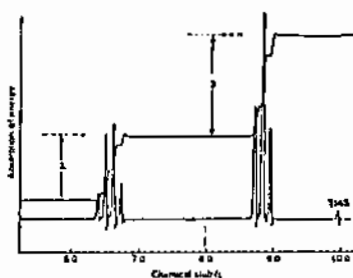
J بين الهيدروجين على CH_2 ، والهيدروجين على CH_3 هو J_2 . ويعتبر ثابت الاتزان مقياسا للطاقة ، ويعبر عنه عادة بالسيكل لكل ثانية (cycles per second) . وعليا يقاس مباشرة من الطيف . ويعطى ثابت الاقتران J معلومات هامة للمهتمين بالكيمياء الفيزيائية ، والكيمياء العضوية بالنسبة للتعامل الجزيئي المتبادل .

وتتراوح قيمة ثابت الاقتران J بين ذرات الهيدروجين الموجوده على ذرات متجاوره بين 6-8 cps . وتقل هذه القيمة بسرعة كلما أصبحت ذرات الهيدروجين أكثر بعدا عن بعضها البعض . ولا يوجد اقتران بين ذرات الهيدروجين الموجودة على نفس ذرة الكربون .

فمثلا فى مركب مثل C_6H_3 C_6H_2 C_6H_2 C_6H_3 يكون الاقتران بين ذرات الهيدروجين الموجوده على نفس ذرة الكربون مساويا للصفر ، والاقتران بين الهيدروجين على ذرة الكربون (a) ، وذلك على ذرة الكربون (b) حوالى 6-8 cps (ويكتب هكذا $J_{ab} = 6-8$ cps) . والاقتران بين الهيدروجين على ذرة الكربون (a) وذرات الهيدروجين الموجودة على ذرة الكربون (c) لا يتعدى 1cps ، أى أن $J_{ac} = 1$ cps ، وأن J_{ad} صغير جدا (غير ملاحظ) .

بعض أمثلة التحلل الدقيق لطيف nmr

High resolution nmr spectroscopy



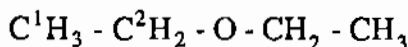
شكل (٥٩) التحلل الدقيق لطيف مركب

إيثوكسى إيثان .

وجد عند تطبيق مجال مغناطيسى دقيق جدا ، ومتجانس على عينة يجرى اختبارها ، أن الطيف لا يتكون غالبا من قمم منفردة عند قيم (τ) مختلفة ، ولكن ينقلق بعض هذه القمم (أو تحلل) الى شرائط متعددة . فمثلا يوضح طيف التحلل الدقيق لمركب إيثوكسى إيثان $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ (شكل ٥٩) وجود قمتين رئيسيتين متمركزتين عند 6.6τ ، 8.85τ على الترتيب . وتكون القمة عند 6.6τ منغلقة الى أربع مكونات (أى رباعية (quartet) ، والآخرى عند 8.85τ منغلقة الى ثلاث مكونات (أى ثلاثية (triplet) . وكما سبق أن ذكرنا ، فإن هذا الانفلاق الدقيق للقمم فى طيف

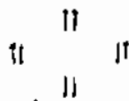
nmr ، ينشأ نتيجة للتعامل المتبادل بين بروتونات ذرات متجاورة (ولا يحدث تعامل متبادل بين البروتونات الموجودة على نفس الذرة ، ويقال انها متكافئة ، بينما تكون تلك البروتونات الموجودة على ذرات غير متجاورة بعيدة للغاية عن بعضها البعض ولا يحدث تعامل متبادل بينها) .

ولقد سبق أن رأينا أن الجو الإلكتروني المحيط بكل بروتون هو ، الذي يميزه عن جميع البروتونات الأخرى في الجزيء . ويبدو أن المجال المغناطيسي المصاحب لبروتون معين ، هو الذي يمكنه أن يتأثر بواسطة مجال مغناطيسي لبروتون مجاور .



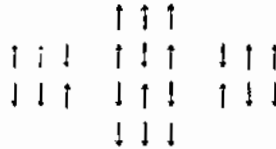
ففي جزيء الإيثوكسي إيثان ، سوف يكون المجال المغناطيسي الذي تلاقيه البروتونات الموجودة على ذرة الكربون (1) معتمدا الى حد ما على طريقة اصطفاف العزوم المغناطيسية للبروتونات الموجودة على ذرة الكربون (2) ، وذلك بالنسبة للمجال المطبق . وهناك ثلاث اصطفافات ممكنة بالنسبة لهذين البروتونين .

- (a) يمكن أن يكون لكلا البروتونين عزمه المغناطيسي مرتبا بحيث يقويان المجال المطبق .
 (b) يمكن أن يكون لكلا البروتونين عزمه المغناطيسي مرتبا بحيث يصادان المجال المطبق .
 (c) يمكن أن يكون لأحد البروتونين عزمه المغناطيسي مصطفيا بحيث يقوى المجال المطبق ، بينما يكون للبروتون الآخر عزمه المغناطيسي مصطفيا بحيث يصاد المجال المطبق . ويوجد طريقان للوصول الى هذا الترتيب ، وبالتالي فان احتمال تلك الحالة يكون ضعف أى من الحالتين (a) ، (b) . ويمكن تمثيل تلك الترتيبات الثلاث المختلفة كما يلي (انظر أيضا شكل ٥٦) .



أى أنه يمكن للبروتونات الثلاث المتكافئة على ذرة الكربون (1) أن تواجه ثلاث مجالات مغناطيسية مختلفة اختلافا بسيطا . وبالنسبة لعدد كبير من جزيئات ايثوكسي إيثان سوف يكون احتمال أحد تلك المجالات ضعف أى من المجالين الآخرين ، والنتيجة هو نموذج امتصاص ثلاثى نوقيم نسب للشدة قدرها 1 : 2 : 1 . وإذا أخذنا بعين الاعتبار الطريقة التي تؤثر بها البروتونات الثلاث الموجودة على ذرة الكربون (1) ، على المجال المغناطيسي

الذى تواجهه البروتونات الموجودة على ذرة الكربون (2) فإننا سوف نحصل على الترتيب التالى للمزوم المغناطيسية شكل (٦٠) .



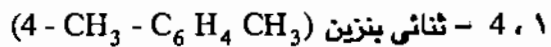
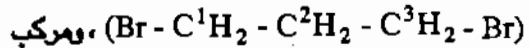
شكل (٦٠)

وفى هذه الحالة يمكن للبروتونات الموجودة على ذرة الكربون (2) أن تتعرض لتأثير أربعة مجالات ذات شدة تختلف فيما بينها اختلافا بسيطا . وفى تجمع من الجزينات يكون احتمال ترتيبين منهما يساوى ثلاث مرات مثل أى من الاحتمالين الاخرين . والنتيجة هى نموذج امتصاص رباعى (quartet absorption pattern) ، بنسبة كثافات تساوى (1 : 3 : 3 : 1) . وتوضح دراسة الشكل (٦١) نموذج الانفلاق الذى تمت مناقشته . وبصفة عامة ، فإنه يمكن الحصول على نموذج للإنفلاق من مثلث باسكال (Pascall 's triangle) الموضح .

Number of protons causing splitting	Splitting pattern (relative intensities)
1	1 1
2	1 2 1
3	1 3 3 1
4	1 4 6 4 1
5	1 5 10 10 5 1

شكل (٦١)

وسبق أن ناقشنا المعالم العامة لأطياف 1 ، 3 ثنائى بروموبروبان



فبالنسبة للمركب الأول تكون البروتونات الموجودة على ذرة الكربون (2) محاطة بأربعة بروتونات مجاورة ، ولذلك لا بد أن يظهر نموذج امتصاص خماسى (quintet) ذى نسبة

تساوى (1 : 4 : 6 : 4 : 1) بالنسبة للرنين البروتوني فى مجموعة - CH₂ - . وبالمثل ، توجد مجموعتان من البروتونات المتكافئة على ذرتى الكربون (1) ، (3) ، مما يؤدي الى ظهور قمة امتصاص ، منفلقة الى ثلاثى (triplet) بنسبة شدة نسبية قدره 1 : 2 : 1 ، وذلك بتأثير البروتونين الموجودين على ذرة الكربون المركزية . وهذه المعالم موجودة فعلا فى طيف ذلك المركب .

اما بالنسبة لمركب 1 ، 4 ، ثنائى ميثيل بنزين ، فإنه لا يوجد أى نوع من الانفلاق ، وذلك نظرا لعدم وجود بروتونات مجاورة لبروتونات الميثيل الست المتكافئة ، أو بالنسبة للبروتونات الاربعة المتكافئة فى الحلقة الاروماتية .

وفيما يلى ملخص للمعلومات التى يمكن الحصول عليها من التحلل الدقيق لطيف (nmr) .

(أ) ان وحدة التكامل الالكترونية الموجوده فى أجهزة (nmr) تقيس المساحة تحت كل منحنى امتصاص ، والتى تتناسب طرديا مع عدد البروتونات المسئولة عن هذا الامتصاص . وبذلك فإن جهاز التكامل يعطى الاعداد النسبية للبروتونات الخاصة بالأنواع المختلفة .

(ب) قيمة الازاحة الكيميائية (δ) لأى امتصاص فى طيف (nmr) تحدد نوع المجموعة الكيميائية فى الجزيء ، التى تحتوى على البروتون المسئول عن هذا الامتصاص ، أو بعبارة اخرى ، فإنها تعطى نوع التركيب المصاحب للبروتونات المعينة .

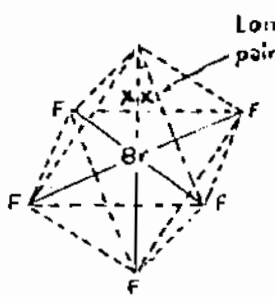
وتتوقف قيمة الازاحة الكيميائية على شدة المجال المغناطيسى الذى تحس به الانوية المختلفة ، والذى بالتالى يتوقف على الكثافة الالكترونية حول البروتون ، وظاهرة عدم تماثل الخواص المغناطيسية (magnetic anisotropy)

(ج) يعطى نموذج الانفلاق عدد البروتونات الموجودة على الذرات المجاورة لتلك المجموعة التى تحتوى بروتونا (أو بروتونات) والتى يجرى دراسة رنينها .

تطبيقات أخرى للرنين النووي المغناطيسى

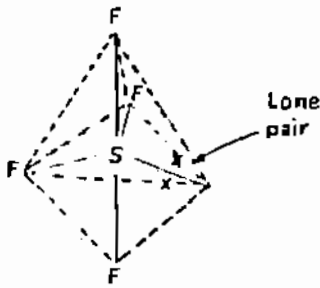
بالرغم من أن التطبيقات الرئيسية لهذه التقنية هى فى المركبات العضوية ، إلا أنها تفيد أيضا بالنسبة لتحديد التركيبات غير العضوية . فمثلا يكون للفلور ¹⁹F رنين نووى ، وبذلك فإن المركبات التى تشتمل تلك الذرة ، تبدي تأثيرات رنينية نووية مغناطيسية . ولمركب خامس فلوريد البروم BrF₅ طيف يتكون من قمتين رئيسيتين شد تاهما النسبيه 1 : 4 ،

حيث تنفلق القمة الأكثر شدة الى ثنائي (doublet 1 : 1) ، بينما تنفلق القمة الأخرى إلى خماسي (1 : 4 : 6 : 4 : 1 quinter) ، وبذلك فإن الجزيء يشتمل على ذرة فلور منفردة (unique) ، ومجموعة من اربع ذرات متكافئة .



(a)

وبالمثل يتكون طيف رباعي فلوريد الكبريت $S F_4$ من ثلاثيتين (two triplets) ، أى أن الجزيء يحتوى على زوجين من ذرات الفلور غير المتكافئة . وتتفق أطيف هذين المركبين مع التركيبين (a) ، (b) للموضحين بالشكل (٦٢) . ومع ما تتنبأ به نظرية تنافر الزوج الإلكتروني .



(b)

شكل (٦٢)

اسئلة وتمارين

أولا : مقدمة فى السبكتروسكوبية

- ١ - يمتص جزيء اشعاعا تردده 3×10^{14} cps . احسب الفرق فى الطاقة بين حالتى الطاقة الجزيئية المتضمنه .
- ٢ - احسب تردد إشعاع طول موجته 5000 \AA .
- ٣ - اشرح تجربة فرانك - ميرتز .
- ٤ - اشرح تجربة شتيرن - جيرلاخ .
- ٥ - اشرح الاشكال الأساسية لحركة جزيء .

ثانيا : سبكتروسكوبية UV

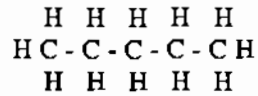
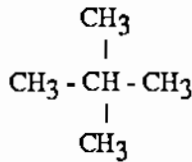
- ١ - ما هو الجزء من الجزيء الذى يثار بواسطة إشعاع UV ؟
- ٢ - اى الجزيئات التالية يمتص اشعاع UV : هبتان - بنزين - بيوتاديين - ماء - هبتين - كلوروهكسان - إيثانول - أمونيوم - بيوتيل أمين .

ثالثا : سبكتروسكوبية IR

- ١ - أى أنواع الإمتزازات تتضمنها الجزيئات العضوية ؟
- ٢ - لماذا تقوم الجامعات الوظيفية فى مركبات عضوية برنين عند ترددات مميزة ؟
- ٣ - كيف يستخدم طيف (IR) للتمييز بين الكحولات الأولية ، والثانوية ، والثالثية ؟
- ٤ - وضع أى الامتزازات المطية ، والانتنائية لذرة C ، وذرة H ، يمكن الكشف عنها فى طيف IR فى المدى $16 \mu - 2.5 \mu$ ، ماهو تردد كل امتزاز ؟
- ٥ - محلول يحتوى أسيتون ، وكحول إيثيلى . وضع طيف امتصاص IR المتوقع لكل مركب على حده ، وأى شريط امتصاص يمكن استعماله للكشف عن وجود الأسيتون فى الخليط ؟

رابعا : سبكتروسكوبية NMR

- ١ - ماهى الازاحة الكيميائية ، كيف يمكن قياسها بالنسبة لمركب TMS ؟
- ٢ - (أ) اشرح الانفلاق مغزلى - مغزلى .
(ب) مجموعة ميثيلين - CH_2 - مجاورة لمجموعة CH - ، وضع عدد القمم التى يمكن أن تنطلق اليها قمة CH - ، بتأثير هيدروجين وحيد ملاصق .
- ٣ - وضع أى طيف NMR يمكن أن تتوقعه للمركبات التالية



(ن بيوتان) c , c - ثنائى ميثيل بروبان

٤ - ماهو طيف nmr المتوقع للمركبات التالية

أ - بنزين ب - بنزالدهايد

خامسا : سبكتروسكوبية اشعة x

١ - اشرح المجالات الثلاث الرئيسية للتحليل باستخدام اشعة x ، و اشرح ثلاث تطبيقات تحليليه لكل منها .

٢ - ماهى العناصر التى يمكن الكشف عنها باستخدام فلوريسنس أشعة x . وما

هى العناصر التى لا يمكن الكشف عنها فى الهواء باستخدام فلوريسنس

أشعة x - فسر اجابتك

سادسا : اسئلة عامة

١ - احيانا يشتمل الفلوقوبروتين على شقوق حرة عضوية للسيميكينون، وكذلك

أيونات Fe^{2+} , Mo^{5+}

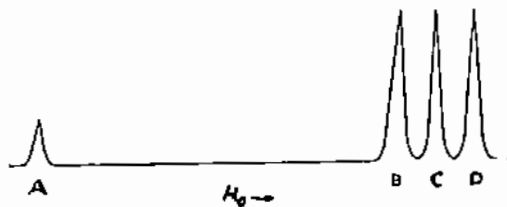
اشرح كيف يمكن الكشف عن هذه الانواع الثلاث وتحديدتها ، باستخدام واحده من الطرق السبكتروسكوبية التى شرحت من قبل

٢ - التركيب الجزيئى للكافين هو $\text{C}_2 \text{H}_{10} \text{N}_4 \text{O}_2$. ويظهر طيف رنينه النووى

المغناطيسى كما هو موضح بالشكل (٦٣) ، علما بأن نسب الكثافات المتكاملة

(integrated intensities) هى $A : B : C : D = 1 : 3 : 3 : 3$ اقترح تركيبا

للكافين .

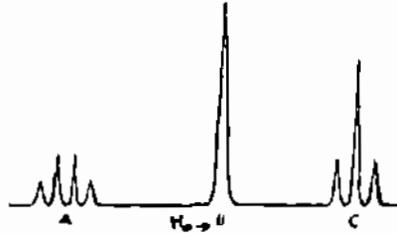


شكل (٦٣) طيف الرنين النووى المغناطيسى للكافين

٣- وضع تركيب الجزئ الذى صيغته $C_8H_{14}O_4$ ، والذى يعطى طيف nmr ، الموضح

بالشكل (٦٤) ، علما بأن نسب الكثافات المتكاملة هي $A : B : C = 2 : 2 : 3$

علما بأن المركب له قمة امتصاص فى منطقة ir عند 1700 cm^{-1} .



شكل (٦٤) طيف nmr للمركب $C_8H_{14}O_4$

٤- صف أى طريقة سبكترومترية لتحديد طيف جزئى (يمكن اختيار احدى الطرق السبكتروسكوبية الممكنة ، أو سبكتروسكوبية الكتلة ، ولكن ليست طرق انحراف الأشعة) . وبالنسبة للطريقة المختاره ، يجب ذكر الطريقة العملية ، وامكانية تفسير النتائج .

أ- يشتمل الكربون على 99% من النظير ^{12}C ، 1% من النظير ^{13}C .
واحدى طرق تقدير عدد ذرات الكربون فى جزئى مركب هى دراسة قمم مطياف الكتلة التى يعطيها الجزئى . وكانت القمة المرادفة لثانى أعلى كتلة ، قد نتجت عن أيون جزئى به ^{12}C فقط . ولكن قمة أعلى كتلة تعزى الى أيون جزئى به ذرة ^{13}C واحده فقط .

والآن ، أعطى هيدروكربون x قمة عند كتلة قدرها M ، وقمة أصغر عند كتلة $(M + 1)$. ولا توجد أى قمم يمكن أخذها فى الاعتبار عند كتلة اكبر من ذلك . كما أن شدة (intense) القمة عند كتلة M ، تساوى 12.5 مرة قدر كثافة (intense) القمة الكتلة $M + 1$.

وعندما تاكسدت كمية من x أكسدة تامة ، تكون 0.11g من CO_2 ، 0.023 g من الماء . كما أن x يزيل لون ماء البروم . وكذلك يتفاعل 1mole من x مع 1mole من جزيئات البروم . ما هى الصيغة الجزيئية والتركيب المحتمل للمركب x .

٥- يتكون البروم من خليط لنظيرين ^{79}Br ، ^{81}Br . وباعتبار أنه لم يحدث كسر

لروابط فى مطياف الكتلة ، وأن الهيدروجين له فقط نظير واحد مميز ، كم عدد القمم التى يعطيها المركب CH_2Br_2 . وإلى أى نوع تعزى كل قمة .

٦- اشرح ماذا تعنى بكل من التعريفات التالية العدد الذرى - النظير - العدد الكتلى - المول .

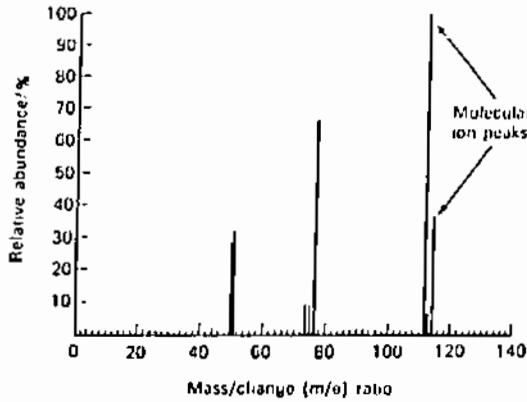
٧ - ارسم مخططا لمطياف الكتلة - موضعا اجزاءه .

اشرح كيف يستخدم الجهاز في تحديد : أ - الكتلة الجزيئية ب - نسبة النظائر .
ماهى الظروف فى مطياف الكتلة التى تحد من استعمال سبكترومترية الكتلة فى
تحديد الكتلة الجزيئية ؟

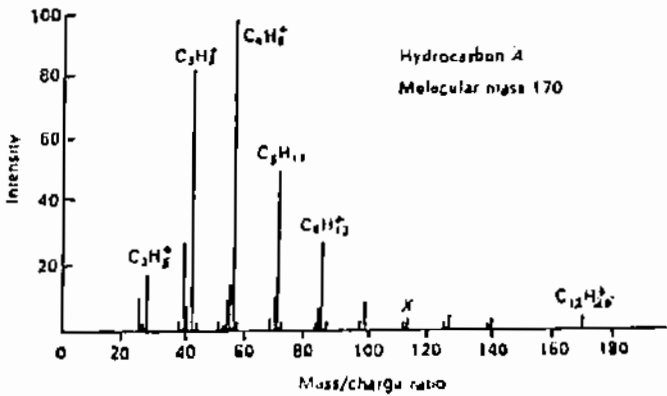
٨ - يوضح الشكل (٦٥) المرافق تحليل الطيف الكلى للكلوروبنزين C_6H_5Cl

أ - فسر وجود قمتين لأيونين جزيئيين .

ب - ماهو الكسر الذى يرادف النسبة $m/e = 77$.



شكل (٦٥) الطيف الكلى للكلوروبنزين .



شكل (٦٦)

٩ - يوضح الشكلان (٦٦) ، (٦٧) تتبع سبكترومترية الكتلة التى نتجت لهيدروكربونين B
، ، A ، وموضح كتلة كل منهما فى الشكلين .

أ - اشرح كيف تكون كل مادة وحيدة من هاتين المادتين آثارا لأنواع متعددة.

ب - ماهى العلاقة بين النوع ذى أعلى قيمة للنسبة $mass / charge$ ، والمادة التى
يجرى تحليلها .

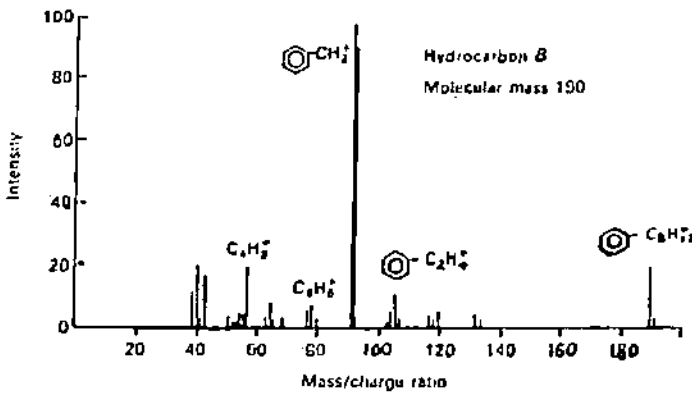
ج - اشرح لماذا تكون كل قمة مصحوبة بقمم عديدة أصغر .

د - اكتب الصيغة التركيبية للهيدروكربون A . و اشرح كيف أمكن استنباطها من
سبكتروجرام الكتلة .

هـ - اكتب تركيبين يمكنهما أن يعطيا سبكتروجرام كتلة يوضحه الشكل B .

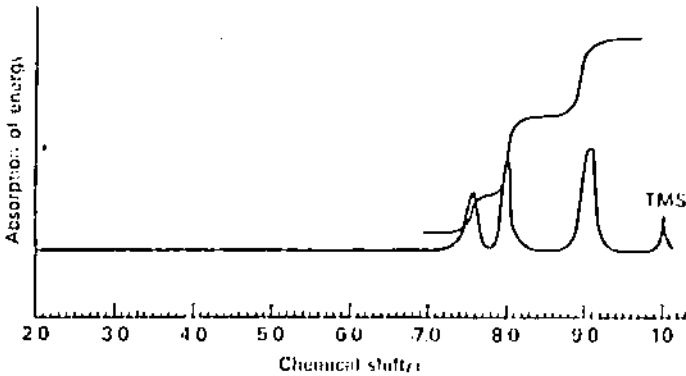
و - ماهى الصيغة المحتملة للنوع الذى يعطى الآثار المشار اليها بالرمز x فى
السبكتروجرام A .

ز - اشرح طريقتين عمليتين يمكن بهما التمييز بين العينتين A , B .



شكل (٦٧)

١٠ - يتفاعل المركب A مع 2 ، 4 ثنائى نيتروفيثيل هيدرازين ليعطى صلبا ، ولكنه لا
يتفاعل مع محلول فهلنج . وصيغته التجريبية هى $C_4 H_8 O$. كما يدل طيف IR
للمركب على وجود المجموعة $C=O$. كما يوضح طيف NMR للمركب الموضح
بالشكل (٦٨) ثلاث قمم ، متمركزة عند 9.0τ ، 7.9τ ، 7.6τ



شكل (٦٨) طيف nmr للمركب الموضح بالشكل (٦٧)

شكل (٦٨) قيم نموذجية للازاحة الكيميائية τ ، بالنسبة لذرات الهيدروجين في مركبات عضوية .

أ - وضح الأوساط الكيميائية المحيطة المختلفة التي توجد بها ذرات الهيدروجين في هذه الصيغة.

ب - أوجد من التكامل ، ما هي النسبة بين ذرات الهيدروجين في كل جو محيط .

ج - باستخدام الإجابتين في أ ، ب ، وبالإضافة الى معلومات اخرى معطاه ، حدد تركيب المركب A .

اكد اجابتك بالإشارة الى الجدول المرافق الخاص بقيم τ للهيدروجين في مركبات عضوية (شكل ٦٩) .

قيم نموذجية للازاحة الكيميائية τ ، بالنسبة لذرات الهيدروجين في مركبات عضوية .

Type of Proton	Chemical Shift Range τ
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$	8.9-9.2
$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	8.3-8.8
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{X}$ (X=O, Br, OH)	8.1-8.9
$\text{CH}_3 - \text{C} -$ O	7.4-8.0
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{X}$ (X=Cl, Br, OH)	6.5-6.7

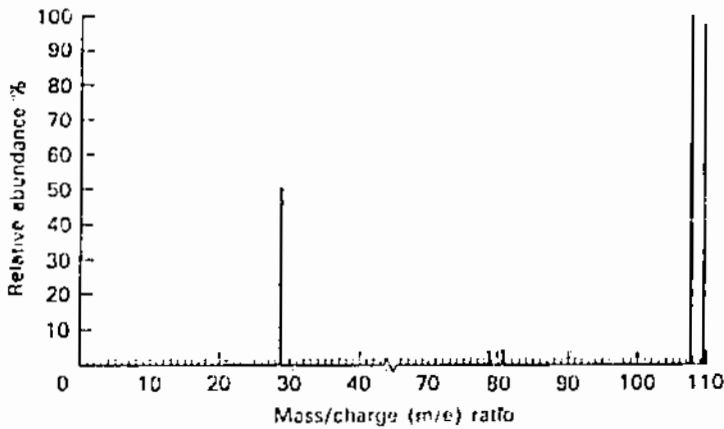
شكل (٦٩)

١١ - أوضح التحليل الكمي لمركب B أنه يحتوي 22.2% كربون ، 4.6%

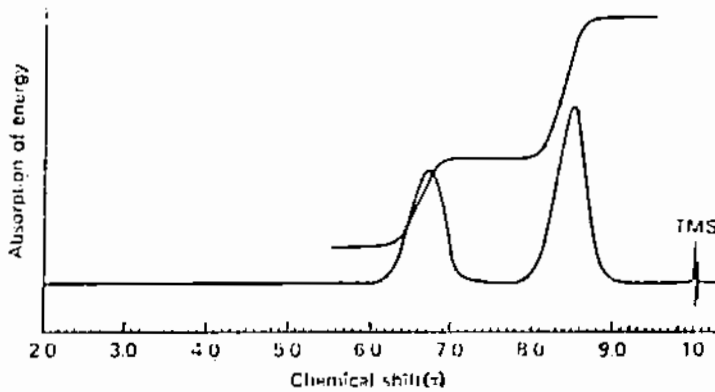
هيدروجين ، 73.2% بروج .

كما أوضح طيف الكتلة الشكل ٧٠ ، وكذلك طيف nmr الشكل ٧١ للمركب B على

الترتيب ، كما هو بالشكلين المذكورين.



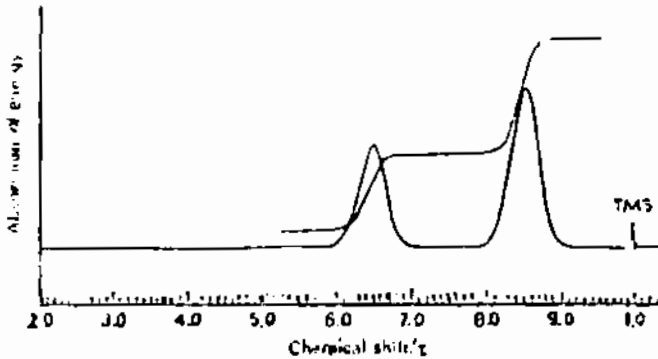
شكل (٧٠)



شكل (٧١)

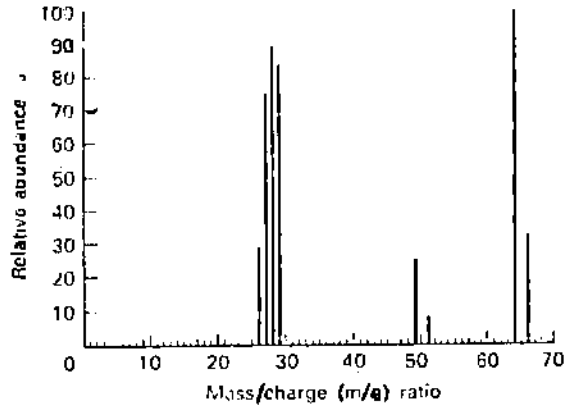
- أ - من نتائج التحليل الكمي احسب الصيغة التركيبية للمركب B .
 ب - من دراسة طيف nmr حدد النسبة بين ذرات الهيدروجين في كل جو محيط في الجزيء .
 ج - باستخدام الاجابتين في أ، ب ، بالإضافة للجداول المرافق - اقترح صيغة تركيبية للمركب B .
 د - وضح هل يتفق الطيف الكتلي ، مع الصيغة التركيبية المقترحة .

١٢ - وجد أن الصيغة التجريبية لمركب C هي $C_2 H_3 Cl$. وعند اختزاله بالهيدروجين ، تكون مركب D ، الموضح طيف nmr له بالشكل (٧٢) .

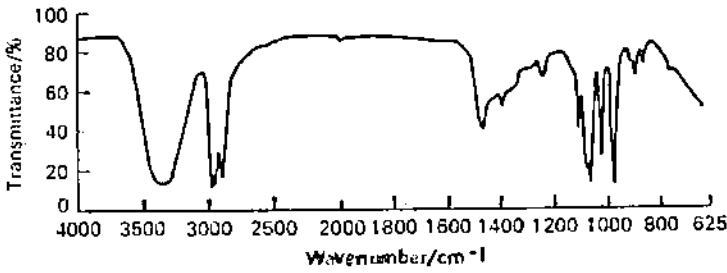


شکل (٧٦)

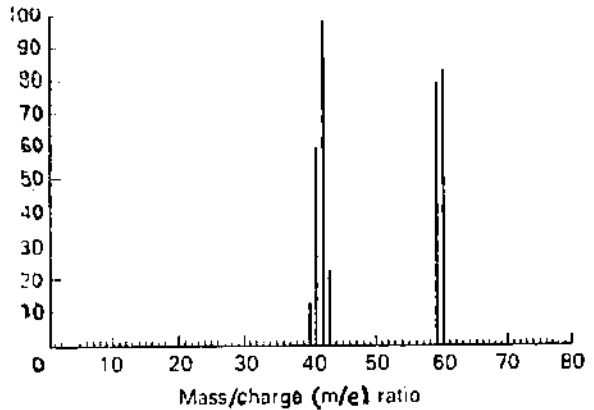
- (i) حدد من طيف nmr نسب ذرات الهيدروجين في كل جو محيط في جزيء المركب D.
- (ii) مستعينا بالإجابة في (i) ، بجانب الجدول السابق ، اقترح صيغة تركيبية للمركب D .
- (iii) هل يتفق طيف الكتلة مع الصيغة التركيبية المقترحة للمركب D اشرح الأسباب ، مستعينا بالشكل .
- (iv) من الإجابات السابقة - اقترح صيغة تركيبية للمركب C مع ذكر الأسباب .
- ١٢ - بالنسبة لمركب D كتلة الجزيئية النسبية = 60 ، يوضح الشكلان (٧٣) ، (٧٤) طيف الكتلة ، وطيف IR له على الترتيب .
- وعند اكسدة المركب ، نتج مركب آخر ، أوضح طيف IR له امتصاصات عند الترددات التالية $1470, 3000 \text{ cm}^{-1}$
- (i) عندما نأخذ في الاعتبار ، فقط تلك الامتصاصات الموضحة ، اقترح تركيباً ممكناً للمركب . باستخدام الجدول المرافق (شكل ٧٦) مع الترددات التالية : $1050-1100, 1380, 2880-2960 \text{ cm}^{-1}$
- (ii) اقترح صيغة تركيبية ، وتركيب المادة الابتدائية .
- (iii) عين ناتج الاكسدة من النتائج المعطاه .
- (iv) وضع هل يتفق طيف الكتلة (الشكل ٧٥) مع التركيب المقترح - علل لإجابتك .
- (٧) ماهي الاختبارات الكيميائية التي يمكن الاستفادة منها لتأكيد اقتراحاتك في (ii) ، (iii) .
- اشرح ما يمكن ملاحظته في كل حالة موضحاً بمعادلات أينما كان ممكناً .



شكل (٧٢)



شكل (٧٤)

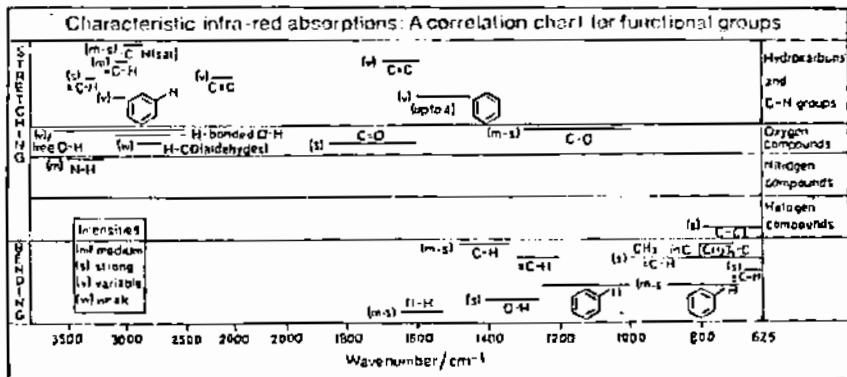


شكل (٧٥)

١٤ - تعطى العلاقة التالية $2d \sin \theta = n\lambda$ ، قانون براج بالنسبة للانحراف بواسطة بلوره .

- (i) اشرح بوضوح ، معنى الإنحراف .
 (ii) ماذا تشير اليه الرموز λ , θ , d في معادلة براج .
 (iii) وضع كيف أمكن استنباط تلك المعادلة .
 (iv) اشرح كيف تفيد المعادلة في اعطاء معلومات عن تركيب بلورة مثل كلوريد الصوديوم

١٥ - أوضحت دراسات انحراف أشعة x - أن كلوريد البوتاسيوم ، مركب تناسقي بنسبة 6 : 6 ، وأن له تركيب مكعبى محكم الرص ، حيث تكون فيه الخلية الوحدة عبارة عن مكعب طول ضلعه 0.628 nm ، وتحتوى أربع أيونات بوتاسيوم ، وأربع أيونات كلوريد - احسب (i) حجم الخلية الوحدة . (ii) ثابت أفوجادرو ، إذا علم أن حجم واحد مول من كلوريد البوتاسيوم يساوى 37.3 cm^3 .
 أوضحت دراسات لكلوريد الليثيوم ، باستخدام أشعة x - طول موجتها 0.0585 nm ، وجود انحراف قوى بزاوية انحراف θ قدرها 6.3° ، وانحراف آخر بزاوية 8.8° - كما وجد أيضا انحرافان اضعف عند 5.4° ، 10.9° - استخدم معادلة براج لحساب مسافات الفصل بين مستويات البلورة فى كلوريد الليثيوم .



شكل (٧٦) الاعداد الموجية لإمتصاص الجامع الوظيفية فى طيف IR .

قائمة المراجع

- 1 - Atkins , P . W . ; Physical Chemistry , Oxford University Press , 1978 .
- 2 - Dickerson , Gray , Haight , Chemical Principles , Third Edition , The Benjamin Cummings Publ . Co . , 1979 .
- 3 - Charles E . Mortimer , Chemistry ; A Conceptual Approach , International Student Edition , Third Ed . , 1975 .
- 4 - Walter J . Moore ' Physical Chemistry , Fifth Ed . , Longman , 1974 .
- 5 - Samuel H - Maron , and Jerome B . Lando , Fundamentals of Physical Chemistry , Macmillan Publ . Co . Inc . , 1974 .
- 6 - Pannetier G . , and Souchay P . ; Chemical Kinetics , Elsevier Publ . Co . Ltd , 1967 .
- 7 - Samuel Glasstone , an Introduction To Electrochemistry , 10th Printing ; D. Van Nostrand Co . Inc , 1968 .
- 8 - J . William Moncrief , William H . Jones , Elements of Physical Chemistry , Addison - Wesley Publ . Co , 1977 .
- 9 - Samuel Glasstone , and David Lewis ; Elements of Physical Chemistry , Second Ed . , 1970
- 10 - G . F Liptrol ; J . J Thompson ; G.R.Walker ; Modern Physical Chemistry , E.L.B.S / Bell , Hayman , 1985 .

١١ - مبادئ الكيمياء الفيزيائية - أ. د . السيد على حسن وآخرين - دار المعارف

رقم الإيداع	١٩٩٩/٨٩١٣
التسجيل الدولي	ISBN 977-02-5853-9

١/٩٩/١٩

طبع بمطابع دار المعارف (ج. م. ع.)