

الكيمياء العامة

ن. غلينكا

الجزء الأول

ترجمة
الدكتور عيسى مسوح

Н.Л. ГЛИНКА
ОБЩАЯ ХИМИЯ

т. 1

«Химия»
Ленинград



دار «مير» موسكو

إلى القراء الأعزاء

يسر دار مير للطباعة والنشر أن نكتبوا إليكم عن هذا الكتاب . حول مضمونه وترجمته . أسلوبه وشكل عرضه . وتكون شاكرة لكم لو أبدتكم ملاحظاتكم وانطباعاتكم . وبسر الدار كذلك أن تعلموها بما نرغبون الاطلاع عليه من الكتب العلمية والتكبيكية السوفينية التي تصدرها . والفتارة من أفضل المراجع الجامعية والكتب العلمية المبسطة .

ورامكانكم الحصول على أمثاتها من الكتالوجات التي تنشرها الدار باللغات العربية والإنجليزية والفرنسية والإسبانية .

يرجى إرسال الطلبات إلى الوكلاء المعتمدين لدى مؤسسة «مجدونا» ودناياكتيفا» السوفينية . موسكو ٢٠٠ .

عنوان دار مير :

الاتحاد السوفيني - موسكو

بوق رييسكي بيروبولوك رقم ٢

На арабском языке

©Издательство "Химия",1977,с изменениями

© حقوق الترجمة الى اللغة العربية محفوظة لدار «مير»

ISBN 5-03-000974-4
ISBN 5-03-000973-6

١٩٨٩

١ - مقدمة وحركة

مقدمة

بتمتع كتاب الأستاذ غلينكا «الكيمياء العامة» بشهرة واسعة في الاتحاد السوفيني . فقد أعيدت طباعته باللغة الروسية إحدى وعشرين مرة وترجم إلى لغات شعوب الاتحاد السوفيني وعدة لغات أجنبية كالإنكليزية والفرنسية والإسبانية وغيرها . وتعزى هذه الشهرة إلى نجاح المؤلف في انتقاء المادة العلمية وإلى الوضوح والتسلسل المنطقي في عرض الأفكار .

اتسمت السنوات العشر الأخيرة بتطور مائل للكيمياء حيث ازداد إنتاج المواد الكيميائية واتسع وتعمق ارتباط معظم فروع الاقتصاد الوطني بالكيمياء وبالتالي أصبحت الحاجة ماسة لإعداد كيميائيين ذوي اختصاصات متنوعة . وقد أدى كل ذلك إلى مراجعة وتنقيح كتاب الأستاذ غلينكا . إذ قامت بهذه المهمة مجموعة من الكيميائيين السوفيين ، فظهرت الطبعة السادسة عشرة منقحة ومزودة ، حيث أجرى تعديل جذري على البنود المتعلقة ببناء المادة وأسس الترموديناميكيا الكيميائية وعلم الحاليل وعمليات الأكسدة والاختزال وخواص الفلزات والخلائط وكيمياء العناصر . وفي الطبعة التاسعة عشرة باللغة الروسية (عام ١٩٧٧) ظهرت تعديلات إضافية تعود اساسا إلى اتباع وحدات القياسات الفيزيائية في الجملة الدولية SI .

نقل هذا الكتاب إلى اللغة العربية من طبعته الحادية والعشرين باللغة الروسية التي صدرت عام ١٩٨٠ ، إذ جرى تعديل وتنقيح النص لدى إعداد الكتاب للترجمة إلى اللغة العربية فأعير اهتمام خاص لعلاقة الإنسان من الوجهة الكيميائية بالوسط المحيط وللمشاكل الكيميائية للطاقة . ولهذا الغرض عدلت ونقحت البنود ٦٩ و ٧٠ و ٧٢ و ٧٥ و ٧٨ و ٩٨ و ١١٥ و ١١٦ و ١٢٣ وأجريت إضافات في بعض البنود الأخرى .

ولنا وطيد الأمل بأن يلقى هذا الكتاب فائدة عند القارئ العربي ، فيكون بذلك قد لبي الغاية المتوخاة منه .

لينينغراد

مارس (آذار) ١٩٨١

ف . أ . راينوفيتش

تمهيد

١ - المادة وحركتها : الكيمياء علم من العلوم الطبيعية التي تدرس مشاكل العالم المحيط بنا وما يحويه هذا العالم من غنى تنوع الأشكال وما يحدث فيه من ظواهر مختلفة .

لقد وجدت الطبيعة والعالم كله دون أن يكون للإنسان إرادة في ذلك . فالعالم مادي . وجميع مكوناته ليست إلا أنواعا مختلفة من المادة المتحركة التي توجد دوما في حالة حركة مستمرة وتعرض للتغير والتطور . والحركة ، كتغير دائم ، لا تخص المادة ككل فحسب ، بل وتخص كل دقيقة من دقائقها الصغيرة أيضا .

ولحركة المادة أشكال متنوعة . فتسخين الأجسام وتبريدها والإشعاع الضوئي والتيار الكهربائي والتحولات الكيميائية والعمليات الحيوية . ليست سوى أشكال مختلفة لحركة المادة . ويمكن أن تتحول حركة المادة من شكل إلى آخر . وهكذا نرى أن الحركة الميكانيكية يمكن أن تتحول إلى حركة حرارية ، كما يمكن أن تتحول الحركة الحرارية إلى حركة كيميائية وهذه بدورها قد تتحول إلى حركة كهربائية ... الخ . وتؤكد جميع هذه التحولات على الترابط المستمر بين مختلف أشكال الحركة . كما تعتبر دليلا واضحا على الوحدة القائمة فيما بينها .

عند كل تحول للمحركة من شكل إلى آخر يتحقق القانون الأساسي في الطبيعة وهو قانون خلود المادة وحركتها . ويسرى هذا القانون على جميع أنواع المادة وأشكال حركتها . فلا يمكن لأى نوع من أنواع المادة . ولا لأى شكل من أشكال حركتها أن ينتج من لا شيء أو يتحول إلى العدم . وهذا ما تؤكدته تجربة العلم خلال قرون عديدة .

يعالج كل علم من العلوم . كالفيزياء والكيمياء والبيولوجيا وغيرها ، أشكالا معينة لحركة المادة ، بينما يتعرض المنطق المادي لدراسة القوانين العامة لتطور الطبيعة .

٢ - المواد وتغيراتها . موضوع الكيمياء : يطلق اسم المادة في الكيمياء على كل نوع من المادة يتمتع ، في شروط معينة ، بخواص فيزيائية ثابتة . مثال ذلك الماء والحديد والكبريت والكلس (الجير) والأكسجين . وهكذا نرى أن الكبريت عبارة عن بلورات هشة ذات لون أصفر لا تذوب في الماء . وتبلغ كثافته ٢,٠٧ جم/سم^٣ وهو ينصهر عند الدرجة ١١٢,٨[°] مئوية . وتشكل جميع هذه المعطيات الخواص الفيزيائية المميزة للكبريت .

ولتحديد خواص مادة ما . لابد من الحصول عليها أولاً بحالة نقية قدر الإمكان . ففي بعض الأحيان ، يؤدي وجود ولو كمية قليلة جداً من الشوائب في المادة إلى حدوث تغيرات كبيرة في بعض خواصها . وهكذا نرى مثلاً أنه يكفي أن يوجد الحديد أو النحاس في مادة الزنك (الخارصين) بنسبة لا تتعدى أجزاء من عشرة آلاف كى يجعل تفاعلها مع حمض الهيدروكلوريك أسرع بعدة مئات من المرات .

لا توجد المواد في الطبيعة بحالة نقية . والمواد الطبيعية ليست سوى مخاليط (مزائج) تضم أحياناً عدداً كبيراً من المواد المختلفة . فالماء الطبيعي مثلاً يحتوي دائماً على غازات وأملاح منحلّة فيه . وعندما توجد مادة من المواد بكية غالبية في المخروط يطلق اسم هذه المادة على المخروط ككل .

تحتوي المواد التي تنتجها الصناعة الكيميائية والمساة عادة بالمنتجات الكيميائية على كمية ما من الشوائب . ولتحديد درجة نقاوة هذه المواد وضعت اصطلاحات خاصة بذلك . إذ يقال بأن المادة تجارية أو نقية أو نقية من أجل التحليل أو نقية كيميائياً أو عالية النقاوة . والمنتج . الذي يطلق عليه حسب هذا التصنيف اسم المنتج التجاري . يحوى عادة كمية كبيرة من الشوائب . وتنخفض هذه الكمية تدريجياً لدى الانتقال من المادة النقية إلى المادة النقية كيميائياً . ولا تنتج تحت اسم « عالية النقاوة » سوى بعض المنتجات فقط . هذا وتحدد المواصفات الحكومية الخاصة كمية الشوائب المسموح بها في هذا المنتج الكيميائي أو ذاك .

تكون المادة النقية متجانسة دوماً . أما المخاليط (المزائج) . فقد تكون إما متجانسة أو غير متجانسة . وتعتبر المخاليط متجانسة عندما لا يمكن كشف جسيمات المواد المكونة لها سواء بالعين المجردة أو بالمجهر (الميكروسكوب) وذلك لصغر

أبعادها . وكمثال على هذه المخاليط نخص بالذكر المخاليط الغازية . والعديد من السوائل . وبعض السبائك المعدنية .

تعتبر مختلف أنواع الصخور ، والتربة ، والماء العكر ، والهواء المملوء بالغبار ، أمثلة حية على المخاليط غير المتجانسة ، وقد لا يظهر دوماً عدم تجانس المخروط . ففي بعض الحالات لا يمكن التأكد من ذلك إلا بواسطة المجهر ، فالدم مثلاً يبدو لأول وهلة سائلاً أحمر متجانساً . ولكن عندما ينظر إليه تحت المجهر ، يتضح أنه يتألف من سائل عديم اللون تسيح فيه جسيمات حمراء وبيضاء .

نلاحظ في حياتنا اليومية أن المواد تتعرض لتغيرات مختلفة : فالرصاصة المنطلقة من بندقية تسخن عندما تصدم بصخرة إلى درجة ينصهر فيها الرصاص متحولاً إلى سائل . والقطعة الحديدية تنغطي بطبقة من الصدأ عندما تتعرض للهواء الرطب ، والخشب يحترق في المدفأة تاركاً وراءه كومة صغيرة من الرماد . وأوراق الشجر للتساقطة تتلف تدريجياً متحوّلة إلى سماد ... الخ .

ولدى انصهار الرصاص تتحول حركتها الميكانيكية إلى حركة حرارية . بيد أن هذا التحول لا يرافقه أى تغير كيميائي في الرصاص المصنوعة منه الرصاص نفسها ، ذلك أن الرصاص مادة واحدة سواء كان صلباً أم سائلاً .

والأمر يختلف تماماً عندما يتحول الرصاص من جراء تسخينه المستمر في الهواء إلى أكسيد الرصاص (الليتارج) . ففي هذه الحالة تتكون عوضاً عن الرصاص مادة جديدة ذات خواص أخرى ، وهذا ما يحدث تماماً أثناء صدأ الحديد واحترق الخشب وتلف أوراق الشجر . إذ تتكون عندئذ مواد جديدة .

تسمى الظواهر التي تتكون فيها من مواد ما مواد جديدة أخرى بالظواهر الكيميائية . ويختص علم الكيمياء بدراسة مثل هذه الظواهر . فالكيمياء إذن هي علم يبحث تحولات المواد ويدرس تركيبها وبناءها وكذلك العلاقة بين خواص المواد من جهة وتركيبها وبنائها وشروط وطريقة تحوّلها فيما بينها من جهة أخرى .

ترافق التغيرات الكيميائية تغيرات فيزيائية دوماً . ولهذا ترتبط الكيمياء ارتباطاً وثيقاً بالفيزياء ، وهي على صلة أيضاً بعلم البيولوجيا نظراً لأن العمليات البيولوجية ترافقها تحولات كيميائية مستمرة . بيد أنه لا يجوز حصر الظواهر الكيميائية ضمن

العمليات الفيزيائية وكذلك الظواهر البيولوجية ضمن العمليات الفيزيائية والكيميائية : فلكل شكل من أشكال حركة المادة خصائصه المميزة .

٣- أهمية الكيمياء . دور الكيمياء في الاقتصاد الوطنى للاتحاد السوفيتى : تلعب الكيمياء دورا هاما جدا فى الحياة الحديثة وخاصة فى النشاط الصناعى للإنسان . فليس هناك فرع واحد تقريبا فى الصناعة لا يرتبط بالكيمياء وتطبيقاتها . والطبيعة تقدم لنا المواد الأولية فقط كالأخشاب وخامات الفلزات والبتروول وغيرها . وبإخضاع هذه المواد الطبيعية للمعالجة الكيميائية نحصل على مختلف المواد الضرورية للزراعة وفى إنتاج السلع الصناعية والاستعمالات المنزلية كالأسمدة والفلزات واللدائن (المواد البلاستيكية) والأصبغة والعقاقير والصابون والصودا ... الخ . وتتطلب معالجة المواد الخام الطبيعية كيميائياً الإلمام جيدا بالقوانين العامة لتحويل المواد . والكيمياء هى التى تساعدنا على ذلك .

لم تتوفر فى روسيا القيصرية أية صناعة كيميائية ضخمة . ولقد انعكس ذلك على حالة العلوم الكيميائية الروسية التى كانت محرومة من الأسس المادية لتطورها . نادرا ما كانت الدولة تشجع الأبحاث العلمية . إلا أنه بالرغم من هذه الشروط لفاسية فقد ساهم العلماء الروس الكيميائيون مساهمة ضخمة فى تطور علم كيمياء .

وأنت ثورة أكتوبر الاشتراكية العظمى فخلقت جميع الظروف الملائمة لتقدم علم الكيمياء ومهدت الطريق أمام تطوره الحر . فمنذ الأيام الأولى لولادة جمهورية السوفيتية الفتية وحتى فى أيام المحنة والحرب الأهلية حصل علم الكيمياء على دعم كبير من الحكومة السوفيتية : إذ أسست أولى معاهد الأبحاث العلمية للتحاير ، وأخذ عدد هذه المؤسسات يتزايد سريعا . كما ازداد عدد المعاهد الكيميائية التعليمية . واتسعت الأبحاث العلمية لتشمل جميع فروع الكيمياء .

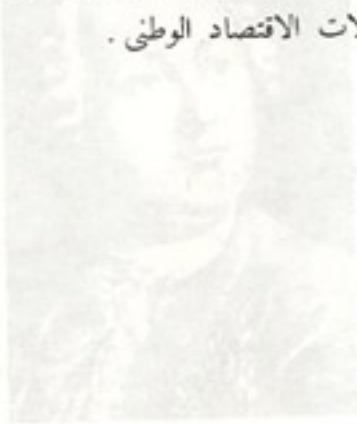
وخلال سنوات الخطط الخمسية التى سبقت الحرب العالمية الثانية تم من جديد فى صناعة كيميائية ضخمة . فقد بنيت مصانع معالجة الخامات الكيميائية لمعالجة الأسمدة المعدنية والنشادر الصناعى والكائوتشوك الصناعى والمواد البلاستيكية وغيرها . وبحلول عام ١٩٤١ أصبح إنتاج الصناعة الكيميائية يزيد عما عليه قبل الثورة بأكثر من عشرين مرة .

وفى سنوات ما بعد الحرب نمت فروع الصناعة الكيميائية التى تنتج الأسمدة النروجينية والبوتاسيومية والمواد البلاستيكية والكائوتشوك الاصطناعى والتخليق العضوى والكولور ومشتقاته . كما بدأ إنتاج الخيوط الاصطناعية والكحول الأثيل الاصطناعى ومبيدات الحشرات وغيرها .

يعتبر تطور الصناعة الكيميائية أحد الشروط الهامة للتقدم التكنيكى . فاستخدام المواد الكيميائية يساعد على زيادة الإنتاج وتحسين نوعيته . ولهذا فإن الخطط الاقتصادية فى الاتحاد السوفيتى تأخذ بالحسبان وتاثر نمو الصناعة الكيميائية .

وسيم تحققيق هذه المهام عن طريق تجهيز الصناعة الكيميائية بالمعدات التكنيكية الحديثة وابتكار عمليات تكنولوجية جديدة وتطبيق المنجزات الحديثة لعلم الكيمياء فى الصناعة .

وسيومن تطور الصناعة الكيميائية حاجات الاقتصاد الوطنى من المواد الكيميائية واستخدام المنتجات الكيميائية فى الصناعة والزراعة وكذلك الاعتماد على طرائق الإنتاج الكيميائية فى جميع مجالات الاقتصاد الوطنى .



الباب الأول

علم الذرات والجزيئات

نشأت فكرة كون المادة مؤلفة من جسيمات مستقلة صغيرة جداً - الفرضية الذرية - عند فلاسفة الإغريق القدماء . ولم يكن بالإمكان وضع نظرية للذرات والجزيئات مدعومة علمياً إلا بعد ذلك بكثير ، وبالتحديد بين القرنين السابع عشر والتاسع عشر حيث بدأ علم الفيزياء يعتمد على التجربة الدقيقة . وفي النصف الثاني من القرن الثامن عشر أدخل م . لومونوسوف ولأول مرة طرائق البحث الكمية في الكيمياء .

ولد ميخائيل لومونوسوف في ٨ نوفمبر (تشرين

الثاني) عام ١٧١١ في قرية ميشانينسكايا قرب مدينة خولوغوري في محافظة أرخانجيلسك . وكان أبوه صيادا . وقد تعلم القراءة والكتابة عند معلم القرية وشغف بذلك ، فقرأ جميع الكتب التي استطاع الحصول عليها في قرية . ولقد دفعه حبه العارم للاستطلاع ، وتعطشه للمعرفة ، لمغادرة قرية وهو في التاسعة عشرة من عمره . ففى شتاء عام ١٧٣٠ غادر لومونوسوف القرية متوجها إلى موسكو مشيا على الأقدام ولم يكن معه سوى التز السير من النقود . وقد استطاع هناك أن يتسجل في أكاديمية السلافية - اليونانية - اللاتينية وهي العهد الوحيد للدراسة العليا في موسكو في ذلك الحين .

ولقد تمكن لومونوسوف بمقدرته الحارقة وعمله الدؤوب من إنهاء مناهج الأكاديمية في أربع سنوات بدلا من سبع . وكان بين الاثنين عشر طالبا الأوائل الذين أوفدوا إلى بطرسبرج للدراسة في أكاديمية العلوم الروسية .

ولم يمض عام واحد على إقامته هناك حتى أوفد إلى خارج البلاد لدراسة علم النبات والجيولوجيا والناجم . وبعد عودته إلى البلاد في عام ١٧٤١ عين لومونوسوف في الأكاديمية الروسية في قسم الفيزياء وسرعان ما أصبح أستاذا للكيمياء وعضوا دائما في أكاديمية العلوم الروسية .



ميخائيل لومونوسوف
(١٧١١ - ١٧٦٥)

يعتبر لومونوسوف من العلماء النادرين الوهوبين الذين سبقوا - بأفكارهم العلمية - عصرهم بمراحل . ولقد امتاز نشاطه العلمي والعمل بالدقة والتنوع مما حدا بالأكاديمي فافيلوف إلى القول : « إن ما توصل إليه لومونوسوف من منجزات في مجالات الفيزياء والكيمياء والفلك وصناعة الأجهزة والجيولوجيا والجغرافيا والتاريخ وعلم اللغة يعادل نشاط أكاديمية بأسرها » .

كان لومونوسوف أول من عرف الكيمياء كعلم يبحث « التغيرات التي تحدث في الأجسام المركبة » وكان يعتبر هذا العلم كحقائق كيميائية مرتبطة بطريقة عرض رياضية ومنظمة بناء على الأفكار الخاصة ببناء المادة . ويجب أن يرافق التجارب الدقيقة على المواد النقية والتي تستخدم فيها « المقاييس والوزان » تحليل نظري للنتائج . ولقد سبق لومونوسوف معاصريه بعشرات السنين عندما وضع نظرية جسيمية لبناء المادة كانت متطابقا لظهور النظرية الحالية للذرات والجزيئات .

اعتبر لومونوسوف الكيمياء « مهته الرئيسية » . ومع ذلك فقد كان أول فيزيائي روسي فذ . وقد كانت فئاعته واضحة في ضرورة الارتباط الوثيق بين الكيمياء والفيزياء وكان يؤكد على أن دراسة الكيمياء يجب أن تتم بمساعدة الفيزياء وأن التحاليل الكيميائية لا يمكن أن تعلق تعليلا صحيحا إلا بالاعتماد على القوانين الفيزيائية . وهكذا وضع لومونوسوف ، باستخدامه للفيزياء في تفسير الظواهر الكيميائية . أسس علم جديد هو الكيمياء الفيزيائية .

لم يكن لومونوسوف عالما موهوبا فحسب ، بل كان فيلسوفاً مادياً أيضاً . فقد توصل ، بدراسته لظواهر الطبيعة ، إلى حل الموضوع الأساسي في الفلسفة وهو علاقة الفكر بالوجود .

وفي عام ١٧٥٥ تأسست بفضل جهود لومونوسوف وحسب مشروعه جامعة موسكو الأولى في روسيا وما لبثت هذه الجامعة أن غدت مركزا من مراكز العلم والثقافة في روسيا .

٤ - قانون حفظ الكتلة : أنشأ لومونوسوف في أكاديمية العلوم مخبرا كيميائياً درس فيه سير التفاعلات الكيميائية وذلك عن طريق وزن المواد الأصلية ونواتج التفاعل . وقد وضع نتيجة هذه الدراسة قانون حفظ الكتلة (الوزن) :

إن كتلة (وزن) المواد الداخلة في تفاعل تساوي كتلة (وزن) المواد المتكونة نتيجة له .

ولقد صاغ لومونوسوف هذا القانون لأول مرة في عام ١٧٤٨ ثم تحقق منه تجريبيا عام ١٧٥٦ وذلك في مثال شئ الفلزات في أوان مغلقة .

وبعد مرور فترة من الزمن (وبالتحديد عام ١٧٨٩) استطاع الكيميائي الفرنسي لافوازييه ، دون أن يكون له علم بنتائج لومونوسوف ، أن يؤكد قانون حفظ المادة ، حيث برهن على أن الكتلة الكلية للمواد الداخلة في تفاعلات كيميائية ليست وحدها

التي تبقى ثابتة ، بل إن كتلة كل عنصر من العناصر الداخلة في تركيب هذه المواد تبقى ثابتة أيضا .

أنطوان لوران لافوازييه عالم فرنسي بارز . ولد في ٢٦ أغسطس (آب) عام ١٧٤٣ في باريس . وكان على غرار لومونوسوف . يستخدم في حل المشاكل الأساسية في الكيمياء المفاهيم النظرية في الفيزياء وطرق البحث الفيزيائية التي كانت متوفرة في ذلك الوقت . وقد ساعده ذلك على إحراز نتائج علمية هامة جداً .



أنطوان لوران لافوازييه
(١٧٤٣ - ١٧٩٤)

يعود إلى لافوازييه الفضل الكبير في تنظيم عدد كبير من الحقائق المادية التي تجتمعت حتى ذلك الوقت في مادة الكيمياء . وقد وضع (بالاشتراك مع ثلاثة كيميائيين فرنسيين) تسمية كيميائية معقولة وأورد تصنيفاً دقيقاً لكافة المواد المعروفة في حينه (عناصر ومركبات كيميائية) .

وقد بين أ. اينشتاين عام ١٩٠٥ أنه توجد علاقة بين كتلة الجسم (m) وطاقته (E) يعبر عنها بالمعادلة التالية :

$$E = mc^2$$

حيث c سرعة الضوء في الفراغ ($2,997925 \times 10^8$ م \times ثا^{-١}) أو تقريباً ٣٠٠٠٠٠ كم/ثا) . وتسرى معادلة اينشتاين هذه سواء على الأجسام الكبيرة أو على دقائق العالم الميكروني (كالإلكترونات والبروتونات) . ويرافق التفاعلات الكيميائية دوماً انتشار أو امتصاص الطاقة (انظر البند ٥٤) . ولهذا لا بد عند حساب كتلة المواد أن نأخذ بعين الاعتبار الزيادة أو النقصان الذي يطرأ على الكتلة والناجم عن امتصاص أو انتشار الطاقة أثناء التفاعل المعني . إلا أنه بالنظر إلى القيمة الضخمة لـ c^2 فإن الطاقات الممتصة أو المنتشرة أثناء التفاعلات الكيميائية توافق كتلا صغيرة جداً من المتعذر قياسها . وعليه يمكن أثناء التفاعلات الكيميائية إهمال تلك الكتلة التي تظهر أو تضيع مع الطاقة .

عندما يتكون من الهيدروجين والكلور مول واحد من كلوريد الهيدروجين (36.461 جم) تنطلق طاقة تعادل كتلة مقدارها ١٠^{-١٠} جم تقريباً .

٥- المضمون الأساسي لعلم الذرات والجزيئات : كان لومونوسوف أول من عرض وشرح أسس علم الذرات والجزيئات . ففي عام ١٧٤١ صاغ في أحد كتبه الأولى : « مبادئ الكيمياء الرياضية » أهم القوانين لنظريته الجسيمية في بناء المادة .

تنص مفاهيم لومونوسوف على أن كافة المواد تتألف من دقائق صغيرة لا تدرك بالحواس ولا يمكن تجزئها فيزيائياً وهي قادرة على الارتباط والتفكك فيما بينها . وتتوقف خواص المواد على خواص هذه الدقائق . وقد ميز لومونوسوف بين نوعين من هذه الدقائق : الأولى صغرى وحماها بالعناصر وهي الذرات حسب المفهوم الحديث هذه الكلمة والثانية كبرى وحماها بالجسيمات وهي ما ندعوه اليوم بالجزيئات .

يطابق تركيب كل جسم تركيب المادة كلها . والمواد الثابتة كيميائياً تختلف في تركيب جسيماتها . وتكون الجسيمات متجانسة عندما تتألف من أعداد متساوية من العناصر الواحدة المرتبطة بصورة متماثلة . وتكون غير متجانسة عندما تختلف عناصرها وترتبط بصورة مختلفة أو بأعداد مختلفة .

ينصح من التعريف السابق أن سبب الاختلاف بين المواد - حسب رأي لومونوسوف - لا يعود إلى الثباين في تركيب الجسيمات فحسب . بل إلى اختلاف توضع العناصر في الجسم أيضاً .

ولقد أكد لومونوسوف على أن الجسيمات تتحرك حسب قوانين الميكانيكا . فبدون الحركة لا تستطيع هذه الجسيمات أن تصادم فيما بينها أو تؤثر بشكل أو بآخر على بعضها أو تتغير من حالة إلى أخرى . ولما كانت جميع التحولات التي تطرأ على المواد تعود إلى حركة هذه الجسيمات . لذا يجب دراسة التحولات الكيميائية ليس فقط بالطرق الكيميائية بل وبالطرق الفيزيائية والرياضية أيضاً .

ولقد تعرضت أفكار لومونوسوف حول بناء المادة للتدقيق المتعدد الجوانب طيلة أكثر من مئتي عام . حيث ثبتت صحتها تماماً . والآن تبني جميع معارفنا حول بناء المادة وخواص المواد وطبيعة الظواهر الكيميائية والفيزيائية على أساس علم الذرات والجزيئات .

يقوم علم الذرات والجزيئات على مبدأ تقطع المادة : فكل مادة ليست مترابطة تماماً بل تتألف من جسيمات مستقلة دقيقة جداً . ويعزى الاختلاف بين المواد إلى اختلاف جسيماتها . فجسيمات المادة الواحدة متساوية فيما تختلف جسيمات المواد المتنوعة . وتوجد جسيمات المادة في حركة دائمة في جميع الشروط وتزداد هذه الحركة كلما ارتفعت درجة حرارة الجسم .

والجسيمات في أغلب المواد ما هي إلا الجزيئات . فالجزء أصغر جسيم في المادة يتمتع بخواصها الكيميائية . والجزيئات . بدورها . تتألف من ذرات والذرة أصغر جسيم في العنصر تتمتع بخواصها الكيميائية . وقد يدخل في تركيب الجزيء عدد

مختلف من الذرات . فجزئيات الغازات النبيلة أحادية الذرة وجزئيات مواد كاهيدروجين والنيروجين ثنائية الذرة وجزئيات الماء ثلاثية الذرة . الخ . أما جزئيات المواد الأكثر تعقيدا . كالبروتينات العليا والأحماض النووية . فتتألف من عدد كبير من الذرات بقدر بمئات الآلاف . وهنا تستطيع الذرات الاتحاد فيما بينها ليس فقط بنسب مختلفة بل وبأشكال مختلفة أيضا . وعليه عندما يكون عدد العناصر الكيميائية غير كبير نسبيا يصبح عدد المواد المختلفة كبيرا جدا .

كثيرا ما يتساءل الطلاب : لماذا لا يتمتع جزيء مادة ما بالخواص الفيزيائية لهذه المادة ؟ فلاعطاء إجابة واضحة على هذا السؤال نستعرض بعض الخواص الفيزيائية للمواد كدرجة الانصهار ودرجة الغليان والسعة الحرارية والمئات الميكانيكية والقساوة والكثافة والموصلية (الناقلية) الكهربائية . يتعين بعض هذه الخواص كدرجتي الانصهار والغليان والمئات الميكانيكية والقساوة بثبات الرابطة بين الجزئيات في مادة ما توجد في حالة تجمعية معينة . ولهذا فإن تطبيق هذه المفاهيم على جزيء مستقل ليس له أى معنى . والكثافة خاصة يتمتع بها الجزيء المستقل كما يمكن حسابها . بيد أن كثافة الجزيء أكبر دوما من كثافة المادة (حتى في الحالة الصلبة) وذلك لأنه يوجد دائما في أية مادة فراغ حر بين الجزئيات . وهناك خاصتان كالموصلية الكهربائية والسعة الحرارية لا تعينان بخواص الجزئيات وإنما تعينان بنية المادة ككل . وللتأكد من ذلك . يكفي أن نتذكر أن هذه الخواص تتغير كثيرا عندما تتغير الحالة التجمعية للمادة بينما لا تتعرض الجزئيات عندئذ لتغيرات ملموسة . إذن تسرى على الجزيء المستقل مفاهيم بعض الخواص الفيزيائية ولا تسرى عليه مفاهيم البعض الآخر . إلا أن قيم هذه الخواص ذاتها تختلف في الجزيء عما هي عليه في المادة ككل .

ليس من الضروري دائما أن تكون الجزئيات هي الجسيمات المكونة للمادة فالكثير من المواد الموجودة في الحالتين الصلبة أو السائلة . كأغلب الأملاح مثلا . لا تملك بنية جزيئية بل تملك بنية أيونية . وهناك بعض المواد التي تتمتع ببناء ذرى . وستعرض بالتفصيل بناء الأجسام الصلبة والسوائل في الباب الخامس . ونكتفي هنا بالإشارة إلى أن الجزئيات ليست هي الحاملة للخواص الكيميائية في المواد ذات البناء الذرى أو الأيونى بل إن ما يعين هذه الخواص هو المجموعات المولتلفة من الأيونات أو الذرات التي تتكون منها المادة المعبئة .

٦ - المادة البسيطة والعنصر الكيميائي : كان ديمتري مندلييف من أوائل الكيميائيين الذين أشاروا إلى ضرورة التمييز بين المادة البسيطة والعنصر الكيميائي . والحقيقة أن كل مادة بسيطة تتصف بخواص فيزيائية وكيميائية معينة . وعندما تدخل مادة بسيطة ما في تفاعل كيميائي وتكون مادة جديدة فإنها تفقد عندئذ معظم خواصها . فالحديد مثلا يفقد عند اتحاده بالكبريت بريقه المعدنى وقابليته للطرق وخواصه المغنطيسية وغيرها . إذن ، فكبريتيد الحديد لا يحوى ذلك الحديد الذى نعرفه كإداة بسيطة . ولكن ، طالما أنه يمكن الحصول مجددا على فلز الحديد من كبريتيد الحديد بواسطة تفاعلات كيميائية . لذا يقول الكيميائيون بأن كبريتيد الحديد يحوى عنصر الحديد قاصدين بذلك تلك المادة التي يتألف منها الحديد . والكبريت . على غرار الحديد . لا يوجد في كبريتيد الحديد بشكل مادة صفراء هشة تقبل الاحتراق بل يوجد بشكل عنصر الكبريت . وكذلك فإن الهيدروجين والأكسجين المكونين للماء لا يوجدان فيه بشكل غازين لها خواصهما المميزة بل بشكل عنصرى للهيدروجين والأكسجين . وتكون هذه العناصر مواد بسيطة عندما توجد في حالة حرة أى عندما لا ترتبط كيميائيا بأى عنصر آخر .

يمكن تعريف العنصر الكيميائي بأنه نوع من الذرات يتميز بمجموعة خواص معينة . وتتكون المواد البسيطة نتيجة اتحاد ذرات من نفس العنصر . بينما يؤدي اتحاد ذرات من عناصر مختلفة إلى الحصول على مادة معقدة أو مخلوط من مواد بسيطة .

هذا ويصبح الاختلاف بين المادة البسيطة والعنصر أكثر وضوحا عندما تكون لدينا عدة مواد بسيطة مؤلفة من عنصر واحد .

لنأخذ كمثال على ذلك قطعة من الفوسفور . فالفوسفور مادة بيضاء نصف شفافة تنصهر عند الدرجة 44.2°C . وهو سام جدا . يتوهج في الظلام ويشعل تلقائيا في الهواء . وهو مادة بسيطة لا يمكن تفكيكها إلى مواد أخرى . ولكن . إذا سخن الفوسفور بمعزل عن الهواء تغيرت خواصه بشدة خلال فترة قصيرة : إذ يصبح لونه أحمر بنفسجياً وينقطع توهجه في الظلام ويفقد سميته ولن يشعل في الهواء .

بتضمن البند ٣٥ تعريف مفهوم « العنصر الكيميائي » الذى يعتمد على نظرية بناء الذرات .

أضيف إلى ذلك أن هذه الخواص الجديدة لن تزول بعد التوقف عن تسخينه . إذن .
 فالحادثة هنا هي . بلا شك . تحول مادة إلى أخرى . ولكنه تحول من نوع خاص :
 فالمادة الأولية لم تتفكك ولم يتحد بها أي شيء آخر . وهذا ما يجبرنا على الاعتراف
 بأن هاتين المادتين - الأولى والمتكونة بعد التسخين - ليستا إلا شكلين مختلفين لتواجد
 عنصر الفوسفور نفسه في حالة حرة . ويسمى الشكل الأول بالفوسفور الأبيض بينما
 يسمى الشكل الثاني بالفوسفور الأحمر .

وكبرهان على أن الفوسفور الأبيض والفوسفور الأحمر هما شكلان مختلفان لعنصر
 واحد ويتألفان من ذرات واحدة . نذكر سلوكها تجاه الأكسجين : إذ عندما
 يسخن الفوسفور الأبيض أو الفوسفور الأحمر في جو من الأكسجين فإنها يتحدان
 معه مكونين مادة واحدة هي أنهدريد الفوسفوريك (بلا ماء حمض الفوسفور) .
 فعنصر الفوسفور إذن . يمكن أن يوجد في حالة حرة على شكل مادتين بسيطتين
 مختلفتين . وهناك العديد من العناصر الأخرى يوجد . على غرار الفوسفور . في الحالة
 الحرة على شكل مواد بسيطة مختلفة .

تسمى ظاهرة وجود العنصر الكيميائي على شكل عدة مواد بسيطة بالتآصل
 (allotropy) . كما تدعى مختلف المواد البسيطة المتكونة من عنصر واحد بأشكاله
 المتآصلة . وتعود ظاهرة التآصل في بعض الحالات إلى أن جزيئات الأشكال المتآصلة
 المختلفة تتألف من عدد مختلف من الذرات . بينما تعزى في الحالات الأخرى إلى كون
 بلورات الجزيئات ذات بناء مختلف . وهكذا يتألف الفوسفور الأبيض من الجزيئات
 P_4 . بينما تكون بلورات الفوسفور الأحمر ذات بنية بوليمرية تختلف تماما عن بنية
 بلورات الفوسفور الأبيض (راجع البند ١٤٥) .

لا توجد العناصر على الكرة الأرضية بكميات متساوية . وتختص الجيوكيمياء
 بدراسة موضوع انتشار العناصر في القشرة الأرضية . ويعود . إلى حد كبير . الفضل
 في ظهور الجيوكيمياء إلى أعمال العالمين السوفيتيين ف . فرنادسكي و أ . فيرسمان .

• فلاديمير فرنادسكي (١٨٦٣ - ١٩٤٥) أكاديمي وحائز على جائزة الدولة وهو أحد العلماء البارزين في
 علم المعادن ومؤسس الجيوكيمياء وفرعها - الجيوكيمياء الحيوية - الذي يدرس دور العضويات الحيوانية
 والنباتية في العمليات الجيوكيميائية . وقد كرس سنين عديدة من حياته العلمية لتفسير عمليات تشكل المعادن
 ودراسة تركيب القشرة الأرضية ولقد شكلت أعماله في مجال المعادن المشعة وخامات الفلزات النادرة الأساس

يعتبر الأكسجين أكثر العناصر انتشارا في القشرة الأرضية . يليه السيليكون
 (٢٧٪) ثم الألومنيوم والحديد والكالسيوم والصوديوم والبوتاسيوم والمغزيروم
 والهيدروجين . وتشكل هذه العناصر التسعة أكثر من ٩٨٪ من كتلة القشرة الأرضية
 وتتوزع النسبة الباقية (٢٪) على جميع العناصر الأخرى التي تتضمن عناصر واسعة
 الانتشار في الاقتصاد الوطني كالنحاس والزنك والرصاص والنيكل والكبريت
 والفوسفور وغيرها .

وللتعبير عن انتشار العناصر في القشرة الأرضية أدخل فيرسمان مفهوم النسب
 المثوية الذرية أي النسبة المثوية لذرات العناصر الموجودة في القشرة الأرضية . هذا
 وتختلف النسب المثوية الذرية لعنصر ما عن النسب المثوية المقدرة حسب الكتلة .
 فالهيدروجين مثلا يحتل المركز الثالث في القشرة الأرضية من حيث عدد ذراته
 (١٧٪) بينما يحتل المركز التاسع (١٪) من حيث الكتلة .

٧ - قانون ثبات التركيب . قانون النسب المضاعفة : لم تكن أفكار لومونوسوف
 الجريئة حول بناء المادة مفهومة من قبل معاصريه . كما أن التحقق تجريبيا من هذه
 الأفكار لم يكن ممكنا في ذلك الحين . ولهذا تعذر تطوير علم الذرات والجزيئات في
 النصف الثاني من القرن الثامن عشر . وكانت الصياغة النهائية لهذا العلم تصطدم في
 ذلك الحين بنقص كبير في معرفة القوانين التي تعين النسب بين كميات المواد الداخلة
 في التفاعلات الكيميائية والمتكونة فيها . ولم تكتشف هذه القوانين إلا في نهاية القرن
 الثامن عشر وبداية القرن التاسع عشر

وكان من نتيجة اكتشاف قانون حفظ الكتلة أن توطدت في الكيمياء منذ نهاية
 القرن الثامن عشر طرائق البحث الكمية . حيث تمت دراسة التركيب الكمي للعديد
 من المواد . وقد رافق ذلك اكتشاف قانون ثبات التركيب :

إن النسب بين كتل العناصر الداخلة في تركيب مركب ما ثابتة ولا تتعلق بطريقة
 الحصول على هذا المركب .

العلمي لطور صناعة الفلزات النادرة في الاتحاد السوفيتي .
 الكستلر فيرسمان (١٨٨٣ - ١٩٤٥) أكاديمي وحائز على جائزة لينين وهو تلميذ فرنادسكي ومؤلف العديد
 من الأعمال الضخمة في الجيوكيمياء . وقد قام بجهود ضخمة في التنقيب عن الثروة المعدنية في الاتحاد السوفيتي
 ووضع دراسة قيمة لهذه الثروة كما اكتشف العديد من مكامن الخامات اللينة .

ويامكان عناصر كثيرة أن تتحد مع بعضها مكونة مواد مختلفة تتميز كل منها بنسبة معينة بين كتل هذه العناصر. فالكربون مثلا يكوّن مركبين مع الأكسجين: أحدهما، وهو أكسيد الكربون، يحوي ٤٢,٨٨٪ (كتلة) من الكربون و ٥٧,١٢٪ (كتلة) من الأكسجين، وثانيها، وهو ثاني أكسيد الكربون، يحوي ٢٧,٢٩٪ (كتلة) من الكربون و ٧٢,٧١٪ (كتلة) من الأكسجين. ولقد وضع دالتون في عام ١٨٠٣، بعد دراسته لمركبات كهذه، قانون النسب المضاعفة:

إذا شكّل عنصران، باتحادهما مع بعضها، عدة مركبات كيميائية، فإن كتل أحد العنصرين التي تتحد مع كتلة ثابتة من العنصر الآخر في هذه المركبات تكوّن فيها بينها أعدادا بسيطة صحيحة.

ولقد كان دالتون من المؤيدين للنظرية الذرية في بناء المادة. فجاء اكتشافه لقانون النسب المضاعفة كبرهان على صحة هذه النظرية. ويؤكد هذا القانون بصورة غير مباشرة على أن العناصر تدخل في تركيب المركبات بنسب معينة فقط. فلنحسب مثلا كتلة الأكسجين التي تتحد مع كمية متساوية من الكربون عند تشكل كل من أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون. ولهذا الغرض نقسم القيم المعبرة عن كمية الأكسجين في هذا الأكسيد وذلك، فنحصل على أن كمية الأكسجين اللازمة للاتحاد مع وحدة كتلة الكربون في ثاني أكسيد الكربون أكبر بمرتين منها في حالة أكسيد الكربون.

المركب	النسبة الثابتة (كتلة)	
	الكربون	الأكسجين
أكسيد الكربون	٤٢,٨٨	٥٧,١٢
ثاني أكسيد الكربون	٢٧,٢٩	٧٢,٧١

• سترمز من الآن فصاعدا إلى النسبة الثابتة بين الكتل بالرمز % (كتلة) وإلى النسبة الثابتة بين الحجم بالرمز % (حجم).

• جون دالتون (١٧٦٦ - ١٨٤٤) عالم إنكليزي اشتهل في مجالات الفيزياء والكيمياء وعلم الأحوال الجوية. وقد اكتشف قانون الصغوط الجزئية للغازات بعد دراسة خواصها. ويرجع له الفضل الكبير في تطوير النظرية الذرية.

إن قدرة العناصر على الاتحاد بنسب معينة تدل على البناء المتقطع للمادة. وكان من نتيجة تطوير دالتون للنظرية الذرية أن أدخل مفهوما قريبا من المفهوم الحديث للذرات والكتل الذرية النسبية للعناصر. فقد اتخذ كتلة ذرة الهيدروجين، باعتباره أخف العناصر، كوحدة للكتلة الذرية. ولأول مرة في تاريخ الكيمياء وضع دالتون جدولاً للكتل الذرية تضمن ١٤ عنصراً.

يتيح قانونا ثبات التركيب والنسب المضاعفة من علم الذرات والجزيئات. وتتألف المواد ذات البنية الجزيئية من جزيئات متساوية. فز الطبيعي إذن أن يكون تركيب هذه المواد ثابتاً. وعندما تتكون عدة مركبات من عنصرين فإن ذرات هذين العنصرين تتحد مع بعضها البعض مكونة جزيئات ذات تركيب مختلف ومحدد. فمثلاً، يتألف جزيء أكسيد الكربون من ذرة كربون واحدة وذرة أكسجين واحدة بينما تدخل في تركيب جزيء ثاني أكسيد الكربون ذرة واحدة من الكربون وذرتان من الأكسجين. ومن الواضح هنا أن كتلة الأكسجين للتحدة مع كتلة واحدة من الكربون أكبر بمرتين في المركب الثاني منها في المركب الأول.

وخلافاً لقانون حفظ الكتلة الذي تأكدت صحته تماماً في اكتشافات لاحقة، فقد تبين أن قانوني ثبات التركيب والنسب المضاعفة ليسا عامين. إذ اتضح بعد اكتشاف النظائر (البند ٣٥) أن النسبة بين كتل العناصر الداخلة في تركيب مادة ما لا تكون ثابتة إلا في حالة ثبات التركيب النظائري لهذه العناصر. فعندما يتغير التركيب النظائري للعنصر يتغير التركيب الكتلوي للمركب أيضاً. فإلى الثقليل مثلاً (البند ٧٢) يحوي حوالي ٢٠٪ (كتلة) من الهيدروجين بينما يحوي الماء العادي ١١٪ منه فقط.

وفي مطلع القرن العشرين اكتشف ن. كورناكوف (انظر بند ١٩٥)، لدى دراسته لسبائك الفلزات، المركبات ذات التركيب المتغير، فقد ظهر في هذه المركبات أنه قد تختلف كتلة العنصر المتحد مع وحدة كتلة عنصر آخر. وهكذا يبدو في المركب الذي يكونه البزموت مع الثاليوم حيث تتراوح كتلة البزموت المتحد مع وحدة كتلة الثاليوم من ١,٢٤ إلى ١,٨٢ وحدة.

وفي الثلاثينات من القرن العشرين اتضح أن المركبات ذات التركيب المتغير لا تصادف بين مركبات الفلزات مع بعضها البعض فحسب بل توجد ضمن الأجسام الصلبة الأخرى أيضاً كالأكاسيد ومركبات الفلزات مع الكبريت والنتروجين والكربون والهيدروجين.

ولقد وضعت بالنسبة إلى المركبات ذات التركيب المتغير حدود يمكن أن يتغير فيها تركيب هذه المركبات . ففي ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 مثلا يمكن أن تتحد مع وحدة كتلة التيتانيوم من ٠.٦٥ إلى ٠.٦٧ وحدة من كتلة الأكسجين الأمر الذي يوافق الصيغة التالية $TiO_{1.9} - 2.0$. وطبيعي أن صيغا من هذا النوع لا تدل على تركيب الجزئي (إن بنية المركبات ذات التركيب المتغير ذرية وليست جزيئية) وإنما تعكس حدود تركيب المادة فقط .

تختلف من مركب إلى آخر الحدود التي يحتمل أن يتغير عندها التركيب وهي علاوة على ذلك . تتغير بتغير درجة الحرارة .

لا يصلح قانون النسب المضاعفة عندما يشكل عنصران باتحادهما مع بعضها عدة مركبات ذات تركيب متغير . فالتيتانيوم مثلا يكوّن مع الأكسجين عدة أكاسيد ذات تركيب متغير أهمها $TiO_{1.46} - 1.56$ و $TiO_{1.9} - 2.0$ ومن الواضح أن قانون النسب المضاعفة لا يصلح في هذه الحالة والحالات المشابهة لها .

لا يصلح قانون النسب المضاعفة في حالة المواد التي تتألف جزيئاتها من عدد كبير من الذرات . فهناك مثلا هيدروكربونات صيغتها $C_{20}H_{42}$ و $C_{21}H_{44}$. تكون فيها . وفي المركبات المشابهة لها . أعداد وحدات كتلة الهيدروجين المنسوبة إلى وحدة كتلة الكربون عبارة عن أعداد صحيحة ولكن لا يمكن اعتبارها أعدادا بسيطة .

٨ - قانون النسب الحجمية . قانون أفوجادرو : كان العالم الفرنسي جاي - لوساك Gay - Lussac . واضع القانون المعروف حول التمدد الحراري للغازات . أول من أجرى دراسات كمية للتفاعلات بين الغازات . فقد قام بقياس حجوم الغازات المتفاعلة والناجمة من التفاعل وتوصل في نهاية الأمر إلى تعميم يعرف باسم قانون النسب الحجمية البسيطة أو قانون جاي - لوساك « الكيمياء » :

تنسب حجوم الغازات المتفاعلة إلى بعضها البعض بنسب عددية بسيطة . كما تنسب حجوم هذه الغازات إلى حجوم الغازات الناتجة من التفاعل بنسب عددية بسيطة أيضا .

فمثلا . عندما يتفاعل حجان من الهيدروجين مع حجم واحد من الأكسجين يتكون حجان من بخار الماء .

ومن الطبيعي أن تقاس الحجم في هذه الحالة تحت ضغط واحد وعند درجة حرارة واحدة .

وفي عام ١٨١١ فسّر الفيزيائي الإيطالي أفوجادرو النسب البسيطة الكائنة بين حجوم الغازات . والتي تلاحظ أثناء التفاعلات الكيميائية وذلك بوضعه القانون التالي :

تحوى الحجم المتساوية من غازات مختلفة . والمأخوذة في شروط واحدة من الضغط ودرجة الحرارة . أعدادا متساوية من الجزيئات .

وقد أدخل هذا القانون (قانون أفوجادرو) إلى العلم مفهوما عن الجزيئات كأصغر جسيمات في المادة وأبقى مفهوم الذرات كأصغر جسيمات في العنصر على حاله . ولقد أكد أفوجادرو بنوع خاص على أن جزيئات المواد البسيطة ليست بالضرورة متماثلة مع الذرات . بل إنها . على العكس من ذلك . تتألف عادة من عدة ذرات للعنصر المعنى .

ساعد قانون أفوجادرو على التوصل إلى نتائج تتعلق بعدد الذرات في جزيئات الغازات . ونخص بالذكر هنا أنه تم اعتمادا على هذا القانون الافتراض بأن جزيئات غازات كالهيدروجين والكلور والأكسجين والنيتروجين تتألف من ذرتين . مما ساعد على تفسير ما وضعه جاي - لوساك من نسب بين حجوم الغازات .

هذا وقد لعب قانون أفوجادرو دورا كبيرا في تعيين الكتل الذرية للعناصر والكتل الجزيئية للمواد المعقدة (راجع البند ١٠) .

٩ - الكتل الذرية والجزيئية . المول (الجزئي الجرامي) : تعتمد على قانون أفوجادرو أهم طريقة في تعيين الكتل الذرية للمواد الغازية . ولكن قبل أن نتعرض لهذه الطريقة . لا بد من الحديث عن الوحدات التي يعبر بها عن الكتل الجزيئية والذرية .

كانت الوحدة المقبولة أولا . في حساب الكتل الذرية . هي كتلة ذرة الهيدروجين باعتباره أخف العناصر جميعا وقد تم حساب كتل فوات العناصر الأخرى بالاستناد إليها . ولكن . بما أن الكتل الذرية لمعظم العناصر تنبع انطلاقا من مركباتها الأكسجينية . لذا فقد جرت الحسابات فعليا بالنسبة إلى الكتلة الذرية للأكسجين التي اعتبرت مساوية ١٦ . كما اعتبرت النسبة بين الكتلتين الذريتين للأكسجين والهيدروجين مساوية ١٦ : ١ . وفيما بعد بينت الحسابات الأكثر دقة أن هذه النسبة تساوي ١٥.٨٧٤ : ١ أو ١٦ : ١.٠٠٧٩ . فلو تغيرت الكتلة

الذرية للأكسجين لأدى ذلك إلى إجراء تصحيح على الكتل الذرية لمعظم العناصر. وهذا تم الاتفاق على أن تنسب الكتل الذرية للأكسجين مساوية ١٦ واعتبار الكتلة الذرية للهيدروجين مساوية ١.٠٠٧٩.

إذن . اتخذت وحدة الكتلة الذرية مساوية $\frac{1}{16}$ من كتلة ذرة الأكسجين وأطلق عليها اسم وحدة الأكسجين . ولكن ثبت فيما بعد أن الأكسجين الطبيعي ما هو إلا مزيج من النظائر (راجع البند ٣٥) . وعليه تغير وحدة الأكسجين عن القيمة المتوسطة لكتلة ذرات النظائر الطبيعية للأكسجين . ولم تعد هذه الوحدة صالحة في الفيزياء الذرية لذا اتفق في هذا الفرع من العلم اعتبار وحدة الكتلة الذرية مساوية $\frac{1}{12}$ من كتلة ذرة الأكسجين ^{16}O . وهكذا ظهر سلمان لقياس الكتل الذرية هما السلم الكيميائي والسلم الفيزيائي مما أدى إلى خلط معوقات كثيرة في هذا المجال .

وفي عام ١٩٦١ اتفق على سلم موحد للكتل الذرية النسبية . واتخذت الوحدة الذرية للكتلة (يرمز إليها اختصاراً بـ و . ذ . ك) في هذا السلم مساوية $\frac{1}{12}$ من كتلة ذرة نظير الكربون ^{12}C . وبناء على هذا السلم ، تساوى الكتلة الذرية النسبية لكل من الأكسجين والهيدروجين على التوالي ١٥.٩٩٩٤ و ١.٠٠٧٩ و . ذ . ك .

إذن تعرف في الوقت الحاضر الكتلة الذرية النسبية (أو الكتلة الذرية اختصاراً) للعنصر بأنها كتلة ذرة العنصر معبراً عنها بالوحدات الذرية للكتلة .

تساوى كتلة جزيء مادة ما مجموع كتل الذرات المكونة لهذا الجزيء . وعليه تساوى الكتلة الجزيئية لمجموع الكتل الذرية الموافقة . فمثلاً ، تساوى الكتلة الجزيئية لجزيء الهيدروجين المؤلف من ذرتين $2 \cdot 1.0158$ و . ذ . ك . كما أن الكتلة الجزيئية للماء الذي يتألف جزيئه من ذرتي هيدروجين وذرة أكسجين تساوى : $15.9994 + 1.0079 \times 2 = 18.0152$ و . ذ . ك . الخ . إذن . فالكتلة الجزيئية النسبية (أو اختصاراً الكتلة الجزيئية) لمادة بسيطة أو معقدة هي كتلة جزيئها معبراً عنه بوحدات كتلة ذرية .

وتجدر الإشارة إلى أنه حتى وقت قريب كان يستعمل التعبيران «الوزن الذري» و «الوزن الجزيئي» بدلا من التعبيرين «الكتلة الذرية» و «الكتلة الجزيئية» .

تستخدم في الكيمياء ، بالإضافة إلى وحدات الكتلة والحجم ، وحدة أخرى تعبر عن كمية المادة وتسمى بالجزيء الجرامى أو المول .

فالجزيء الجرامى (أو المول) هو كمية المادة التي تحوى جزيئات أو ذرات أو أيونات أو الكاتيونات أو غيرها من الوحدات البنوية بمقدار ما توجد ذرات في ١٢ جم من نظير الهيدروجين ^{12}C .

ولدى استخدام مفهوم «المول» لا بد في كل حالة من الإشارة بدقة إلى نوع الوحدات البنوية المعتمدة . فينبغى مثلا التمييز بين مول من الذرات H . ومول من الجزيئات H_2 ، ومول من الأيونات H^+ .

ويعرف في الوقت الحاضر بدقة كبيرة عدد الوحدات البنوية الموجودة في مول واحد من المادة (عدد أفوجادرو) . ويؤخذ هذا العدد في الحسابات العملية مساويا 6.02×10^{23} .

تسمى كتلة مول واحد من مادة ما بالكتلة الجزيئية الجرامية . ويعبر عنها عادة بـ جم/مول . ولما كان الجزيء الجرامى الواحد من أية مادة يحوى عدداً متساويا من الوحدات البنوية لذا تتناسب الكتلة الجزيئية الجرامية للمادة (M جم/مول) مع كتلة الوحدة البنوية الموافقة أى مع الكتلة الجزيئية (أو الذرية) النسبية للمادة المعنية (M_{rel} و . ذ . ك) :

$$M = KM_{rel}$$

حيث K معامل التناسب وهو واحد بالنسبة لجميع المواد .

نرى بسهولة أن $K = 1$. والحقيقة أن $M_{rel} = 12$ و . ذ . ك في حالة نظير الكربون ^{12}C بينا تساوى الكتلة الجزيئية الجرامية (وفق تعريف مفهوم «الجزيء الجرامى») ١٢ جم/مول . إذن تتطابق القيمتان العدديتان لكل من M (جم/مول) و M_{rel} (و . ذ . ك) . وهذا يعنى أن $K = 1$. ويتتج من هنا أن الكتلة الجزيئية الجرامية للمادة معبراً عنها بالجرامات والكتلة الجزيئية (الذرية) النسبية لها معبراً عنها بالوحدة الذرية متساويتان في القيمة العددية . وهكذا تساوى الكتلة الجزيئية الجرامية للهيدروجين الذرى ١.٠٠٧٩ جم/مول بينا تساوى هذه الكتلة في حالتى الهيدروجين الجزيئى والأكسجين الجزيئى بالترتيب : ٢.٠١٥٨ جم/مول و ٣١.٩٩٨٨ جم/مول .

ينص قانون أفوجادرو على أن أعدادا متساوية من جزيئات أى غاز تشغل نفس الحجم في شروط واحدة . ومن ناحية أخرى ، فإن الجزيء الجرامى لأية مادة يحوى عدداً واحداً من الجسيمات . ومن هنا ينتج أن الجزيء الجرامى لأية مادة يشغل في الحالة الغازية نفس الحجم عند شروط معينة من الضغط ودرجة الحرارة .

ومن السهل حساب الحجم الذي يشغله جزيء واحد من الغاز في الشروط العادية أى تحت الضغط الجوى العادى (١٠١,٣٢٥ كيلوباسكال أو ٧٦٠ ملم زئبق) ودرجة الحرارة صفر مئوية . فقد ثبت تجريبيا أن كتلة لتر واحد من الأكسجين تساوى في هذه الشروط ١,٤٣ جم . وعليه يبلغ الحجم الذى يشغله مول واحد من الأكسجين (٣٢ جم) في الشروط نفسها ٣٢ : ١,٤٣ = ٢٢,٤ لترا . هذا ونحصل على القيمة نفسها عنه حساب حجم جزيء جرامى واحد من الهيدروجين وثنائى أكسيد الكربون وغيرها .

يشغل الجزيء الجرامى من أى غاز في الشروط العادية حجما قدره ٢٢,٤ ل . ويسمى هذا الحجم بحجم الجزيء الجرامى أو الحجم المولى للغاز في الشروط العادية .

١٠ - تعيين الكتل الجزيئية للمواد الغازية : لتعيين الكتلة الجزيئية النسبية للمادة (مقدره بـ و . ذ . ك) نحسب عادة القيمة المساوية لها عدديا والخاصة بالكتلة المولية (بالجرامات) . وعندما تكون المادة في حالة غازية يمكن إيجاد كتلتها المولية بالاعتماد على قانون أفوجادرو .

وبناء على قانون أفوجادرو . فإن الحجم المساوية من غازات مختلفة والمأخوذة في نفس الشروط من الضغط ودرجة الحرارة تحوى عددا متساويا من الجزيئات . وينتج من هنا أن النسبة بين كتلتى حجمين متساويين من غازين مختلفين تساوى النسبة بين كتلتيهما الجزيئيتين أو الكتلتين الموليتين المساويتين عدديا لهما :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

حيث m_1 و m_2 كتلة حجم كل من الغاز الأول والثانى . و M_1 و M_2 الكتلتان الموليتان للغازين الأول والثانى .

وتسمى نسبة كتلة حجم من غاز معين إلى كتلة الحجم نفسه من غاز آخر عند

يساوى الحجم المولى للغاز المثالى في الشروط العادية (٢٢,٤١٣٨ ± ٠,٠٠٧٠) ل . ويختلف الحجم المولى من غاز حقيقى إلى آخر إلا أنه يتراوح بالقرب من القيمة ٢٢,٤١٣٨ ل ويكون الاختلاف في الرقم الرابع وما يليه . ولهذا ينبغي في حالة الغازات الحقيقية استخدام إما القيمة ٢٢,٤ ل أو (عندما يحتاج الأمر إلى دقة عالية) قيمة الحجم المولى للغاز المدروس .

نفس الشروط من الضغط ودرجة الحرارة بالكثافة النسبية للغاز الأول بدلالة الثانى . فمثلا . تساوى كتلة لتر واحد من ثنائى أكسيد الكربون ١,٩٨ جراما وتساوى كتلة لتر واحد من الهيدروجين في نفس الشروط ٠,٠٩ جراما ومن هنا ينتج أن كثافة ثنائى أكسيد الكربون بدلالة الهيدروجين تبلغ ١,٩٨ : ٠,٠٩ = ٢٢ .

لنرمز إلى الكثافة النسبية للغاز $\frac{m_1}{m_2}$ بـ D . عندئذ يكون :

$$D = \frac{M_1}{M_2}$$

$$M_1 = DM_2 \quad \text{أو}$$

فالكثافة المولية للغاز ما تساوى حاصل ضرب كثافته بالنسبة للغاز آخر في الكتلة المولية لهذا الأخير .

غالبا ما تعين كثافات الغازات المختلفة بالنسبة إلى الهيدروجين باعتباره أخف الغازات كافة . ولما كانت الكتلة المولية للهيدروجين تساوى ٢,٠١٥٨ جم/مول لذا تأخذ في هذه الحالة معادلة حساب الكتل المولية الشكل التالى :

$$M_1 = 2,0158D$$

وإذا ما اعتبرنا الكتلة المولية للهيدروجين مساوية ٢ . حصلنا على ما يلى :

$$M_1 = 2D$$

وباستخدام هذه المعادلة لحساب الكتلة المولية لثنائى أكسيد الكربون الذى تبلغ كثافته بالنسبة للهيدروجين . كما هو مبين أعلاه . نجد :

$$M_1 = 2 \times 22 = 44$$

نحسب الكتلة المولية للغاز أحيانا انطلاقا من كثافته بالنسبة للهواء . وبالرغم من أن الهواء مزيج من عدة غازات . إلا أنه يمكن التحدث عن الكتلة المولية الوسطية له والمعبئة من كثافته بالنسبة للهيدروجين . وتساوى الكتلة المولية للهواء المحسوبة بهذه الطريقة ٢٩ جم/مول . فإذا رمزنا بـ D_{air} إلى كثافة الغاز المدروس بالنسبة إلى الهواء . حصلنا على المعادلة التالية التى تسمح بحساب الكتل المولية :

$$M = 29D_{\text{air}}$$

يمكن حساب الكتلة المولية للمادة (وبالتالي كتلتها الجزيئية النسبية) بطريقة أخرى تعتمد على مفهوم الحجم المولى للمادة في الحالة الغازية. ولهذا الغرض يحسب الحجم الذى تشغله في الشروط العادية كتلة معينة من المادة في الحالة الغازية. ثم تحسب كتلة ٢٢.٤ لترا من هذه المادة في الشروط نفسها. وتعتبر القيمة الحاصلة عندئذ عن الكتلة المولية للمادة (مقدرة بالجرام/مول).

مثال: يشغل ٠.٧٩٢٤ جم من الكلور حجما قدره ٢٥٠ مليلترا عند الدرجة صفر مئوية وتحت الضغط ١٠١.٣٢٥ كيلو باسكال. احسب الكتلة الجزيئية النسبية للكلور.

نحسب كتلة الكلور الموجود في حجم قدره ٢٢.٤ ل (٢٢٤٠٠ سم^٣):

$$m = \frac{22400 \times 0.7924}{250} \approx 71g$$

إذن، تساوى الكتلة المولية للكلور ٧١ جم/مول. كما تساوى الكتلة الجزيئية النسبية له ٧١. و. ذ. ك.

غالباً ما تقاس حجوم الغازات في شروط تختلف عن الشروط العادية. فلإرجاع حجم الغاز إلى الشروط العادية يستعان بمعادلة تجمع قانونى بويل - ماريوط وجاى - لوساك:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

حيث V حجم الغاز تحت الضغط P وعند الدرجة T و V_0 حجم الغاز تحت الضغط العادى P_0 (١٠١.٣٢٥ كيلو باسكال أو ٧٦٠ ملم زئبق) والدرجة T_0 (273K)*.

ومن الممكن أيضا حساب الكتلة المولية للغازات بالاستعانة بمعادلة حالة الغاز المثالى المسماة بمعادلة كلايبيرون - مندلييف:

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

حيث P ضغط الغاز مقدرا بالباسكال، V حجم الغاز مقدرا بالأمتار المكعبة و m كتلة المادة بالجرامات و M الكتلة المولية للمادة مقدرة بالجرام/مول و T درجة

* القيمة الأكثر دقة هي 273.15K.

الحرارة المطلقة. K و R ثابت الغازات العام ويساوى ٨.٣١٤ جول/مول × درجة مطلقة.

وعندما يعبر عن حجم الغاز باللترات، تأخذ معادلة كلايبيرون - مندلييف الشكل التالى:

$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT$$

تصلح الطريقتان المذكورتان ليس فقط لحساب الكتل الجزيئية للغازات وإنما لجميع المواد التى تتحول بالتسخين (دون تفكك) إلى غازات. ولتحقيق ذلك تحول وزنة من المادة المدروسة إلى بخار. ثم يقاس حجم هذا البخار ودرجة حرارته وضغطه. وتجرى الحسابات فيما بعد كما في حالة تعيين الكتل الجزيئية للغازات.

إن الكتل الجزيئية المعينة بالطريقتين السابقتين ليست دقيقة تماما نظرا لأن قوانين الغازات المذكورة وكذلك معادلة كلايبيرون - مندلييف لا تصلح إلا في حالة الضغوط الصغيرة جدًا (راجع البند ١١). ولهذا تحسب الكتل الجزيئية بدقة أكثر استنادا إلى التحاليل الدقيقة للمادة (راجع البند ١٤).

١١ - الضغط الجزئى للغاز: غالبا ما نحتاج. عند تعيين الكتل الجزيئية للغازات إلى قياس حجم الغاز المجتمع فوق سطح الماء والمشبع عندئذ ببخار الماء. فلتعيين ضغط الغاز في هذه الحالة لابد من إجراء تصحيحات على الضغط الجزئى لبخار الماء.

تنتج الغازات مع بعضها في الشروط العادية بنسب مختلفة. عندئذ يتميز كل غاز يدخل في تركيب المزيج بضغط جزئى خاص به. وهو يساوى الضغط الذى يؤثر به هذا الغاز فيما لو شغل لوحده. عند الدرجة نفسها. كل الحجم الذى يشغله المزيج.

ينص قانون الضغوط الجزئية الذى وضعه دالتون على أن ضغط مزيج من الغازات لا تتفاعل كيميائيا مع بعضها يساوى مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة للمزيج.

لنفرض أننا جمعنا فوق الماء ٥٧٠ مليلترا من غاز عند الدرجة ٢٠° م وتحت

صغط قدره ١٠٤.١ كيلوباسكال . فالصغط المذكور هو مجموع قيمتين هما الصغط الجزئى للغاز ذاته وضغط بخار الماء المشبع . ولهذا الأخير قيمة معينة عند كل درجة حرارة . فهي تساوى مثلا ٢.٣٤ كيلوباسكال (راجع الجدول ١٠) عند الدرجة ٢٠ ° م . إذن . فالصغط الجزئى للغاز فى هذه الحالة يساوى ١٠٤.١ - ٢.٣٤ = ١٠١.٧٦ كيلوباسكال . وبعد إرجاع الحجم المقاس من الغاز إلى الشروط العادية . ينبغى أن توضع فى المعادلة قيمة الصغط الجزئى للغاز (١٠١.٧٦ كيلوباسكال) وليس قيمة الصغط الكلى للمزيج الغازى (١٠٤.١ كيلوباسكال) :

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{101.76 \times 570 \times 273}{101.325 (273 + 20)} = 533 \text{ ml}$$

وإذا لم يؤخذ بعين الاعتبار التصحيح التعلق بضغط أبخرة الماء ، حصلنا على الحجم التالى :

$$V_0 = \frac{104.1 \times 570 \times 273}{101.325 (273 + 20)} = 546 \text{ ml}$$

فالخطأ المرتكب عندئذ يبلغ ١٣ ملل أى حوالى ٢.٥٪ . وهو خطأ يمكن التغاضى عنه فى الحسابات التقريبية .

إن جميع القوانين المعروضة أعلاه - سواء كانت قانون دالتون أو قانون النسب الحجمية البسيطة أو قانون أفوجادرو - هى قوانين تقريبية . ولا تصلح إلا فى حالة الضغوط الصغيرة جدا حيث تكون المسافة المتوسطة بين الجزيئات أكبر بكثير من أبعاد الجزيئات ذاتها كما ينعدم عمليا التفاعل بين الجزيئات . وهى تنطبق تقريبا فى حالة الضغوط العادية غير الكبيرة . بينما يلاحظ فى حالة الضغوط الكبيرة شذوذ قوى عن هذه القوانين .

١٢ - المكافى . قانون المكافئات : ينتج من قانون ثبات التركيب أن العناصر تتحد مع بعضها بنسب كمية محددة تماما . ولهذا أدخل فى الكيمياء مفهوما المكافى والكتلة المكافئة .

ويعرف فى الوقت الحاضر مكافى العنصر بأنه كمية من هذا العنصر تتحد مع مول واحد من ذرات الهيدروجين أو تحل محل الكمية ذاتها من ذرات الهيدروجين فى التفاعلات الكيميائية . وهكذا يكون مكافى كل من الكلور والكبريت والنيتروجين

والكربون فى المركبات HCl و H₂S و NH₃ و CH₄ مساويا بالترتيب ١ مول . $\frac{1}{4}$ مول . $\frac{1}{4}$ مول . $\frac{1}{4}$ مول .

وتسمى كتلة مكافى واحد من العنصر بكتلته المكافئة . فى المثال السابق تكون الكتلة المكافئة لكل من الكلور والكبريت والنيتروجين والكربون مساوية بالترتيب ٣٤.٤٥ جم/مول ؛ ٣٢ : ٢ = ١٦ جم/مول ؛ ١٤ : ٣ = ٤.٦٧ جم/مول ؛ ١٢ : ٤ = ٣ جم/مول .

تحسب المكافئات والكتل المكافئة عادة إما من معطيات تحليل المركبات أو استنادا إلى نتائج إبدال عنصر بآخر ، وليس من الضرورى أن يحسب مكافى العنصر (أو كتلته المكافئة) من مركبه مع الهيدروجين . إذ يمكن حساب المكافى (أو الكتلة المكافئة) من تركيب مركب العنصر المعنى مع أى عنصر آخر ذى مكافى (كتلة مكافئة) معروف .

مثال : لدى اتحاد ١.٥ جرام من الصوديوم مع كمية فائضة من الكلور تشكل ٣.٨١ جراما من كلوريد الصوديوم . احسب الكتلة المكافئة للصوديوم (E_{Na}) ومكافئه إذا علمت أن الكتلة المكافئة للكلور تساوى ٣٥.٤٥ جم/مول .

ينتج من معطيات المسألة أن الـ ١.٥ جراما من الصوديوم يقابلها فى كلوريد الصوديوم ٣.٨١ - ١.٥٠ = ٢.٣١ جراما من الكلور . إذن :

E_{Na} جرام/مول من الصوديوم مكافئة لـ ٣٥.٤٥ جم/مول من الكلور
١.٥ جرام من الصوديوم مكافئة لـ ٢.٣١ جم من الكلور

$$E_{Na} = \frac{1.50 \times 35.45}{2.31} = 23.0 \text{ g/mol}$$

وتساوى الكتلة اللوية لذرات الصوديوم (تنطبق عدديا مع الكتلة الذرية النسبية للصوديوم) ٢٣ جم/مول . إذن ، فالكتلتان اللوية والمكافئة لذرات الصوديوم متطابقتان . ومن هنا ينتج أن مكافى الصوديوم يساوى ١ مول .

وهناك عناصر كثيرة تشكل عدة مركبات بتفاعلها مع بعضها بعضا . ومن هنا ينتج أن مكافى العنصر وكتلته المكافئة يمكن أن يأخذا قبا مختلفة تعتمد على المركب الذى يحسبان منه . ومع ذلك . فإن المكافئات المختلفة (أو الكتل المكافئة) للعنصر الواحد تتناسب فى جميع الحالات فيما بينها بنسب عددية بسيطة . فنرى مثلا أن الكتلتين المكافئتين للكربون المحسوبتين من تركيب ثانى أكسيد الكربون وأكسيد

الكربون وأكسيد الكربون تساويان بالترتيب ٣ جم/مول و ٦ جم/مول أى أن النسبة بينهما هي ١ : ٢ .

وإلى جانب مفهوم الكتلة المكافئة يسهل أحيانا استخدام مفهوم الحجم المكافئ ، أى الحجم الذى يشغله فى الشروط المعينة مكافئ واحد من المادة المدروسة . فمثلا يساوى الحجم المكافئ لكل من الهيدروجين والأكسجين فى الشروط العادية بالترتيب ١١,٢ لتر/مول و ٥,٦ لتر/مول .

يسرى مفهوم المكافئات والكتل المكافئة على المواد المعقدة أيضا . فكافئ مادة معقدة هو الكمية منها التى تتحد . دون باقى . مع مكافئ واحد من الهيدروجين . أو . بوجه عام . مع مكافئ واحد من أية مادة أخرى .

ولقد ساعد إدخال مفهوم « المكافئ » فى الكيمياء على صياغة قانون سمي بقانون المكافئات :

تتحد المواد مع بعضها بعضا بكميات تتناسب ومكافئاتها .

ولدى حل بعض المسائل يكون من الأسهل اعتماد صيغة أخرى لهذا القانون . تتناسب كتل (حجوم) المواد المتفاعلة فيما بينها مع كتلتها (حجومها) للمكافئة .

يسمى الفرع من الكيمياء الذى يدرس التركيب الكمي للمواد وكذلك العلاقات الكمية (الكتلية والحجمية) بين المواد المتفاعلة بعلم قياس الاتحاد العنصرى (stoichiometry) . وبناء على ذلك . فإن حسابات العلاقات الكمية بين العناصر فى المركبات أو بين المواد فى التفاعلات الكيميائية (راجع البند ١٦) تسمى بالحسابات القياسية . وتعتمد هذه الحسابات على قوانين حفظ الكتلة وثبات التركيب والنسب المضاعفة وكذلك قانون النسب الحجمية (جاى - لوساك) للغازات وقانون أفوجادرو . هذا وقد اتفق على اعتبار القوانين المذكورة القوانين الأساسية فى علم قياس الاتحاد العنصرى .

١٣ - تعيين الكتل الذرية . التكافؤ : يسمح قانون أفوجادرو بتعيين عدد الذرات الداخلة فى تركيب جزيئات الغازات البسيطة . فلقد دلت دراسة النسب الحجمية أثناء التفاعلات التى يشترك فيها الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين

سنت فى البند ١٦ حساب المكافئات والكتل المكافئة للمواد المعقدة كالأحماض والقواعد والأملاح .

والكلور أن جزيئات هذه الغازات ثنائية الذرة . وعليه يمكن إيجاد الكتلة الذرية النسبية لكل منها عن طريق تعيين الكتلة الجزيئية النسبية لأى عنصر منها ثم تقسيم هذه القيمة على اثنين . فقد وجد مثلا أن الكتلة الجزيئية للكلور تساوى ٧٠,٩٠ . ومن هنا تساوى الكتلة الذرية له ٧٠,٩٠ : ٢ = ٣٥,٤٥ .

اقترح العالم الإيطالى كانيزارو عام ١٨٥٨ طريقة أخرى لتعيين الكتل الذرية تم تطبيقها على نطاق أوسع . ووفقا لهذه الطريقة تعين أولا الكتلة الذرية لأكبر عدد ممكن من مركبات العنصر المدروس الغازية والسهلة التطاير . ثم يحسب . اعتمادا على نتائج التحليل . عدد الوحدات الذرية للكتلة المقابلة لهذا العنصر فى جزيء كل من المركبات المأخوذة . ويؤخذ أصغر عدد من الأعداد الناتجة كقيمة للكتلة المطلوبة .

وسنوضح هذه الطريقة فى المثال التالى : تدرج فى الجدول ١ الكتل الجزيئية لعدد من مركبات الكربون وكذلك النسبة المئوية له فى كل منها . كما يبين العمود الأخير من الجدول كتلة الكربون فى جزيء كل من هذه المركبات . ولقد حسبت هذه الكتلة انطلاقا من الكتلة الجزيئية لكل مركب والنسبة المئوية للكربون فيه .

الجدول ١

الكتل الجزيئية لبعض مركبات الكربون والنسبة

المئوية للكربون فى هذه المركبات

المركب	الكتلة الجزيئية مقدره بـ و . ذ . ك	النسبة المئوية للكربون . % (كتلة)	كتلة الكربون فى جزيء . واحد مقدره بـ و . ذ . ك
ثنائى أكسيد الكربون	٤٤	٢٧,٢٧	١٢
أكسيد الكربون	٢٨	٤٢,٨٦	١٢
الأسيتيلين	٢٦	٩٢,٣١	٢٤
البنزين	٧٨	٩٢,٣١	٧٢
الأثير ثنائى الأثيل	٧٤	٦٤,٨٦	٤٨
الأسيتون	٥٨	٦٢,٠٧	٣٦

يظهر من معطيات الجدول ١ أن أصغر كتلة للكربون موجودة فى جزيئات المركبات المدروسة تساوى ١٢ و . ذ . ك . ومن هنا يتضح أن الكتلة الذرية للكربون لا يمكن أن تكون أكبر من ١٢ و . ذ . ك (٢٤ أو ٣٦ و . ذ . ك مثلا) ، وإلا

لوجب أن نعتبر أن تركيب جزيئات ثنائي أكسيد الكربون وأكسيد الكربون يحوى جزءا اكسريا من ذرة الكربون . كما أنه ليس هناك أى مبرر لاعتبار أن الكتلة الذرية للكربون أقل من ١٢ و . ذ . ك . إذ لا تعرف جزيئات تحوى أقل من ١٢ و . ذ . ك من الكربون . وهذه الكتلة من الكربون هي التي تنتقل أثناء التفاعلات الكيميائية من جزيء إلى آخر دون أن تنقسم . كما أن جميع كتل الكربون الأخرى هي أعداد صحيحة ومضاعفة للعدد ١٢ . إذن فالكتلة الذرية للكربون هي ١٢ و . ذ . ك .

لقد اقتضت طريقة كانيزارو على تعيين الكتل الذرية لتلك العناصر التي تدخل في تركيب المركبات الغازية والطارئة . إلا أن معظم الفلزات لا تشكل مثل هذه المركبات . ولهذا اعتمدت لتعيين الكتل الذرية للفلزات طريقة أخرى تستند إلى العلاقة بين الكتلة الذرية للعنصر والسعة الحرارية النوعية للمادة البسيطة الموافقة وهي في الحالة الصلبة .

وفي عام ١٨١٩ وجد العالمان الفرنسيان دولونغ وبني لدى تعيينها للسعة الحرارية لفلزات مختلفة أن حاصل ضرب السعة الحرارية النوعية لمادة بسيطة (في الحالة الصلبة) في الكتلة المولية لذرات العنصر الموافق هو واحد تقريبا بالنسبة لمعظم العناصر ، ويساوى ٢٦ جول / (مول × درجة مطلقه) . ولما كان هذا الحاصل يمثل كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من ذرات العنصر درجة مئوية واحدة . لهذا يسمى بالسعة الحرارية الذرية . وتسمى العلاقة المذكورة بقاعدة دولونغ وبني :

تتراوح السعة الحرارية الذرية لمعظم المواد البسيطة وهي في الحالة الصلبة بين ٢٢ و ٢٩ جول / (مول × درجة مطلقه) وهي وسطيا حوالى ٢٦ جول / (مول × درجة مطلقه) .

ينتج من قاعدة دولونغ وبني أنه بتقسيم العدد ٢٦ على السعة الحرارية النوعية (التي يسهل تعيينها تجريبيا) للمادة البسيطة يمكن تعيين القيمة التقريبية للكتلة المولية لذرات العنصر الموافق وبالتالي القيمة التقريبية للكتلة الذرية للعنصر .

إن الطرق السابقة في تعيين الكتل الذرية لا تعطى نتائج دقيقة تماما . ذلك أن الدقة في تعيين الكتلة الجزيئية بطريقة كثافة البخار نادرا ما تربو على ١٪ . كما أن طريقة دولونغ وبني تعطى القيم التقريبية فقط للكتلة الذرية . إلا أنه يمكن بسهولة

إيجاد القيم الدقيقة للكتل الذرية اعتمادا على القيم التقريبية التي تعطىها هذه الطرق . ولهذا الغرض ينبغي مقارنة القيمة التقريبية للكتلة المولية لذرات العنصر مع كتلته المكافئة . ويستفاد من هذه المقارنة طالما أنه توجد بين الكتلة المولية لذرات العنصر وكتلته المكافئة علاقة يدخل فيها تكافؤ العنصر أيضا . وسندرس المفهوم الأخير بشيء من التفصيل .

التكافؤ : ظهر مفهوم التكافؤ في الكيمياء في منتصف القرن التاسع عشر . فقد أثبت مندلييف العلاقة بين تكافؤ العنصر وموقعه في الجدول الدوري . كما أوجد مفهوم التكافؤ المتغير . ولقد تم إثبات مفهوم التكافؤ فيزيائيا مع تطور نظرية بناء الذرات والجزيئات .

والتكافؤ مفهوم معقد . لذا توجد عدة تعاريف له تعبر عن مختلف جوانب هذا المفهوم . وأعم هذه التعاريف التعريف التالى :

تكافؤ العنصر هو قدرة ذراته على الاتحاد مع ذرات أخرى بنسب محددة . .
اتفق في البداية على اعتبار تكافؤ ذرة الهيدروجين كوحدة للتكافؤ . وتبعاً لذلك يمكن التعبير عن تكافؤ أى عنصر بعدد ذرات الهيدروجين التي يضمها هذا العنصر أو نحل محل ذرة واحدة منه . عندئذ يسمى التكافؤ المعروف على هذا النحو بالتكافؤ في المركبات الهيدروجينية أو التكافؤ بالهيدروجين : وهكذا يساوى التكافؤ بالهيدروجين لكل من الكلور والأكسجين والنيتروجين والكربون في المركبات HCl · H₂O · NH₃ بالترتيب : ١ · ٢ · ٣ · ٤ .

يساوى تكافؤ الأكسجين ٢ . وعليه . إذا علمنا تركيب أو صيغة مركب أكسجين لعنصر ما أمكن تعيين تكافؤ هذا العنصر كعدد مضاعف لذرات الأكسجين التي تضمها ذرة واحدة من هذا العنصر . ويسمى التكافؤ المعروف على هذا النحو بتكافؤ العنصر في المركبات الأكسجينية أو التكافؤ بالأكسجين . ففي المركبات N₂O · CO · SiO₂ · SO₂ يساوى التكافؤ بالأكسجين للنيتروجين والكربون والسليكون والكربون على التوالي : ١ · ٢ · ٤ · ٦ .

تختلف عند معظم العناصر قيم التكافؤ في المركبات الهيدروجينية والأكسجينية : فنلا يساوى تكافؤ الكبريت بالهيدروجين (H₂S) ٢ . بينما يساوى تكافؤه بالأكسجين

(SO₂) ٦ . وعلاوة على ذلك . يختلف تكافؤ معظم العناصر في مركباتها المتنوعة . فالكربون مثلا بشكل مع الأوكسجين أكسيدين هما أكسيد الكربون CO وثنائي أكسيد الكربون CO₂ . وتكافؤ الكربون في أكسيد الكربون يساوى ٢ بينما يساوى ٤ في ثنائي أكسيد الكربون . ويتج من ذلك المذكولدين أنه لا يجوز بوجه عام حصر تكافؤ العنصر برقم واحد .

وبالإضافة إلى التكافؤ بالهيدروجين والأوكسجين يمكن التعبير بطرائق أخرى عن قدرة ذرات عنصر ما على الاتحاد فيها بينها أو مع ذرات عناصر أخرى : كأن يعبر عن ذلك مثلا بعدد الروابط الكيميائية التي تشكلها ذرة العنصر المعنى أو بعدد الذرات التي تحيط مباشرة الذرة المعنية . وستعرف على هذه المفاهيم وما شابهها بعد دراسة نظرية بناء الذرة .

وهناك علاقة بسيطة تجمع بين تكافؤ العنصر في مركب ما والكتلة المولية لذراته وكتلته المكافئة . وهي تستخرج مباشرة من النظرية الذرية وتعريف مفهوم « الكتلة المكافئة » . لنفرض مثلا أن تكافؤ العنصر بالهيدروجين يساوى الواحد . فهذا يعنى أن مولا واحدا من ذرات هذا العنصر يمكن أن يضم أو يحل محل مولا واحد من ذرات الهيدروجين أى مكافئ واحد من الهيدروجين . إذن فالكتلة المكافئة لهذا العنصر تساوى الكتلة المولية لذراته . ولكن عندما يساوى تكافؤ العنصر ٢ فإن الكتلة المولية لذراته لن تتساوى مع كتلته المكافئة : إذ تكون الكتلة المكافئة عندئذ أقل بمرتين من الكتلة المولية . ونرى مثلا أن الكتلة المكافئة للأوكسجين (٨ جم/مول) تساوى نصف الكتلة المولية لذراته (١٦ جم/مول) . ويعود ذلك إلى أن مولا واحدا من الأوكسجين يتحد مع مولين من ذرات الهيدروجين أى مع ٢ مكافئين للهيدروجين . وعليه يلزم لكل ١.٠٠٧٩ جرام من الهيدروجين ١٦ : ٢ = ٨ جرامات من الأوكسجين . ونذكر أخيرا أن الكتلة المكافئة للألومنيوم . الذى يساوى تكافؤه ٣ . أقل بثلاث مرات من الكتلة المولية لذراته . الخ .

إذن . فالكتلة المكافئة لعنصر ما تساوى الكتلة المولية لذراته مقسومة على تكافؤه في المركب المعنى . ويمكن كتابة هذه العلاقة على النحو التالى :

$$\frac{\text{الكتلة المولية للذرات}}{\text{التكافؤ}} = \text{الكتلة المكافئة}$$

أو

$$\frac{\text{الكتلة المولية للذرات}}{\text{الكتلة المكافئة}} = \text{التكافؤ}$$

يسمى التكافؤ . المعرف بالعلاقة الأخيرة . بالتكافؤ القياسى للعنصر (stoichiometric valency) . ومن السهل . اعتمادا على هذه العلاقة . إيجاد القيمة الدقيقة للكتلة الذرية للعنصر إذا علمنا قيمتها التقريبية والقيمة الدقيقة للكتلة المكافئة . وهذه الغاية نحسب أولا التكافؤ القياسى للعنصر بتقسيم القيمة التقريبية للكتلة المولية لذراته على كتلته المكافئة . ولما كان التكافؤ القياسى يساوى دوما عددا صحيحا لذا ندور الرقم الناتج الى أقرب عدد صحيح له . وبعد ذلك نحصل بضرب الكتلة المكافئة بالتكافؤ على القيمة الدقيقة للكتلة المولية لذرات العنصر . وهي تساوى عدديا الكتلة الذرية له :

مثال : تبلغ الكتلة المكافئة للأنديموم ٣٨.٢٧٣ جم/مول : كما تساوى سعته الحرارية النوعية ٠.٢٢٢ جول/ (جرام × درجة مطلق) . احسب الكتلة الذرية لهذا العنصر .

نحسب أولا . بتطبيق قاعدة دولونغ ونى . الكتلة المولية التقريبية لذرات الأنديموم :
٢٦ : ٠.٢٢٢ = ١١٧ جم/مول .

ثم نجد تكافؤ الأنديموم بتقسيم هذه القيمة التقريبية على الكتلة المكافئة :
١١٧ : ٣٨.٢٧٣ = ٣

وبضرب الكتلة المكافئة بالتكافؤ نحصل على الكتلة المولية لذرات الأنديموم :
٣ × ٣٨.٢٧٣ = ١١٤.٨٢ جم/مول .

إذن . تساوى الكتلة الذرية للأنديموم ١١٤.٨٢ . و . ذ . ك .

١٤ - الرموز الكيميائية : في عام ١٨١٣ أدخل برزيليوس لأول مرة في العلم الرموز الحديثة للعناصر الكيميائية . فقد اقترح أن يرمز للعناصر بالأحرف الأولى من أسمائها اللاتينية . فيرمز مثلا إلى الأوكسجين (Oxygenium) بالحرف O وإلى الكبريت (Sulfur) بالحرف S وإلى الهيدروجين (Hydrogenium) بالحرف H . وعندما تبدأ أسماء عدة عناصر بذات الحرف يضاف إلى الحرف الأول أحد الحروف اللاحقة . فيرمز إلى الكربون (Carboneum) بالحرف C وإلى الكالسيوم (Calcium) بالحرف Ca وإلى النحاس (Cuprum) بالحرفين Cu ... الخ .

والرموز الكيميائية ليست مجرد اختصار لأسماء العناصر فحسب . بل إن لها معنى

أشبه الفلزات ° . حيث يعتمد هذا التقسيم على التباين في الخواص الفيزيائية للمواد البسيطة .

تتميز الفلزات ببريق « فلزي » خاص ويطروقيتها (malleability) ومطيليتها (ductility) وإمكانية تحويلها إلى صفائح أو سحبها على شكل أسلاك . كما تنقل جيدا الحرارة والكهرباء . وتكون الفلزات جميعها (باستثناء الزئبق) صلبة عند درجة حرارة الغرفة .

أما اللافلزات . فلا تتمتع بذلك البريق الخاص بالفلزات . وهي هشة . وناقليتها سيئة جدا للحرارة والكهرباء . والبعض منها غازات في الشروط العادية . وتنقسم المواد المعقدة إلى عضوية ولا عضوية : ولقد اتفق على تسمية مركبات الكربون °° بالمركبات العضوية بينما تسمى جميع المواد الأخرى بالمواد اللاعضوية (أو المعدنية أحيانا) .

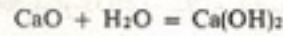
إن أكثر المركبات اللاعضوية استخداما في التطبيقات الكيميائية هي الأكاسيد والقواعد والأحماض والأملاح . وتدرس هذه الفصائل الرئيسية للمواد اللاعضوية بالتفصيل في المدارس الثانوية . لذا سنتنصر هنا على ذكر أهم خواصها .

الأكاسيد هي مركبات العناصر مع الأكسجين . وهي تصنف حسب خواصها الكيميائية إلى أكاسيد مشكلة للأملاح وأكاسيد غير مشكلة للأملاح وأكاسيد حيادية . كما تنقسم الأكاسيد المشكلة للأملاح . بدورها . إلى أكاسيد قاعدية وأكاسيد حمضية وأكاسيد مذذبة (amphoteric oxides) . وتتجاوب الأكاسيد القاعدية مع القواعد . بينما تتجاوب الأكاسيد الحمضية مع الأحماض . أما الأكاسيد المذذبة . فتقابلها الهيدراتات (hydrates) التي تظهر خواصا حمضية وقاعدية . وسنبحث ظاهرة الأمفوتيرية في البند ٨٧ . ولا تشكل الأكاسيد الحيادية حموضا أو قواعد .

° ادخل برزيليوس (١٨٠٨) تسمية « أشباه الفلزات » في الكيمياء للدلالة على المواد البسيطة ذات الطبيعة اللافلزية . وهي تسمية غير ناجحة .

°° تدرس عادة أبسط مركبات الكربون (CO و CO₂ و H₂CO₃ . والكربونات و HCN والسيانيدات والكربيدات وغيرها) في مقرر الكيمياء اللاعضوية .

وكمثال على الأكاسيد القاعدية نخص بالذكر أكسيد الكالسيوم CaO وأكسيد المغنسيوم MgO . ويتفاعل أكسيد الكالسيوم مع الماء مكونا هيدروكسيد الكالسيوم : Ca(OH)₂



أما أكسيد المغنسيوم . فضعيف الذوبان في الماء . ويمكن الحصول منه بطريقة غير مباشرة على القاعدة الموافقة له وهي هيدروكسيد المغنسيوم Mg(OH)₂ .

ومن بين الأكاسيد الحمضية نذكر ثلاثي أكسيد الكبريت SO₃ وثنائي أكسيد السليكون SiO₂ . فالأول منها يتفاعل مع الماء . مكونا حمض الكبريتيك H₂SO₄ :



أما ثنائي أكسيد السليكون . فلا يتفاعل مع الماء . ولكن يمكن الحصول منه بطريقة غير مباشرة على حمض السليكون H₂SiO₃ الموافق له .

يمكن الحصول على الأكاسيد الحمضية بترع الماء من الأحماض الموافقة . ولهذا تسمى بأنيدريدات (بلا ماء) الأحماض أو الأنيدريدات فقط .

يعتبر أكسيد النتروجين NO مثلا على الأكاسيد الحيادية . وليس لهذا الأكسيد حمض أو قاعدة موافقة .

وهناك طريقتان لتسمية الأكاسيد هما الطريقة الدولية والطريقة الروسية . فبناء على التسمية الدولية . يطلق اسم الأكاسيد على جميع مركبات العناصر الأكسجين (باستثناء فوق الأكاسيد peroxides . انظر أدناه) . ففي حالة العناصر ذات التكافؤ المتغير يشار بأرقام رومانية ضمن قوسين إلى تكافؤ العنصر في الأكسيد المعنى . فمثلا يسمى CaO بأكسيد الكالسيوم بينما يسمى Cu₂O و CuO بأكسيد النحاس (II) وأكسيد النحاس (II) على التوالي . أما الأكاسيد ذات التركيب EO₂ وEO₃ فتسمى بثنائي الأكسيد وثلاثي الأكسيد بالترتيب .

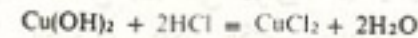
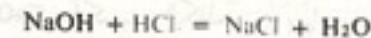
تنص التسمية الروسية على أنه إذا كان العنصر بشكل أكسيديا واحدا فقط سمى هذا الأخير بالأكسيد . وهكذا يسمى CaO بأكسيد الكالسيوم . وفي حال وجود أكسيدين أو أكثر للعنصر تشتق التسمية حسب عدد ذرات الأكسجين الموافقة

لذرة واحدة من العنصر. ومثال ذلك : E_2O نصف أكسيد و EO أول أكسيد و E_2O_3 ثلاثة أنصاف أكسيد و EO_2 ثاني أكسيد و E_2O_5 خمسة أنصاف أكسيد و EO_3 ثالث أكسيد (يشير الحرف E هنا إلى ذرة العنصر الموافق) . وهكذا يسمى FeO بأول أكسيد الحديد و Fe_2O_3 بثلاثة أنصاف أكسيد الحديد و Cu_2O بنصف أكسيد النحاس و CuO بأول أكسيد النحاس . وأحيانا تسمى الأكاسيد التي يظهر فيها العنصر بتكافؤه الأدنى بتحت الأكاسيد (Cu_2O تحت أكسيد النحاس و N_2O تحت أكسيد النتروجين) . بينما تسمى الأكاسيد الحمضية بأنهدريدات الأحماض الموافقة (N_2O_5 أنهدريد النتروجين و Mn_2O_7 أنهدريد المنجنيز) .

وهناك مواد - مركبات العناصر مع الأكسجين - تنتمي شكليا إلى فصيلة الأكاسيد . ونذكر منها على وجه الخصوص فوق أكاسيد الفلزات . كفوق أكسيد الباريوم BaO_2 . وهذه المواد في الواقع عبارة عن أملاح مشتقة من حمض ضعيف جدا هو فوق أكسيد الهيدروجين (راجع البند ١١٧) . كما توجد مواد مثل Pb_2O_3 و Pb_3O_4 (بند ١٨٨) تنتمي إلى المركبات المشابهة للأملاح .

تتألف القواعد من فلز ومجموعات هيدروكسيلية OH^- أحادية التكافؤ يساوى عددها تكافؤ الفلز . وكمثال على القواعد نذكر هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ وهيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$.

إن أهم خاصية كيميائية للقواعد هي قدرتها على تشكيل أملاح مع الأحماض . فمثلا عندما تتفاعل القاعدتان المذكورتان مع حمض الهيدروكلوريك يتكون ملحان كلوربان للفلزين الموافقين بسميان بكلوريد الصوديوم وكلوريد النحاس :



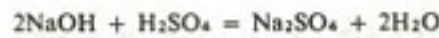
لا يقتصر مفهوم التكافؤ على العناصر فحسب بل يشمل أيضا مجموعات الذرات الداخلة في تركيب المركبات الكيميائية والمشاركة في التفاعلات الكيميائية كوحدة كاملة . وأهم هذه المجموعات في الكيمياء اللاعضوية هي مجموعة الهيدروكسيل OH^- والبقايا الحمضية ومجموعة الأمونيوم NH_4^+ .

تتألف القواعد حسب قوتها وذوبانيتها في الماء . فتقسم حسب الذوبانية إلى قواعد ذوابة ، أو ما يسمى بالقلويات ، وقواعد غير ذوابة . ومن أهم القواعد نذكر هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ وهيدروكسيد البوتاسيوم KOH وهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$. وتقسم القواعد حسب قوتها إلى قواعد قوية وضعيفة (البند ٨٤) . وتنتمي إلى القواعد القوية القلويات جميعها باستثناء هيدروكسيد الألومنيوم . وبناء على التسمية الدولية تدعى المركبات التي تحوى مجموعات هيدروكسيلية بالهيدروكسيدات . وفي حالة الفلزات ذات التكافؤ المتغير يوضع ضمن قوسين تكافؤ الفلز في القاعدة المعنية . وهكذا تسمى $Ca(OH)_2$ بهيدروكسيد الكالسيوم و $Fe(OH)_2$ بهيدروكسيد الحديد (II) و $Fe(OH)_3$ بهيدروكسيد الحديد (III) .

وفي التسمية الروسية تشتق تسمية القواعد عادة بإضافة البادئة هيدرو أو الكلمة هيدرات إلى اسم الأكسيد الموافق . وهكذا تسمى $Ca(OH)_2$ بهيدروأكسيد الكالسيوم و $Fe(OH)_2$ بهيدرات تحت أكسيد الحديد و $Fe(OH)_3$ بهيدروأكسيد أو هيدرات أكسيد الحديد .

تتألف الأحماض من هيدروجين يمكن استبداله بفلز ومن بقية حمضية علما بأن عدد ذرات الهيدروجين في الحمض يساوى تكافؤ البقية الحمضية . وكمثال على الأحماض نذكر حمض الهيدروكلوريك HCl وحمض الكبريتيك H_2SO_4 وحمض النيتريك HNO_3 وحمض الخليك CH_3COOH .

إن أهم خاصية كيميائية للأحماض هي قدرتها على تشكيل أملاح مع القواعد . فمثلا تتكون بتفاعل الأحماض مع هيدروكسيد الصوديوم أملاح صوديومية لهذه الأحماض :



تصنف الأحماض إما حسب قوتها أو قاعديتها أو وجود الأكسجين في تركيبها . وهي تقسم حسب قوتها إلى أحماض قوية وضعيفة (البند ٨٤) . وأهم الأحماض القوية هي حمض النيتريك وحمض الكبريتيك وحمض الهيدروكلوريك .

تعرف قاعدية الحمض بأنها عدد ذرات الهيدروجين الموجودة في جزيئه والتي يمكن استبدالها بفلز حيث تتكون الأملاح من جراء ذلك . فحمضا الخليك والهيدروكلوريك هما حمضان أحاديا القاعدية وحمض الكبريتيك حمض ثنائي القاعدية وحمض أورثو الفوسفوريك H_3PO_4 حمض ثلاثي القاعدية .

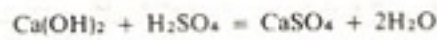
وتقسم الأحماض حسب وجود الأكسجين في تركيبها إلى أحماض حاوية على الأكسجين وأحماض لا تحوى الأكسجين . فحمضا النيتريك والكبريتيك هما حمضان يحويان على الأكسجين في حين أن حمض الهيدروكلوريك HCl وحمض كبريتيد الهيدروجين H_2S هما حمضان غير أكسجينيين .

تشق تسمية الأحماض من العنصر المكون له . عندئذ تنتهى تسمية الأحماض غير الأكسجينية بالكلمة هيدروجين : HCl حمض كلور الهيدروجين و H_2S حمض كبريتيد الهيدروجين و HCN حمض سيان الهيدروجين ، أما تسمية الأحماض الأكسجينية ، فنشتق من اسم العنصر الموافق مضافا إليه كلمة الحمض : HNO_3 حمض النيتريك و H_2CrO_4 حمض الكروميك . وعندما يكون العنصر عدة أحماض فإن الاختلاف بينها يظهر في نهايات تسمياتها . وهكذا تنتهى تسمية الحمض الذى يكون فيه تكافؤ العنصر أعظما بالنهاية (بك) ، أما عندما يكون تكافؤ العنصر أقل من التكافؤ الأعظمى ، فتنهى تسمية الحمض بالنهاية (وز) . وهكذا يسمى HNO_3 بـحمض النيتريك و HNO_2 بـحمض النيتروز و H_3AsO_4 بـحمض الزرنيخيك و H_3AsO_3 بـحمض الزرنيخوز . وعلاوة على ذلك ، فإنه يمكن أن يكون للأكسيد الواحد عدة أحماض تختلف بعدد جزيئات الماء . عندئذ يبدأ الشكل الأغنى بالماء بالبادئة أورثو والشكل الأقل غنى بالماء بالبادئة متا . فمثلا يسمى الحمض H_3PO_4 الذى توجد فيه ثلاثة جزيئات من الماء لجزء واحد من أنهدريد الفوسفوريك P_2O_5 بـحمض أورثو الفوسفوريك ، بينما يسمى الحمض HPO_3 بـحمض متا الفوسفوريك وذلك لاحتوائه على جزء من الماء لجزء واحد من P_2O_5 . وليست التسمية المذكورة عامة شاملة ، إذ تستعمل في بعض الحالات بوادئ ونهايات تختلف عن البوادئ والنهايات المذكورة . كما تملك بعض الأحماض تسميات تاريخية الأصل .

والأملاح هي نواتج إبدال الهيدروجين في الحمض بفلز أو إبدال مجموعة

الهيدروكسيل في القاعدة ببقية حمضية . وتتكون الأملاح الحياضية (العادية) عندما يكون الإبدال كاملا بينما تتكون الأملاح الحمضية أو القاعدية عندما يكون الإبدال غير كامل . ويحصل على الملح الحمض عندما يستبدل قسم من هيدروجين الحمض بالفلز . كما يحصل على الملح القاعدى في حال استبدال قسم من مجموعات هيدروكسيل القاعدة ببقية حمضية . ومن الواضح أن الملح الحمضى لا يتكون إلا من حمض تساوى قاعديته اثنين أو أكثر كما أن الملح القاعدى لا يتكون إلا من فلز يساوى تكافؤه اثنين أو أكثر .

وفيما يلي أمثلة على تشكل الأملاح :



و $CaSO_4$ ملح عادى يسمى بكبريتات الكالسيوم .



و $KHSO_4$ ملح حمضى يسمى بهيدروكبريتات البوتاسيوم .



و $MgOHCl$ ملح قاعدى يسمى بكلوريد هيدروكسى المغنسيوم .

تسمى الأملاح المتكونة من فلزين وحمض واحد بالأملاح المضاعفة . أما الأملاح المتكونة من فلز واحد وحمضين . فتسمى بالأملاح المختلطة . وكمثال على الملح المضاعف نذكر شب الألومنيوم والبوتاسيوم أو كبريتات الألومنيوم - البوتاسيوم ، $KAl(SO_4)_3$. كما يعتبر $CaClOCl$ (أو $CaOCl_2$) الملح الكالسيومى لحمض الهيدروكلوريك (HCl) وتحت الكلوريك ($HClO$) ملحا مختلطا .

وقد تطلق على الملح الواحد أسماء مختلفة . فمثلا يسمى KNO_3 بنترات البوتاسيوم أو ملح البارود أو ملح النتروجين البوتاسيوم الخ . وفي الوقت الحاضر يعتمد معظم الكيميائيون التسمية الدولية (اللاتينية) في تسمية الأملاح . وهنا تعكس تسمية الملح اسم الفلز والاسم اللاتينى للبقية الحمضية . أما التسمية اللاتينية لكل من الحمض والبقية الحمضية . فنشتق عادة من الاسم اللاتينى للعنصر المكون للحمض . وعندئذ ينتهى اسم الملح المشتق من حمض غير أكسجيني بالنهاية « يد »

بينما ينتهي اسم الملح المشتق من حمض أكسجيني بالنهاية «ات» عندما يكون تكافؤ العنصر المكون للحمض أعظماً . وبالنهاية «يت» عندما يكون تكافؤه أقل من ذلك . وهكذا تسمى أملاح حمض افيديروكلوريت بالكلوريدات وأملاح حمض كبريتيد افيديروجين بالكبريتيدات وأملاح حمض الكبريتيك بالكلوريتات وأملاح حمض الكبريتوز بالكبريتينات .

وفي حالة الأملاح المتكونة من فلزات ذات تكافؤ متغير يوضع تكافؤ الفلز ضمن قوسين كما في حالة الأكاسيد والقواعد : مثال ذلك : $FeSO_4$ كبريتات الحديد (II) . $Fe_2(SO_4)_3$ كبريتات الحديد (III) . ويبدأ اسم الملح الحمضي بالبادئة «هيدرو» التي تدل على وجود ذرات هيدروجين غير مستبدلة . وعندما يزيد عدد هذه الذرات غير المستبدلة عن اثنين أو أكثر يشار إلى ذلك بالترقيم التالي : ثنائي . ثلاثي . رباعي . الخ . وهكذا يسمى Na_2HPO_4 -بيدروفوسفات الصوديوم و NaH_2PO_4 ثنائي بيدروفوسفات الصوديوم . وبصورة مماثلة يبدأ اسم الملح القاعدي بالبادئة «هيدروكسي» التي تدل على وجود مجموعات هيدروكسيلية غير مستبدلة . وهكذا يسمى $Al(OH)Cl$ بكلوريد هيدروكسي الألومنيوم و $Al(OH)_2Cl$ بكلوريد ثنائي هيدروكسي الألومنيوم هذا ونورد أدناه أسماء أملاح بعض الأحماض الهامة :

اسم الحمض	صيغة الحمض	اسم الملح العادي الموافق
حمض النيتريك	HNO_3	نترات
حمض النيتروز	HNO_2	نيتريت
حمض الألومنيوم	H_3AlO_3	ألومينات
حمض البوريك (أورثو البوريك)	H_3BO_3	بورات (أورثو بورات)
حمض بروميد افيديروجين	HBr	بروميديد
حمض يوديد افيديروجين	HI	يوديديد
حمض السيليسيك	H_2SiO_3	سيليكات
حمض النجيبات	$HMnO_4$	برمنجنات
حمض متا الفوسفوريك	H_3PO_4	منا فوسفات
حمض الزرنيخيك	H_3AsO_4	زرنيخات
حمض الزرنيخوز	H_3AsO_3	زرنيخيت

أورثو فوسفات (فوسفات)	H_3PO_4	حمض أورثو الفوسفوريك
ثنائي فوسفات	$H_4P_2O_7$	حمض ثاني الفوسفوريك
(بيرو فوسفات)		(بيرو الفوسفوريك)
كبريتات	H_2SO_4	حمض الكبريتيك
كبريتيت	H_2SO_3	حمض الكبريتوز
كربونات	H_2CO_3	حمض الكربونيك
فوسفيت	H_3PO_3	حمض الفوسفوروز
فلوريدات	HF	حمض فلوريد افيديروجين
فوق كلورات	$HClO_4$	حمض فوق الكلوريك
كلورات	$HClO_3$	حمض الكلوريك
تحت كلوريت	$HClO$	حمض تحت الكلوريك
كلورات	H_2CrO_4	حمض الكروميك
سيانيد	HCN	حمض هيدرو السيانك (حمض البروسيك)

١٦ - الحسابات الكيميائية : إن أهم نتيجة عملية لنظرية الذرات والجزئيات هي إمكانية إجراء الحسابات الكيميائية . وتقوم هذه الحسابات على أن تركيب المواد يمكن تمثيله بصيغ كيميائية كما أن التفاعل بين المواد يتم فوق معادلات كيميائية .

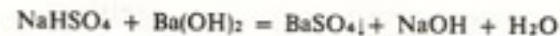
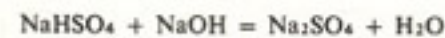
استخدام الصيغ في الحسابات : تقدم الصيغة الكيميائية معلومات كثيرة عن المادة . فهي تظهر أولاً ماهية العناصر التي تتألف منها المادة المعنية وكذلك عدد الذرات من كل عنصر الموجودة في جزيء هذه المادة . كما تسمح ثانياً بحساب عدد من القيم التي تخص المادة المعنية . ونورد فيما يلي أهم أنواع هذه الحسابات .

تحسب الكتلة الجزيئية للمادة من صيغتها وذلك بأخذ مجموع الكتل الذرية للذرات الداخلة في تركيب جزيء هذه المادة .

تحسب الكتلة المكافئة للمادة انطلاقاً من كتلتها المولية . وتساوي الكتلة المكافئة للحمض كتلته المولية مقسومة على قاعدته . كما تساوي الكتلة المكافئة للقاعدة كتلتها المولية مقسومة على تكافؤ الفلز المكون لها . أما الكتلة المكافئة للذرات فتساوي كتلته المولية مقسومة على حاصل ضرب تكافؤ الفلز في عدد الجزئيات .

HNO ₃	الكتلة المولية ٦٣	جم/مول × الكتلة المكافئة ٦٣ : ١ - ٦٣ جم/مول
H ₂ SO ₄	الكتلة المولية ٩٨	جم/مول × الكتلة المكافئة ٩٨ : ٢ - ٤٩ جم/مول
Ca(OH) ₂	الكتلة المولية ٧٤	جم/مول × الكتلة المكافئة ٧٤ : ٢ - ٣٧ جم/مول
Al ₂ (SO ₄) ₃	الكتلة المولية ٣٤٢	جم/مول × الكتلة المكافئة ٣٤٢ : (٣ × ٢) - ٥٧ جم/مول

وقد تأخذ الكتلة المكافئة لمادة معقدة . على غرار الكتلة المكافئة للعنصر .
عدة قيم . وذلك عندما يكون بإمكان هذه المادة الدخول في تفاعلات من أنواع
مختلفة . وهكذا يستطيع الملح الحمضي NaHSO₄ التفاعل مع هيدروكسيد
الصوديوم أو هيدروكسيد الباريوم :



وهنا نرى أن كمية واحدة من الملح تتفاعل في الحالة الأولى مع مول واحد من
قاعدة متكونة من فلز أحادي التكافؤ (أى مع تكافؤ واحد من القاعدة) بينما
تتفاعل في الحالة الثانية مع مول واحد من قاعدة متكونة من فلز ثنائي التكافؤ (أى
مع تكافؤين من القاعدة) . وعليه تساوى الكتلة المكافئة لـ NaHSO₄ في الحالة
الأولى الكتلة المولية للملح (١٢٠ جم) بينما تساوى في الحالة الثانية الكتلة المولية
مقسومة على اثنين (٦٠ جم) .

التركيب المئوي لمادة معقدة : يعبر عادة عن تركيب المادة بالنسب المئوية
الكتلوية . وسنحسب مثلاً نسبة المغنسيوم في كربونات المغنسيوم MgCO₃ . وهذه
الغاية نحسب الكتلة الجزيئية لهذا المركب . وهى تساوى ٢٤,٣ + ١٢ + ١٢ + ٢٤,٣ = ٨٤,٣ . وبأخذ هذه القيمة مساوية ١٠٠٪ نجد النسبة المئوية
للمغنسيوم : $\frac{24.3}{84.3} \times 100 = 28.8\%$ (كتلة) .

كتلة لتر من الغاز عند الدرجة صفر مئوية وتحت الضغط الجوى العادى
(١٠١,٣٢٥ كيلوباسكال أو ٧٦٠ ملم زئبق) . يشغل مول واحد من أى غاز .
في الشروط العادية حجماً قدره ٢٢,٤ لتر . إذن . فكتلة لتر واحد من هذا الغاز
في الشروط ذاتها تساوى كتلته المولية مقسومة على ٢٢,٤ .

الحجم الذى تشغله كتلة معينة من الغاز : إذا وجد الغاز عند الدرجة صفر
مئوية وتحت الضغط الجوى العادى أمكن إجراء الحساب انطلاقاً من حجمه المولى
(٢٢,٤ لتر/مول) . ولكن عندما يوجد الغاز في شروط أخرى من الضغط ودرجة
الحرارة . يجرى حساب الحجم من معادلة كلايرون - مندلييف :

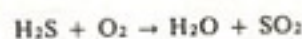
$$P_1 = \frac{m}{M} R T$$

(لمعرفة الرموز راجع البند ١٠) . ومن السهل أن يجرى بواسطة هذه المعادلة
الحساب العكسى ألا وهو حساب كتلة حجم ما من الغاز .

الحسابات المعتمدة على المعادلات الكيميائية : يتلخص التفاعل الكيميائى .
بناء على النظرية الذرية والجزيئية . في أن جسيمات المواد الأصلية تتحول إلى
جسيمات لنواتج التفاعل . فإذا علمنا تركيب جسيمات كل من المواد الأصلية ونواتج
التفاعل أمكننا التعبير عن أى تفاعل بمعادلة كيميائية .

ولدى كتابة معادلة التفاعل يساوى بين عدد الذرات في قسمها الأيمن والأيسر
مع مراعاة بقاء صيغ المواد دون تغير . ولن نصيح المعادلة تامة إلا بعد انتقاء
صحيح للأمثال الواقعة أمام صيغ المواد الأصلية والناتجة .

وأحياناً لا تكتب المعادلة الكاملة للتفاعل بل يسجل مخطط لها يشير فقط إلى
المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه . ففي هذه الحالات يوضع عادة سهم بدلاً
من إشارة المساواة : فيعبر مثلاً عن تفاعل احتراق كبريتيد الهيدروجين على النحو
التالى :



تستخدم المعادلات الكيميائية لإجراء حسابات مختلفة تتعلق بالتفاعلات التى
تمثلها هذه المعادلات . ونذكر هنا بأن كل صيغة في معادلة التفاعل الكيميائى تمثل
مولاً واحداً من المادة الموافقة . فإذا علمنا الكتل المولية للمواد المشتركة في التفاعل
وكذلك الأمثال في المعادلة استطعنا إيجاد النسب الكمية بين المواد الداخلة في
التفاعل والمتكونة نتيجة حدوثه . فمثلاً تدل المعادلة



على أن مولين من هيدروكسيد الصوديوم يتفاعلان مع مول واحد من حمض الكبريتيك حيث يتكون من جراء ذلك مول واحد من كبريتات الصوديوم ومولان من الماء. وتساوى الكتل المولية للمواد المشتركة في هذا التفاعل مايلي :

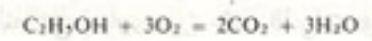
$$M_{Na_2SO_4} = 142 \text{ g/mol} \quad M_{H_2SO_4} = 98 \text{ g/mol} \quad M_{NaOH} = 40 \text{ g/mol}$$

وعليه يمكن قراءة معادلة التفاعل المذكور على النحو التالي : ٨٠ جراماً من هيدروكسيد الصوديوم تتفاعل مع ٩٨ جراماً من حمض الكبريتيك مكونة ١٤٢ جراماً من كبريتات الصوديوم و ٣٦ جراماً من الماء .

وعندما تشارك في التفاعل مواد غازية فإن معادلة التفاعل تشير إلى النسب بين حجوم هذه الغازات أيضاً .

مثال : كم لتراً من الأكسجين (مأخوذاً في الشروط العادية) يلزم لحرق جرام واحد من الكحول الأيثيل C_2H_5OH

تساوي الكتلة الجزيئية للكحول الأيثيل : $12 \times 2 + 1 \times 5 + 16 \times 1 = 46$. إذن تساوى كتلته المولية ٤٦ جم / مول . وبناء على معادلة تفاعل احتراق الكحول



فإنه يلزم لحرق مول واحد من الكحول ثلاثة مولات من الأكسجين . وبتعبير آخر . فإن احتراق ٤٦ جراماً من الكحول يستهلك $3 \times 32 = 96$ لتراً من الأكسجين . إذن يلزم لحرق جرام واحد من الكحول الأيثيل $\frac{96}{46} = 2.087$ لتراً من الأكسجين (مأخوذاً في الشروط العادية) .

الباب الثاني

قانون مندلييف الدوري

كان اكتشاف القانون الدوري عام ١٨٦٩ من قبل العالم الروسي الفذ مندلييف أهم حدث في تاريخ الكيمياء بعد ثبوت النظرية الذرية والجزيئية . إذ اعتبر ذلك فاتحة عهد جديد للكيمياء حدد طرق تطور هذا العلم لعشرات السنين القادمة . واعتماداً على القانون الدوري وضع مندلييف تصنيفاً للعناصر الكيميائية بشكل جدول دوري ، مما ساعد كثيراً على دراسة خواص العناصر الكيميائية ، كما لعب دوراً كبيراً في تطور علم بناء المادة فيما بعد .

ولقد جرت ، قبل مندلييف ، عدة محاولات لترتيب العناصر الكيميائية كان الهدف منها تصنيفاً بحتاً ، فلم تنجح في توحيد العناصر ضمن مجموعات على أساس القائل في خواصها الكيميائية . وكان ينظر فيها لكل عنصر على أنه معزول وغير مرتبط بالعناصر الأخرى .

١٧ - القانون الدوري لمندلييف : كان مندلييف ، خلافاً لمن سبقوه ، شديد الاقتناع بضرورة وجود علاقة منتظمة تجمع العناصر الكيميائية في وحدة كاملة . فقد توصل إلى نتيجة مفادها أن الكتلة الذرية النسبية يجب أن تكون الأساس في تصنيف العناصر .

وبالفعل ، فقد لاحظ مندلييف ، بعد ترتيبه كافة العناصر حسب تزايد كتلتها الذرية ، أن العناصر المتشابهة كيميائياً تقع على مسافات منتظمة فيما بينها وبذلك تتكرر معظم خواصها دورياً ضمن مجموعات من هذه العناصر . ولقد انعكست هذه العلاقة الهامة في القانون الدوري الذي صاغه مندلييف على النحو التالي : إن خواص الأجسام البسيطة وكذلك أشكال وخواص مركبات العناصر تتعلق

من الطبيعي أن يعبر عن كتل المواد المتفاعلة بوحدهات أخرى غير الجرامات . كالكيلو جرام مثلاً أو الطن ... الخ دون أن يؤثر ذلك على النسب الكمية .

دورياً بقيم الأوزان الذرية للعناصر .

وللتعرف على العلاقة القانونية التي وجدها مندلييف . نورد فيما يلي العناصر العشرين الأولى مرتبة حسب تزايد أوزانها الذرية : وقد وضعنا تحت رمز كل عنصر كتلته الذرية التقريبية وصيغة مركبه الأكسجينى الموافق لأعلى تكافؤ للعنصر

حسب الأكسجين :

H	He	Li	Be	B	C	N
هيدروجين	هيليوم	ليثيوم	بيريليوم	بورون	كربون	نتروجين
1	4	6.9	9	10.8	12	14
H ₂ O	-	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅
O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si
أكسجين	فلور	نيون	صوديوم	مغنسيوم	ألومنيوم	سليكون
16	19	20.2	23	24.3	28	28.1
-	F ₂ O	-	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
P	S	Cl	Ar	K	Ca	
فوسفور	كبريت	كلور	أرجون	بوتاسيوم	كالسيوم	
31	32.1	35.5	39.9	39.1	40.1	
P ₂ O ₅	SO ₂	Cl ₂ O ₇	-	K ₂ O	CaO	

والشدوذ الوحيد في هذه السلسلة هو البوتاسيوم الذى كان من المفروض أن يسبق الأرجون . ولكن هذا الشدوذ لاقى تفسيره . كما سنرى فيما بعد . في النظرية الحديثة لبناء الذرة .

وبغض النظر عن الهيدروجين والهليوم . سنرى ما هو الترتيب الذى يخضع له تغير خواص العناصر الأخرى .

إن الليثيوم فلز أحادى التكافؤ . يفكك الماء بعنف مشكلاً القلوبات . يلي الليثيوم البيريليوم . وهو فلز ثنائى التكافؤ يفكك الماء ببطء في درجة الحرارة الاعتيادية . ويأتى البورون بعد البيريليوم . وهو عنصر ثلاثى التكافؤ ذو خواص

تقدر الإشارة إلى أن تعبير « الوزن الذرى » كان يستعمل سابقاً بدلاً من تعبير « الكتلة الذرية » السببية للتعريف حالياً

لافلزية ضعيفة . إلا أنه يبدي بعض خواص الفلزات . والعنصر التالى هو الكربون . وهو لافلز رباعى التكافؤ . ويليهِ النتروجين ذو الخواص اللافلزية الواضحة تماماً ، ثم الأكسجين الذى يعتبر لافلزاً نموذجياً . وأخيراً نصل إلى العنصر السابع وهو الفلور الذى يعتبر أنشط اللافلزات كافة وهو ينتمى إلى فصيلة الهالوجينات .

إذن ، نرى من خلال ذلك أن الخواص الفلزية التى تظهر واضحة في الليثيوم تضعف تدريجياً لدى الانتقال من عنصر إلى آخر فاسحة المجال أمام الخواص اللافلزية التى تظهر على أشدها عند الفلور . ونرى في الوقت نفسه أنه كلما ازدادت الكتلة الذرية ازداد تكافؤ العناصر بالنسبة للأكسجين ابتداء من الليثيوم . وتبلغ هذه الزيادة الواحد من أجل كل عنصر لاحق (الاستثناء الوحيد من هذه القاعدة هو الفلور الذى يساوى تكافؤه بالنسبة للأكسجين الواحد . ويعود ذلك إلى خصائص بناء ذرة الفلور التى ستعرض لها فيما بعد) .

ولو استمر تغير الخواص على هذا النحو ، لوجب أن يلي الفلور عنصر ذو خواص لافلزية أكثر وضوحاً . والحقيقة أن العنصر الذى يلي الفلور هو النيون . وهو غاز خامل لا يتحد مع العناصر الأخرى ولا يبدي أية خواص فلزية أو لافلزية .

يلي النيون الصوديوم وهو فلز أحادى التكافؤ يشبه الليثيوم . وبه يبدو وكأننا نعود إلى السلسلة السابقة . والحقيقة أن العنصر الذى يأتى بعد الصوديوم هو المغنسيوم الذى يشبه البيريليوم تماماً . ثم يأتى الألومنيوم ، وهو بالرغم من أنه فلز وليس لافلز ، كالبورون إلا أنه ثلاثى التكافؤ أيضاً ويملك بعض الخواص اللافلزية . وبعد الألومنيوم يأتى السليكون وهو فلز رباعى التكافؤ يشبه الكربون من عدة نواحي ، ثم الفوسفور الخماسى التكافؤ والذى يشبه النتروجين في خواصه الكيميائية ، يليه الكبريت ذو الخواص اللافلزية الواضحة تماماً ثم الكلور وهو لافلز نشيط جداً وينتمى إلى فصيلة الهالوجينات السابقة الذكر . وأخيراً نصل إلى غاز خامل آخر هو الأرجون .

وإذا تتبعنا تغير خواص جميع العناصر الأخرى وجدنا أن هذا التغير يحدث ، بوجه عام ، حسب الترتيب الوارد عند العناصر الستة عشرة الأولى (باستثناء الهيدروجين والهلبيوم) . إذ يلي الأرجون فلز قلوى أحادى التكافؤ هو البوتاسيوم يليه فلز ثنائى التكافؤ هو الكالسيوم الشبيه بالمغنسيوم ... الخ .

وهكذا فإن تغير خواص العناصر الكيميائية كلما ازدادت كتلتها الذرية لا يتم باستمرار في اتجاه واحد ، بل يكون ذا طبيعة دورية . فبعد مرور عدد معين من العناصر تعود الخواص الأصلية إلى الظهور من جديد حيث تتكرر ، إلى حد ما ، خواص العناصر السابقة على نفس للنوال ولكن مع فروق كمية ونوعية بسيطة .

١٨ - الجدول الدورى للعناصر : أطلق مندلييف اسم الأدوار على سلاسل العناصر التى تتغير فيها الخواص بصورة متدرجة . مثال ذلك السلسلة المؤلفه من ثمانية عناصر ابتداء بالليثيوم حتى النيون وكذلك السلسلة التى تبدأ بالصوديوم وتنتهى بالأرجون . فإذا كتبنا هذين الدورين الواحد فوق الآخر بحيث يأتي الصوديوم تحت الليثيوم والأرجون تحت النيون ، حصلنا على الترتيب التالى للعناصر :

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

وحسب هذا الترتيب تقع فى الأعمدة الشاقولية العناصر المتشابهة فى الخواص والى تمتع بتكافؤ واحد كالليثيوم والصوديوم فى العمود الأول والبيريليوم والمغنسيوم فى العمود الثانى ... الخ .

وبعد أن قسم مندلييف جميع العناصر إلى أدوار ووضع كل دور تحت الآخر بحيث تقع العناصر المتشابهة فى الخواص ، والى تشكل مركبات متماثلة تحت بعضها بعضا حصل على جدول سماه الجدول الدورى للعناصر حسب الفصائل والسلاسل . ونورد فى أول الكتاب هذا الجدول بشكله الحالى بعد أن أضيفت إليه العناصر التى تم اكتشافها بعد مندلييف . ويتألف هذا الجدول من عشر سلاسل أفقية وثمانية أعمدة شاقولية أو فصائل تقع فيها العناصر المتشابهة الواحد تحت الآخر .

لننظر أولاً إلى ترتيب العناصر فى السلاسل الأفقية : تضم السلسلة الأولى عنصرين هما الهيدروجين والهلبيوم اللذان يشكلان الدور الأول . أما السلسلتان الثانية والثالثة ، فتتألفان من العناصر التى سبق ذكرها وتشكلان دورين يضم كل منهما ثمانية عناصر . ويبدأ كل من الدورين بفلز قلوى وينتهى بغاز خامل . وتسمى هذه الأدوار الثلاثة بالأدوار القصيرة .

تبدأ السلسلة الرابعة بفلز قلوى أيضاً هو الكالسيوم . وبناء على تغير الخواص فى السلسلتين السابقتين يمكننا أن نتوقع الأمر ذاته فى هذه السلسلة حيث يكون العنصر السابع هنا هالوجينا والعنصر الثامن غازاً خاملاً . بيد أن الأمر لا يتم على هذا النحو . إذ نلاحظ أن المكان السابع يشغله ، بدلاً من الهالوجين ، المنجنيز . وهو فلز يشكل أكاسيد قاعدية وحمضية يوجد بينها أكسيد واحد يشبه أكسيد الكلور (Cl_2O_7) وهو الأكسيد Mn_2O_7 . وتلى المنجنيز فى هذه السلسلة ثلاثة عناصر أخرى هى الحديد والكوبلت والنيكل تتشابه كثيراً فيما بينها . والسلسلة الخامسة تبدأ بالنحاس وتنتهى بغاز خامل هو الكريبتون . ثم تأتى السلسلة السادسة فتبدأ من جديد بفلز قلوى هو الروبيديوم ... الخ . وعليه فإن التكرار الكامل للخواص عند العناصر التى تلى الأرجون لا يظهر إلا بعد ثمانية عشر عنصراً . وليس بعد ثمانية عناصر كما فى السلسلتين الثانية والثالثة . وتشكل هذه العناصر الثمانية عشرة الدور الرابع المسمى بالدور الطويل والمؤلف من سلسلتين .

أما الدور الخامس الطويل ، فيتألف من السلسلتين التاليتين السادسة والسابعة . وهو يبدأ بفلز قلوى هو الروبيديوم وينتهى بغاز خامل هو الكريبتون .

وفى السلسلة الثامنة يلى اللثانوم أربعة عشر عنصر تسمى باللثانيات . وهى تشبه كثيراً اللثانوم كما تشابه فيما بينها . وبالنظر إلى هذا التشابه الذى يرجع إلى الطبيعة الخاصة لبناء ذرات اللثانيات (راجع البند ٣٢) فقد وضعت هذه الأخيرة خارج الجدول العام بحيث يشار إليها فى المربع الخاص باللثانوم .

ولما كان الغاز الخامل الذى يلى الكريبتون ، وهو الرادون ، يقع فى نهاية السلسلة التاسعة ، لذا فإن السلسلتين الثامنة والتاسعة تشكلان دوراً طويلاً أيضاً هو الدور السادس الذى يضم اثنين وثلاثين عنصراً .

لا تتغير كل خواص العناصر في الأدوار الطويلة بنفس النقط الوارد في الدورين القصيرين الثاني والثالث. إذ يلاحظ هنا نوع ما من الدورية في تغير الخواص داخل الأدوار ذاتها. وهكذا يزداد التكافؤ الأعلى بالنسبة للأكسجين في أول الأمر بصورة منتظمة لدى الانتقال من عنصر إلى آخر، ثم لا يلبث، بعد بلوغه قيمة عظمى في منتصف الدور أن يهبط إلى القيمة اثنين ويزداد بعدها مرة أخرى حتى القيمة سبعة في نهاية الدور. ولهذا تقسم الأدوار الطويلة كل منها إلى قسمين (أو سلسلتين).

تشكل السلسلة العاشرة الدور السابع غير المكتمل بعد، وهو يحوى تسعة عشر عنصراً تم الحصول على العنصر الأول منها والعناصر الثلاثة عشرة الأخيرة بطرق اصطناعية منذ وقت قريب نسبياً. والعناصر الأربعة عشرة التي تلى الأكتينيوم تشبه كثيراً في بناء ذراتها. ولهذا وضعت، على نحو اللثانيات، خارج الجدول العام تحت اسم الأكتينيات.

تحوى الأعمدة الشاقولية في الجدول، أو الفصائل، عناصر تتشابه في خواصها. ولهذا تظهر كل فصيلة شاقولية وكأنها عائلة طبيعية من العناصر. ويحوى الجدول تسعاً من هذه الفصائل. وقد أُشير إلى رقم الفصيلة بحرف روماني وضع في أعلاها.

تشكل عناصر الفصيلة الأولى أكاسيد صيغتها العامة R_2O بينما تشكل عناصر الفصيلة الثانية أكاسيد صيغتها RO وعناصر الفصيلة الثالثة تشكل أكاسيداً من النوع R_2O_3 ... الخ. وهكذا يوافق التكافؤ الأعلى بالأكسجين لعناصر كل فصيلة رقم هذه الفصيلة باستثناء حالات قليلة.

ومقارنة العناصر التي تنتمي إلى فصيلة واحدة نلاحظ بسهولة، أنه ابتداء من السلسلة الخامسة (الدور الرابع) يبدى كل عنصر تشابهاً أكبر ليس مع العناصر الواقعة فوقه أو تحته مباشرة وإنما مع العناصر التي يبعد عنها بخانة واحدة. فالبروم مثلاً في الفصيلة السابعة لا يجاور مباشرة الكلور واليود وإنما يفصله المنجنيز عن الكلور والتكتيوم عن اليود. كما يوجد في الفصيلة السادسة عنصران متماثلان هما السلينيوم والتلوروم يفصل بينهما الموليبدنوم الذي يختلف كثيراً عنها. وكذلك الأمر في الفصيلة الأولى حيث الروبيديوم يشبه جداً السيزيوم الواقع في السلسلة الثامنة

ولكنه قليل الشبه مع عنصر الفضة الواقع تحته مباشرة... الخ.

ويعود السبب فيما ذكر أعلاه إلى أن الأدوار الطويلة تبدأ في الظهور اعتباراً من السلسلة الرابعة. ويتألف كل دور من سلسلتين تقع الواحدة منها فوق الأخرى. وبما أن الخواص الفلزية تضعف في الدور الواحد من اليسار إلى اليمين، لذا يبدو واضحاً كون هذه الخواص عند عناصر السلسلة العليا (الزوجية) من كل دور طويل أبرز منها عند عناصر السلسلة السفلى (الفردية). ولاظهار التباين بين السلسل تكذب عناصر السلسل الزوجية في الأدوار الطويلة في يسار المكان المخصص لها في الجدول، بينما توضع عناصر السلسل الفردية في يمين هذا المكان.

وهكذا، فإنه ابتداء من الدور الرابع يمكن تقسيم كل فصيلة في الجدول الدوري إلى فئتين: فئة «زوجية» وتضم عناصر السلسل العليا، وفئة «فردية» تتألف من عناصر السلسل السفلى. أما عناصر الأدوار القصيرة التي أسماها مندلييف بالعناصر النموذجية، فتكون في الفصيلتين الأولى والثانية أقرب في خواصها إلى عناصر السلسل الزوجية كما تكون متزاحة نحو اليسار. وهي في الفصائل الأخرى أقرب إلى عناصر السلسل الفردية وتكون متزاحة نحو اليمين. ولهذا تجمع العناصر النموذجية عادة مع عناصر السلسل الزوجية والفردية التي تشابهها في فئة رئيسية بينما تسمى الفئة الأخرى بالفئة الثانوية.

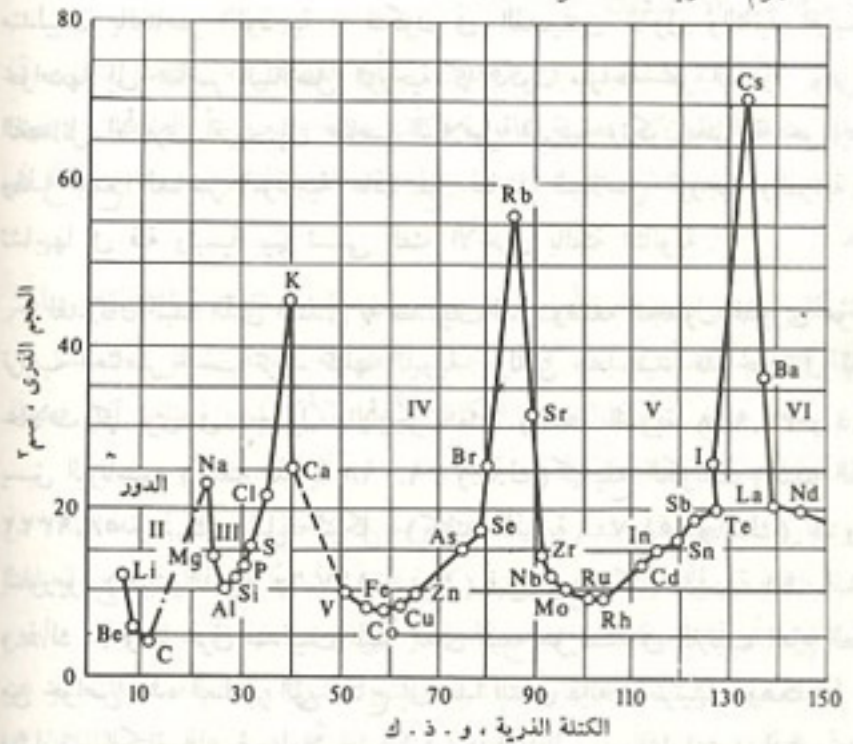
لقد كان المبدأ الذي اهتدى به مندلييف لدى وضعه للجدول الدوري هو مبدأ ترتيب العناصر حسب تزايد كتلتها الذرية. ولكن هذا المبدأ قد خرق في ثلاث حالات كما نرى في الجدول فالأرجون مثلاً (كتلته الذرية ٣٩,٩٤٨ و.ذ.ك) يسبق البوتاسيوم (كتلته الذرية ٣٩,٠٩٨ و.ذ.ك) كما يقع الكوبلت (كتلته الذرية ٥٨,٩٣٢٢ و.ذ.ك) قبل النيكل (كتلته الذرية ٥٨,٧٠ و.ذ.ك)، ويأتى التلوروم (كتلته الذرية ١٢٧,٦٠ و.ذ.ك) قبل اليود (كتلته الذرية ١٢٦,٩٠٤٥ و.ذ.ك). وهنا خرق مندلييف المبدأ الذي اتبعه هو نفسه في الترتيب العام انطلاقاً من خواص هذه العناصر التي تحتاج إلى هذا التتالي ذاته في ترتيبها. وهكذا لم يعتبر مندلييف الكتلة الذرية عاملاً حاسماً في هذا المجال، وإنما اعتمد لدى تحديده لمكان العنصر في الجدول على مجمل خواصه الذاتية. ولقد أظهرت الأبحاث اللاحقة أن ترتيب مندلييف للعناصر في الجدول الدوري كان صحيحاً تماماً ومتفقاً

مع بناء ذراتها (للمزيد من التفاصيل راجع الباب الثالث).

إذن تتغير في الجدول الدوري خواص العناصر وكتلتها الذرية وتكافؤها وطبيعتها الكيميائية حسب ترتيب معين سواء في الاتجاه الأفقي أو الشاقولي. وبموجب ذلك يتعين مكان العنصر في الجدول بخواصه وبالعكس فإن كل مكان في الجدول يوافق عنصراً يملك مجموعة معينة من الخواص. وعليه يمكن التنبؤ تماماً بخواص أى عنصر بعد معرفة مكانه في الجدول.

وليست الخواص الكيميائية للعناصر هي الوحيدة التي تتغير في الجدول بصورة دورية كدالة للكتلة الذرية بل هناك العديد من الخواص الفيزيائية للمواد البسيطة يتغير على نفس المنوال.

وتظهر الدورية في تغير الخواص الفيزيائية للمواد البسيطة بصورة واضحة لدى مقارنة الحجم الذرية لهذه المواد مثلاً*.



الشكل ١. علاقة الحجم الذري للعنصر بالكتلة الذرية

* الحجم الذري هو الحجم الذي يشغله مول واحد من ذرات المادة البسيطة في الحالة الصلبة.

وبين المنحنى الممثل على الشكل (١) كيف يتغير الحجم الذري للعناصر بازدياد الكتلة الذرية. إذ نرى أن الفلزات القلوية تملك أكبر الحجم الذرية.

ويلاحظ مثل هذا التغير الدوري في العديد من الثوابت الفيزيائية الأخرى للمواد البسيطة.

ولد ديمتري مندلييف في ٢٧ يناير، كانون الثاني (٨ فبراير، شباط) عام ١٨٣٤ في مدينة توبولسك من أب كان مديراً للمدرسة المدينة. وقد أنهى تعليمه الثانوي في هذه المدرسة ثم أتسب إلى المعهد التربوي في بطرسبرج لينتفرد حالياً حيث تخرج منه بمداية ذهبية عام ١٨٥٥.

وفي عام ١٨٥٩ حاز مندلييف على درجة الماجستير بعد دفاعه عن أطروحة عنوانها «الحجوم النوعية» وغادر البلاد في مهمة علمية إلى الخارج لمدة سنتين. وبعد عودته إلى روسيا انتخب أستاذاً في معهد بطرسبرج للتكنولوجيا، ثم عين بعدئذ بستين أستاذاً في جامعة بطرسبرج حيث تابع نشاطاته العلمية والتربوية خلال ثلاث وعشرين سنة.

وفي عام ١٨٩٢ عين مندلييف أميناً علمياً لمستودع المقاييس النموذجية والأوزان حيث أعاد تنظيمه وأتممه بمكتب الأوزان والمقاييس (يسمى حالياً بمعهد مندلييف لأبحاث علم المقاييس).

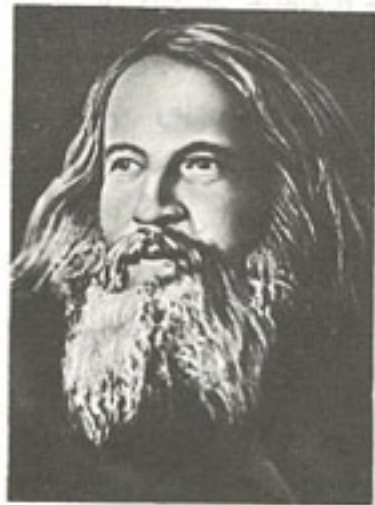
كانت أعظم نتائج أعمال مندلييف الخلاقة هي اكتشافه عام ١٨٦٩. وهو في الخامسة والثلاثين من عمره. للقانون الدوري ثم إيجاد الجدول الدوري

للعناصر. ومن أهم أعماله الأخرى ودراسة الهاليد المائية اعتماداً على أوزانها النوعية، وكذلك أطروحته التي قدمها لنيل شهادة الدكتوراه وحول اتحاد الكحول مع الماء، و«مفهوم الهاليد كتجمعات». هذا وتشكل المفاهيم الأساسية التي وضعها مندلييف في النظرية الكيميائية للمحاليل جزءاً هاماً في النظرية الحديثة للمحاليل.

ومن أشهر أعماله كتابه «مبادئ الكيمياء» الذي عولجت فيه الكيمياء اللاعضوية. لأول مرة. من وجهة نظر القانون الدوري.

ويجمعه بين النظرية والتطبيق. أول مندلييف طلباً حياته اهتماماً بالعلم نحو تطور الصناعة في بلده.

وفي عام ١٩٦٩ احتضنت الأوساط العلمية في الاتحاد السوفيتي والعديد من بلدان العالم بذكرى مرور مئة عام على اكتشاف مندلييف للقانون الدوري ووضعه الجدول الدوري للعناصر.



ديمتري مندلييف (١٨٣٤ - ١٩٠٧)

١٩ - أهمية الجدول الدوري . لعب الجدول الدوري للعناصر دوراً كبيراً في التطور اللاحق للكيمياء . فإلى جانب كونه أول تصنيف طبيعي للعناصر الكيميائية ، يبين أنها تشكل جملة منتظمة وأنها ترتبط ارتباطاً وثيقاً ببعضها بعضاً ، فقد كان سلاحاً قوياً اعتمد عليه في الأبحاث اللاحقة .

وحين وضع مندليف جدولته على أساس اكتشافه للقانون الدوري ، كان العديد من العناصر لا يزال مجهولاً بعد . فقد كان عنصر السكندريوم الذي يقع في الدور الرابع غير معروف وقتئذ . وقد كان التيتانيوم يلي الكالسيوم من حيث الكتلة الذرية ، إلا أنه لم يكن ممكناً وضعه بعد الكالسيوم مباشرة ، وذلك لأنه لو قنا بذلك لوقع التيتانيوم في الفصيلة الثالثة في حين أنه يشكل أكسيداً صيغته TiO_2 . أضف إلى ذلك أن خواصه الأخرى تدل على ضرورة انتزاعه إلى الفصيلة الرابعة . ولهذا تخطى مندليف خانة واحدة أي أنه ترك مكاناً شاغراً بين الكالسيوم والتيتانيوم . وعلى نفس القياس ترك في الدور الرابع بين الزنك والزرنيخ مكانين شاغرين يشغلها حالياً عنصرا الجاليوم والجرمانيوم . ولقد بقيت أماكن شاغرة في السلاسل الأخرى أيضاً . ولم يكن مندليف متأكداً من وجود عناصر ، مجهولة في حينه ، يجب أن تملأ هذه الأماكن فحسب بل ذهب أبعد من ذلك حيث أخذ يتنبأ بخواص هذه العناصر معتمداً على أماكنها بين العناصر الأخرى في الجدول الدوري . فأعطى أحدها ، وهو الذي يقع بين الكالسيوم والتيتانيوم ، اسم ايكبا - البور (نظراً لأن خواصه يجب أن تشبه خواص البور) ، كما سمى العنصرين الآخرين اللذين ترك لهما مكانين شاغرين في الجدول بين الزنك والزرنيخ بايكبا - ألومنيوم وايكبا - سليكون .

ولقد تأكدت تنبؤات مندليف بشكل واضح جداً خلال السنوات الخمسة عشرة التالية : إذ اكتشفت العناصر الثلاثة التي توقعها مندليف . فقد اكتشف أولاً الكيميائي الفرنسي ليكوك دي بوابودران عنصر الجاليوم الذي يملك جميع خواص الايكبا - ألومنيوم . وسرعان ما اكتشف نلسون في السويد عنصر السكندريوم الذي يملك خواص الايكبا - بور . وأخيراً ، بعد مرور عدة سنوات على ذلك ، اكتشف ونكلر في ألمانيا عنصراً سماه بالجرمانيوم وهو يطابق تماماً الايكباسليكون الذي تنبأ به مندليف .

ولإعطاء فكرة عن الدقة المدهشة لتنبؤات مندليف نورد أدناه مقارنة بين الخواص التي تنبأ بها من أجل الايكباسليكون عام ١٨٧١ وخواص الجرمانيوم الذي اكتشف عام ١٨٨٦ :

خواص الايكبا - سليكون	خواص الجرمانيوم
الايكباسليكون Es . فلز قابل للانصهار يمكن أن يتطاير بالتسخين الشديد .	الجرمانيوم Ge عنصر رمادي ينصهر في الدرجة $936^{\circ}C$ ويتطاير في درجات الحرارة المرتفعة
تبلغ كتلته الذرية ٧٢ تقريباً	تساوي الكتلة الذرية لـ Ge ٧٢.٥٩
وتبلغ كثافته حوالي ٥.٥ جم/سم ^٣	وتبلغ كثافته عند الدرجة $20^{\circ}C$ ٥.٣٥ جم/سم ^٣
EsO ₂ يتحلل بسهولة	GeO ₂ يتحلل بسهولة بالكربون أو الهيدروجين متحولاً إلى الفلز Ge
تقرب كثافة EsO ₂ من ٤.٧ جم/سم ^٣	تساوي كثافة GeO ₂ عند الدرجة $18^{\circ}C$ ٤.٧٠٣ جم/سم ^٣
EsCl _٤ سائل يغلي حوالي الدرجة $90^{\circ}C$ وتقرّب	GeCl _٤ سائل يغلي عند الدرجة $83^{\circ}C$ وتساوي
كثافته من ١.٩ جم/سم ^٣	كثافته عند الدرجة $18^{\circ}C$ ١.٨٨ جم/سم ^٣

ولقد كان اكتشاف الجاليوم والسكندريوم والجرمانيوم بمثابة نصر عظيم للقانون الدوري .

لعب الجدول الدوري دوراً هاماً في تعيين التكافؤ والكتل الذرية لبعض العناصر . فثلاً كان عنصر البيريليوم يعتبر لفترة طويلة قريباً للألومنيوم ولذلك أعطيت لأوكسيده الصيغة Be_2O_3 . وبناء على التركيب المثوى والصيغة المقترحة لأوكسيد البيريليوم فقد اعتبرت كتلته الذرية مساوية ١٣.٥ . ولكن الجدول الدوري يشير إلى وجود مكان واحد فقط للبيريليوم وهو المكان الواقع فوق المغنسيوم ، لذا يجب أن تكون صيغة أوكسيده كما يلي BeO ومنها ينتج أن الكتلة الذرية للبيريليوم تساوي ٩ . وسرعان ما تأكدت هذه النتيجة لدى تعيين الكتلة الذرية للبيريليوم بواسطة كثافة بخار كلوريد .

وبصورة مماثلة أصبح الجدول الدوري منطلقاً لتصحيح الكتل الذرية لبعض العناصر. فثلاً اعتبرت أولاً الكتلة الذرية للـسيزيوم مساوية ١٢٣,٤. ولكن عندما رتب مندلييف العناصر في الجدول وجد أن خواص السيزيوم تقضى بأن يقع في الفئة الرئيسية من الفصيلة الأولى تحت الروبيديوم بحيث تكون كتلته الذرية حوالي ١٣٠. وتدل القياسات الحديثة على أن الكتلة الذرية للـسيزيوم تساوي ١٣٢,٩٠٥٤ و.ذ.ك.

وفي الوقت الحاضر لا يزال القانون الدوري المبدأ الرائد والموجه في الكيمياء. فبناء عليه حضرت اصطناعياً في السنوات العشر الأخيرة عناصر ما وراء اليورانيوم (transuranium elements) التي تقع بعد اليورانيوم في الجدول الدوري. ولقد تم الحصول لأول مرة على أحد هذه العناصر، وهو العنصر رقم ١٠١، عام ١٩٥٥ وسمي بالمندليفيوم تكريماً لهذا العالم الروسي الفذ.

لم تقتصر الأهمية البالغة لاكتشاف القانون الدوري وإيجاد تصنيف العناصر الكيميائية على الكيمياء فحسب بل تعدتها إلى الفلسفة ومفاهيمنا العامة حول الكون. فقد بين مندلييف أن العناصر الكيميائية تؤلف جملة منتظمة تشكل القانون الأساسي للطبيعة. ولقد انعكس ذلك على موضوع الديالكتيك المادى حول الترابط المتبادل بين الظواهر الطبيعية. وبإظهاره العلاقة بين خواص العناصر الكيميائية وكمية المادة في ذراتها قدم القانون الدوري برهاناً ساطعاً لأحد القوانين العامة في تطور الطبيعة وهو قانون تحول الكم إلى الكيف.

ولقد ساعد التطور اللاحق للعلم، اعتياداً على القانون الدوري، في فهم بناء المادة بشكل أكثر عمقاً مما كان ممكناً أيام مندلييف كما أعطت نظرية بناء الذرة التي وضعت في القرن العشرين القانون الدوري وضوحاً أكثر عمقاً. ولقد تحققت نبوءة مندلييف في أن القانون الدوري لا يهدده الفشل ولكن ما يحتاجه هو التطور والاكتمال فقط.

الباب الثالث

بناء الذرة. تطور القانون الدوري

سادت في العلم فترة طويلة فكرة فحواها هو أن الذرات لا تقبل التجزئة. أي أنها تحتوي على مكونات أبسط. وكان الرأي المتفق عليه أيضاً يقضى بأن الذرات لا تخضع للتغيير: إذ لا تستطيع ذرة عنصر ما، عند أية شروط كانت، أن تتحول إلى ذرة عنصر آخر.

إلا أنه ثبت في نهاية القرن التاسع عشر عدد من الحقائق التي أكدت التركيب المعقد للذرات واحتمال تحولها فيما بينها. ومن بين هذه الحقائق اكتشاف الإلكترون من قبل الفيزيائي الإنكليزي طومسون عام ١٨٩٧.

والإلكترون دقيقة عنصرية تملك أصغر شحنة كهربائية سالبة يمكن وجودها في الطبيعة ($1,602 \times 10^{-19}$ كولون). وتساوي كتلة الإلكترون $9,1095 \times 10^{-31}$ جراماً، أي أنها أصغر من كتلة ذرة الهيدروجين بألفي مرة تقريباً. ولقد ثبت أن الإلكترونات يمكن استخراجها من أي عنصر: فهي مثلاً تقوم بنقل التيار في الفلزات، وتظهر في اللهب، كما يطلق العديد من المواد الإلكترونية أثناء التسخين أو التعريض للضوء أو الأشعة السينية. ومن هنا ينتج أن الإلكترونات موجودة في ذرات جميع العناصر. بيد أن الإلكترونات مشحونة بشحنة سالبة، بينما لا تملك أن توجد في الذرات، بالإضافة إلى الإلكترونات، دقائق أخرى مشحونة بشحنة موجبة. وتعتبر آخر، فإن الذرات ليست سوى تركيبات معقدة مبنية من وحدات بنوية أصغر.

ولقد لعب اكتشاف النشاط الإشعاعي ودراسة فيما بعد دوراً كبيراً في إيجاد الطبيعة المعقدة للذرة والتعرف على بنيتها.

٢٠ - النشاط الإشعاعي. أطلقت تسمية النشاط الإشعاعي على ظاهرة بث

بعض العناصر لأشعة تستطيع النفوذ عبر المواد وتأيين الهواء وتسويد لوحات التصوير .
ولقد لاحظ الفيزيائي الفرنسي بيكريل لأول مرة (عام ١٨٩٦) هذه الظاهرة عند
مركبات اليورانيوم . وسرعان ما أثبتت ماري كوري - سكلودوفسكايا أن مركبات
الثوريوم ذات نشاط إشعاعي . فقد توصلت مع زوجها الفيزيائي الفرنسي بيير كوري في
عام ١٨٩٨ إلى اكتشاف عنصرين مشعين جديدين في خامات اليورانيوم . وقد أسمت
أحدهما البولونيوم (من الكلمة اللاتينية Polonia وتعني بولونيا) والآخر الراديوم (من
الكلمة اللاتينية radius وتعني الشعاع) . ولقد تبين أن العنصرين الجديدين أكثر نشاطاً
إشعاعاً من اليورانيوم والثوريوم .



ماري كوري - سكلودوفسكايا

(١٨٦٧ - ١٩٣٤)

ولدت ماري كوري - سكلودوفسكايا في ٧ نوفمبر
(نشرين الثاني) عام ١٨٦٧ في وارسو . ولقد ساهمت في
مساهمة فعالة في الحركة الثورية كمعضو في الحلقة التي
تنظمها تلاميذ والدها الذي كان يدرس الرياضيات
والفيزياء في المدرسة . وبعد تخرجها من الجامعة في باريس
اعتنت ماري مع زوجها بيير كوري بدراسة النشاط
الإشعاعي . ومنحت تقديراً لاكتشافاتها البارزة في هذا
المجال درجة الدكتوراه في العلوم الفيزيائية . وبعد وفاة
زوجها (عام ١٩٠٦) تابعت ماري كوري نشاطها العلمي
حول دراسة العناصر المشعة . وتمكنت عام ١٩١٠ من
الحصول على فخر الراديوم لأول مرة . وقد منحت ماري
كوري جائزة نوبل مرتين (في الكيمياء والفيزياء) .
واتخذت منذ عام ١٩٢٦ عضواً شرفياً في أكاديمية العلوم
السوفيتية .

ولقد ثبت من الأبحاث التي قام بها الزوجان كوري والفيزيائي الإنكليزي رذرفورد
أن الإشعاع المنطلق من مادة مشعة غير متجانس : فهو ينقسم تحت تأثير مجال
(حقل) مغنطيسي إلى ثلاث حزمات من الأشعة إحداهما لا تغير اتجاه سيرها . بينما
تنحرف الحزمتان الأخريان في جهتين متعاكستين أي نحو اليسار ونحو اليمين .

ولقد سميت الأشعة التي لا تنحرف في المجال (الحقل) المغنطيسي . وبالتالي
لا تحمل شحنة كهربائية . بأشعة γ (أشعة جاما) . وهي عبارة عن إشعاع كهربائي

مغنطيسي يشبه الأشعة السينية (أشعة رونتجن) ويملك قدرة نفوذ هائلة .

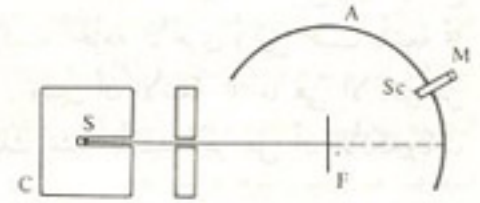
وبدل انحراف الحزمتين الأخريين تحت تأثير مجال مغنطيسي على أنها تتألفان من
دقائق مشحونة كهربائياً . كما يشهد الاتجاهان المتعاكسان لهذين الانحرافين بأن تركيب
إحدى الحزمتين يحوي دقائق مشحونة بشحنة سالبة (وقد سمي هذا النوع من الإشعاع
بأشعة β «أشعة بتا») بينما تدخل في تركيب الحزمة الأخرى (التي سميت بأشعة α
«أشعة ألفا») دقائق ذات شحنة موجبة . وتبين أن الأشعة β ما هي إلا دق من
الألكترونات السريعة الحركة . وجاء ذلك بمثابة تأكيد آخر على أن الألكترونات
تدخل في تركيب الذرات .

وبالنسبة إلى الأشعة α ذات الشحنات الموجبة . فقد ظهر أنها تتألف من دقائق
تساوي كتلتها كتلة ذرة الهليوم كما تساوي القيمة المطلقة لشحنتها ضعف شحنة
الألكترون . ولقد أثبت رذرفورد بتجربة مباشرة أن هذه الدقائق ليست سوى ذرات
الهليوم المشحونة . إذ وضع أنبوباً زجاجياً رقيقاً يحوي كمية قليلة من الراديوم داخل
أنبوب آخر سميك الجدران تم تفريغه بعد ذلك من الهواء . وكانت النتيجة أن
اخترقت الأشعة α الجدران الرقيقة للأنبوب الداخلي بينما لم تتمكن من اختراق
الجدران السميكة للأنبوب الخارجي . وهكذا بقيت الدقائق α في الفراغ الكائن بين
الأنبوبين . حيث تم بواسطة التحليل الطيفي الكشف عن وجود الهليوم في هذا
الفراغ .

يمكن تفسير نتائج هذه التجربة بأن الراديوم يتفكك أثناء عملية الإشعاع متحولاً
إلى ذرات لعناصر أخرى . وهو في مثالنا هذا ذرات الهليوم . ولقد ثبت فيما بعد أن
هناك ناتجاً آخر لتفكك الراديوم هو عنصر الرادون الذي يعتبر عنصراً مشعاً ويسمى
إلى عائلة الغازات الحاملة . هذا وقد تم الحصول على نتائج مماثلة أثناء دراسة العناصر
المشعة الأخرى .

٢١ - النموذج النووي للذرة . أكدت دراسة النشاط الإشعاعي قضية تعقد
تركيب الذرات وبدأ التساؤل حول بناء الذرة وبنيتها الداخلية . وبناء على النموذج
الذي اقترحه طومسون عام ١٩٠٣ ، فإن الذرة تتألف من شحنة موجبة تتوزع
بالتساوي في حجم الذرة كله ومن الكتلونات تتأرجح داخل هذه الشحنة . وللتأكد
من صحة فرضية طومسون وكذلك إجراء تعيين أدق للبناء الداخلي للذرة قام

رذرفورد بسلسلة من التجارب تتعلق بتشتت الدقائق α في صفائح فلزية رقيقة ويمثل الشكل ٢ مخططاً لهذه التجارب . فقد وضع منبع S الإشعاع α داخل فجوة في مكعب من الرصاص C بحيث يتسنى الحصول على تيار من الدقائق α يتدفق في اتجاه معين . وتحدث هذه الدقائق وميضاً لدى سقوطها على شاشة Sc ومطلبية بكبريتيد الزنك علماً بأنه يمكن بواسطة المكبرة M رؤية هذا الوميض وحساب عدد الومضات التي تظهر على الشاشة عند سقوط كل دقيقة من دقائق α عليها . ولقد وضعت بين منبع الإشعاع والشاشة



الشكل ٢ . مخطط لتجربة تشتت الدقائق α

صفیحة رقيقة من فلز معين F . هذا ويعطى عدد الومضات التي تظهر على الشاشة فكرة حول تشتت الدقائق α أى انحرافها عن الاتجاه الأصلي وذلك أثناء مرورها خلال الصفیحة F .

أرنست رذرفورد . أحد مشاهير العلماء في مجال النشاط الإشعاعي وبناء الذرة . ولد في ٣٠ أغسطس (آب) من عام ١٨٧١ في مدينة نلسون (نيوزيلندا) . وكان أستاذاً للفيزياء في جامعة مونتريال (كندا) . ثم في مانشستر اعتباراً من عام ١٩٠٧ وفي جامعة كامبريدج في لندن منذ عام ١٩١٩ .

وبدأ رذرفورد يهتم منذ عام ١٩٠٠ بدراسة ظاهرة النشاط الإشعاعي . فاكتشف ثلاثة أنواع من الأشعة التي ينبعثها المواد المشعة . واقترح (مع العالم سودي) نظرية للتفكك الإشعاعي كما يبرهن على تشكل اللطيم أثناء العديد من العمليات الإشعاعية . وهو الذي اكتشف نواة الذرة ووضع النموذج النووي للذرة مؤسساً بذلك العلم الحالي لبناء الذرة . وفي عام ١٩١٩ حقق لأول مرة تحولاً اصطناعياً لبعض العناصر الثابتة بقذفها بدقائق ألفا (α) . وقد منح في عام ١٩٠٨ جائزة نوبل . وتم انتخابه عضواً شرفياً في أكاديمية العلوم السوفيتية .



أرنست رذرفورد (١٨٧١ - ١٩٣٧)

ولقد تبين أن معظم الدقائق α تمر خلال الصفیحة دون أن تغير اتجاهها بالرغم من أن ثخن الصفیحة يعادل مئات الآلاف من الأقطار الذرية . ومع ذلك فإن عدداً قليلاً من الدقائق α ينحرف قليلاً ، كما أن بعضاً منها يغير بشدة اتجاه حركته ويرتد إلى الوراء وكأنه اصطدم بحاجز سميك . هذا وكان من الممكن مراقبة الانحراف الشديد للدقائق α وذلك بتحريك الشاشة مع المكبرة على طول القوس A . يستخلص من نتائج هذه التجارب أن القسم الأعظم من المجال الذي تشغله ذرة الفلز لا يحوى دقائق ثقيلة . ولا يمكن أن تتواجد فيه سوى الإلكترونات . ذلك أن كتلة الإلكترون أقل من كتلة الدقيقة α بـ ٧٥٠٠ مرة تقريباً . وعليه فإن الاصطدام بالإلكترون لا يمكن أن يؤثر عملياً على اتجاه حركة الدقيقة α . أما حالات الانحراف للدقائق α . وحتى ارتدادها إلى الوراء . فلا يمكن أن تفسر إلا باحتواء الذرة على نواة ثقيلة ما يتمركز فيها الجزء الأعظم من كتلة الذرة كلها . وتحتل هذه النواة حجماً صغيراً جداً (وهذا ما يفسر ندرة اصطدام الدقائق α بها) كما يجب أن تملك شحنة موجبة هي التي تسبب ارتداد دقائق α ذات الشحنة المماثلة .

واستناداً إلى هذه الاعتبارات اقترح رذرفورد في عام ١٩١١ المخطط التالي لبناء

الذرة والذي سمي بالنموذج النووي للذرة : تتألف الذرة من نواة موجبة الشحنة يتمركز فيها القسم الأعظم من كتلة الذرة وتدور حولها الإلكترونات . وتتبادل الشحنة الموجبة للنواة مع مجموع الشحنات السالبة للإلكترونات بحيث تكون الذرة ككل معتدلة (محايدة) كهربائياً . وتتوازن قوة الطرد المركزي (القوة النابذة) الناتجة عن دوران الإلكترونات مع قوة الجذب الاستاتيكي الكهربائي للإلكترونات نحو النواة ذات الشحنة المعاكسة . وتعتبر أبعاد النواة صغيرة جداً بالمقارنة مع أبعاد الذرة ككل : إذ يكون قطر الذرة من مرتبة 10^{-10} سم بينما يبلغ قطر النواة حوالي 10^{-13} سم .

وكما ازدادت شحنة نواة الذرة ، اشتد تدافع الدقيقة α عنها وكثرت حالات الانحراف الشديد للدقائق α المارة خلال طبقة الفلز عن مسارها الأصلي . ولهذا تسمح تجارب تشتت الدقائق α ليس فقط بالكشف عن وجود نواة الذرة وإنما بتعيين شحنتها أيضاً . ولقد نتج من تجارب رذرفورد أن شحنة النواة (مقدرة بوحدات شحنة الإلكترون) تساوي عددياً رقم ترتيب (العدد الذري) العنصر في

٦٦

٦٧

الجدول الدوري . وقد أكد ذلك موزلى حيث أثبت في عام ١٩١٣ وجود علاقة بسيطة بين أطوال أمواج خطوط معينة في طيف الأشعة السينية (أشعة رونتجن) للعنصر والرقم الترتيبي (العدد الذرى) له ، كما عين شادويك بدقة كبيرة عام ١٩٢٠ شحنات النوى الذرية لعدد من العناصر بواسطة تشتت الدقائق α .

وبعد ذلك تم تحديد المعنى الفيزيائى لرقم ترتيب (العدد الذرى) العنصر في الجدول الدوري : إذ تبين أن رقم ترتيب العنصر هو أهم ثابت له ، وهو يرمز إلى الشحنة الموجبة لنواة ذرة هذا العنصر . هذا وينتج من كون الذرة معتدلة كهربائياً أن عدد الالكترونات التى تدور حول النواة يساوى هو الآخر العدد الذرى (رقم ترتيب العنصر) للعنصر .

ولقد أعطى هذا الاكتشاف تأكيداً جديداً على ترتيب العناصر في الجدول الدوري ، كما أزال التناقض الظاهرى في هذا الجدول والخاص بوضع بعض العناصر ذات الكتلة الذرية الأكبر قبل العناصر ذات الكتلة الذرية الأصغر (التيلوريوم واليود . الأرجون والبوتاسيوم . الكوبلت والنيكل) . فلقد تبين أنه لا يوجد أى تناقض هنا نظراً لأن مكان العنصر في الجدول يتعين بشحنة نواة ذرته . كما ثبت تجريبياً أن شحنة نواة ذرة التيلوريوم تساوى ٥٢ بينما تساوى شحنة نواة ذرة اليود ٥٣ . وعليه يجب أن يقع التيلوريوم قبل اليود بالرغم من أن كتلته الذرية أكبر . ونجد الأمر نفسه تماماً عند الأرجون والبوتاسيوم وعند النيكل والكوبلت حيث يظهر أن شحنات نوى هذه العناصر تتفق تماماً مع ترتيبها في الجدول الدوري . وهكذا فإن شحنة نواة الذرة هى القيمة الأساسية التى تتعلق بها خواص العنصر كما يتوقف عليها موقع العنصر في الجدول الدوري . لذا يمكن في الوقت الحاضر التعبير عن قانون مندلييف الدوري على النحو التالى :

إن خواص العناصر والمواد البسيطة والمعقدة المتكونة منها هى تابع دورى لشحنة نواة ذراتها .

ولقد ساعد تعيين الأعداد الذرية للعناصر حسب شحنات نوى ذراتها على تعيين العدد الكلى للأماكن الواقعة في الجدول الدوري بين الهيدروجين ذى العدد الذرى ١ واليورانيوم (ذى العدد الذرى ٩٢) الذى اعتبر في ذلك الوقت العنصر الأخير في

الجدول الدوري . وعندما كانت نظرية البنية الذرية في مراحلها الأولية بقيت الأماكن ٤٣ . ٦١ . ٧٢ . ٧٥ . ٨٥ . ٨٧ ، شاغرة الأمر الذى دل على احتمال وجود عناصر أخرى لم نكتشف بعد . وبالفعل . فقد اكتشف عام ١٩٢٢ عنصر الهافنيوم الذى شغل المكان ٧٢ ثم تلاه في عام ١٩٢٥ عنصر الرينيوم الذى شغل المكان ٧٥ ، أما العناصر التى يجب أن تشغل الأماكن الأربعة الشاغرة الأخرى في الجدول ، فقد تبين أنها عناصر مشعة وليست موجودة في الطبيعة ، إلا أنه أمكن الحصول عليها بطريقة اصطناعية . وقد سميت العناصر الجديدة على النحو التالى : التكنيتيوم (عدده الذرى ٤٣) والبروميثيوم (عدده الذرى ٦١) والأستاتين (٨٥) والفرنسيوم (٨٧) . وفي الوقت الحاضر يمكن القول أن جميع الخانات الواقعة بين الهيدروجين واليورانيوم ممتلئة . إلا أن الجدول الدوري نفسه لا يعتبر مكتملاً نهائياً حيث إن اكتشاف عناصر ما وراء اليورانيوم يشهد على ذلك (لمزيد من التفاصيل راجع البند ٣٧) .

٢٢ - الطيوف الذرية . كان النموذج النووى المتطور الذى اقترحه رذرفورد خطوة هامة نحو التعرف على بناء الذرة . فالخطوط الرئيسية لهذا النموذج ، وهى احتواء الذرة على نواة ثقيلة ذات شحنة موجبة ومحاطة بالالكترونات ، قد صمدت أمام الانتقادات وتأكدت بعدد كبير من التجارب . إلا أن نموذج رذرفورد المذكور جاء في بعض الحالات متناقضاً مع بعض الحقائق المثبتة آنذ بصورة لا تقبل الجدل . ونذكر فيما يلى حالتين لهذا التناقض : ففي الحالة الأولى لم تستطع نظرية رذرفورد تفسير ظاهرة ثبات الذرة . فالالكترون ، الذى يدور حول نواة مشحونة بشحنة موجبة ، يجب أن يصدر ، كإية شحنة كهربائية تتحرك بصورة دورية ، طاقة كهربائية مغنطيسية على شكل أمواج ضوئية . ولكن الإلكترون يفقد عند إصداره للضوء جزءاً من طاقته الأمر الذى يؤدى إلى حدوث خلل في التوازن القائم بين قوة الطرد المركزى الناجمة عن دورانه وقوة الجذب الاستافى الكهربائى له نحو النواة . ولكى يستعاد هذا التوازن يجب على الالكترون أن ينتقل إلى مكان أقرب إلى النواة أى أنه سيقترّب تدريجياً من النواة وهو يصدر باستمرار طاقة كهربائية مغنطيسية . وبعد أن يستنفذ كل طاقته «يسقط» الالكترون في النواة ، أى أن الذرة تتحطم وينتهى وجودها . وهذا يتعارض مع الخواص الفعلية للذرات التى تؤكد بأن هذه الأخيرة عبارة عن تشكيلات ثابتة تستطيع التواجد فترة طويلة جداً دون أن تتحطم .

وفي الحالة الثانية ، فقد أعطى نموذج رذرفورد نتائج خاطئة حول طبيعة الطيف الذرية . ونذكر بأنه عندما يمر الضوء المنبعث من جسم سائل أو صلب مسخن حتى الدرجة البيضاء عبر منشور من الزجاج أو الكوارتز يظهر على الشاشة الكائنة وراء المنشور ما يسمى بالطيف المستمر الذي يتألف القسم المرئي منه من حزمة ملونة تحوي كافة ألوان قوس قزح ° . وتعزى هذه الظاهرة إلى أن إشعاع الجسم المذمور يتألف من موجات كهربائية مغناطيسية ذات ترددات مختلفة وتعاني انحرافات متباينة لدى عبورها للمنشور فتقع من جراء ذلك على أماكن مختلفة من الشاشة .

وللحصول على الطيف يمكن الاستعاضة عن المنشور بشبكة الحيود أو الانعراج (diffraction) . وهي عبارة عن لوحة زجاجية حفرت على أحد وجهيها خطوط دقيقة متوازية وقريبة جداً من بعضها بعضاً (حوالي ١٥٠٠ خطاً في المليمتر الواحد) . يتحلل الضوء لدى مروره خلال هذه الشبكة ويكون طيفاً يشبه الطيف الذي يعطيه المنشور . هذا ويعتبر الحيود (الانعراج) . الذي تنصف به أية حركة موجية . واحداً من البراهين الأساسية على الطبيعة الموجية للضوء .

يعطى الإشعاع الصادر عن الأجسام الصلبة أو السائلة طيفاً مستمراً دوماً . أما الإشعاع الصادر عن الغازات والأبخرة المسخنة جداً . فيحوى ، خلافاً لإشعاع الأجسام الصلبة والسوائل ، أطوالاً محددة من الموجات فقط . ولهذا فهو يعطى على الشاشة ، بدلاً من الطيف المستمر ، سلسلة من الخطوط الملونة تفصل بينها مسافات مظلمة . ويتوقف عدد هذه الخطوط وترتيبها على طبيعة الغاز أو البخار المسخنين .

فأبخرة البوتاسيوم مثلاً تعطي طيفاً يتألف من ثلاثة خطوط اثنان منها أحمران والثالث بنفسجي . أما طيف أبخرة الكالسيوم . فيضم عدة خطوط حمراء وصفراء وخضراء ... إلخ . وتدعى مثل هذه الطيف بالطيف الخطية . ويمثل الشكل ٣ الطيف الذري للهيدروجين في المجالين المرئي وفوق البنفسجي القريب . هذا ولتعيين التركيب الكمي والكيفي للمواد يستعان على نطاق واسع بالحقيقة القائلة بأن ذرات كل

• يمتد هذا الطيف خارج مجال الترددات الواصفة للضوء المرئي أي يشمل المجالين فوق البنفسجي (الترددات الأكبر) وتحت الأحمر (الترددات الأصغر) .

عنصر تعطي طيفاً محددًا تمامًا وخاصًا بهذا العنصر فقط علمًا بأن شدة الخطوط الطيفية الموافقة تزداد كلما ازدادت نسبة العنصر في العينة المأخوذة . وتسمى هذه الطريقة في البحث بالتحليل الطيفي .

H _α	H _β	H _γ	H _δ					
λ=656.3	486.1	434.0	410.2	364.6	nm			

الشكل ٣ . مخطط الطيف الذري للهيدروجين في المجال المرئي من الضوء (تظهر على المخطط الرموز المتفق عليها بالنسبة إلى الخطوط وأطوال الموجات)

وكما ذكر أعلاه ، فإن الإلكترون الدائر حول النواة يجب أن يقترب منها مغيباً باستمرار سرعة حركته . ويتعين تردد الضوء الصادر عن الإلكترون بتردد دورانه ، أي أن هذا الأخير يجب أن يتغير باستمرار أيضاً . ويعنى ذلك أن طيف إشعاع الذرة يجب أن يكون مستمراً . وهذا الكلام يتعارض ، كما رأينا ، مع الأمر الواقع . إذن لم تستطع نظرية رذرفورد أن تعلل وجود الذرات الثابتة واحتوائها على أطيف خطية . حقق العالم نيلس بور في عام ١٩١٣ خطوة أساسية في تطوير مفهوم بناء الذرة . فقد اقترح نظرية تربط النموذج النووي للذرة بنظرية الكم في الضوء .

٢٣ - نظرية الكم في الضوء : أثبت بلانك عام ١٩٠٠ أن قدرة الجسم الساخن على بث الإشعاع لا يمكن أن تفسر كميًا بصورة صحيحة إلا على أساس الافتراض بأن طاقة الإشعاع لا تصدرها أو تمتصها الأجسام بصورة مستمرة بل بصورة متقاطعة . أي على شكل دفعات مستقلة تسمى بالكمات (quanta) . وعندئذ ترتبط طاقة E كل دفعة من هذه الدفعات مع تردد الإشعاع ν بعلاقة سميت بمعادلة بلانك :

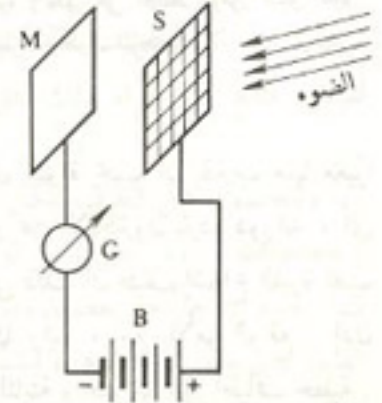
$$E = h\nu$$

ويعتبر معامل التناسب h المسمى بثابت بلانك ثابتاً عاماً ويساوى ٦,٦٢٦ × ١٠^{-٣٤} جول × ثانية .

وبقي بلانك نفسه فترة طويلة يعتقد بأن إصدار وامتصاص الضوء على شكل كمات هو خاصية عند الأجسام المشعة وليست من خواص الإشعاع نفسه الذي

• ماكس بلانك (١٨٥٨ - ١٩٤٧) فيزيائي ألماني مشهور وحائز على جائزة نوبل . كرس معظم أعماله للبحث في مجال الترموديناميك والإشعاع الحراري . ولقد لعب المفهوم الذي وضعه بلانك حول الطبيعة الكمية للإشعاع وامتصاص الطاقة دوراً هاماً جداً في تطور العلم الحديث .

بإمكانه أن يملك أية طاقة وبالتالي يمكن امتصاصه باستمرار . ولكن اينشتاين توصل عام ١٩٠٥ . لدى تحليله لظاهرة الأثر الضوئي الكهربائي . إلى نتيجة مفادها أن الطاقة الكهربائية المغناطيسية (الإشعاعية) توجد فقط على شكل كمات . وبالتالي فإن الإشعاع هو سيل من «دقائق» مادية (فوتونات photons) لا تقبل التجزئة وتحتوي طاقتها بمعادلة بلانك .



الشكل ٤ : مخطط الجهاز المخصص لدراسة الأثر الضوئي الكهربائي :
M - لوحة من الفلز قيد الدراسة . S - شبكة . B - مصدر للجهد الكهربائي المستمر . G - جلفانومتر

يعرف الأثر الضوئي الكهربائي بأنه إصدار الفلز للإلكترونات تحت تأثير ضوء ساقط عليه .

ولقد درس هذه الظاهرة ستولتوف^١ بين عامي ١٨٨٨ و ١٨٩٠ . ويمثل الشكل ٤ الجهاز المخصص لقياس الأثر الضوئي . فإذا وضع الجهاز في الفراغ وزودت اللوحة M بجهد سالب . لن يظهر أي تيار في السلسلة نظراً لأن الفراغ هو المجال الكائن بين اللوحة والشبكة يتخلو من الدقائق المشحونة التي تستطيع نقل التيار الكهربائي ولكن عندما يسقط الضوء على اللوحة يشير الجلفانومتر (galvanometer) إلى ظهور تيار (يسمى بالتيار الضوئي) تنقله الإلكترونات التي يفتطمعها الضوء من الفلز .

ولقد تبين أنه عند تغير شدة الضوء بتغير عدد الإلكترونات التي يصدرها الفلز أي بتغير شدة التيار الضوئي . إلا أن الطاقة الحركية العظمى لكل إلكترون يتفصل عن الفلز لا تتوقف على شدة الضوء وإنما تتغير فقط لدى تغير تردد الضوء الساقط على الفلز . وكلما ازداد طول الموجة (أي كلما انخفض التردد^٢) انخفضت طاقة الإلكترونات الصادرة عن الفلز ثم ينحى الأثر الضوئي عند طول موجة معين وخاص بكل فلز ولن يظهر بعدئذٍ معها إزادات شدة الإشعاع . وهكذا نرى أن الصوديوم لا يظهر أثراً ضوئياً يسقط عليه ضوء أحمر أو برتقالي ولا يبدأ بإصدار الإلكترونات إلا عند طول موجة أقل من ٥٩٠ نانومتر (الضوء الأصفر) . أما الليثيوم . فيظهر أثراً ضوئياً عند أطوال موجة أقل وبالتحديد ابتداء من ٥١٦ نانومتر (الضوء الأخضر) . ولا يمكن أبداً اقتلاع الإلكترون من البلاتين تحت تأثير الضوء المرئي . ولكن ذلك ممكن عندما تعرض لوحة منه للأشعة فوق البنفسجية .

١ - الكسندر ستولتوف (١٨٣٩ - ١٨٩٦) فيزيائي روسي مشهور عمل أستاذاً في جامعة موسكو . وقام بأبحاث حول الخواص المغناطيسية للحديد كان لها أهمية عملية ونظرية كبيرة . وهو الذي وضع القوانين الأساسية للأثر الضوئي الكهربائي . كما بين إمكانية تحول الطاقة الضوئية مباشرة إلى طاقة كهربائية . وكان يعبر في أعماله ذات المضمون الفلسفي عن آرائه للمادية وإيمانه الراسخ بذلك .

٢ - تذكر بأن طول موجة الضوء وتردده يرتبطان بالعلاقة $h\nu = c$ حيث c سرعة الضوء .

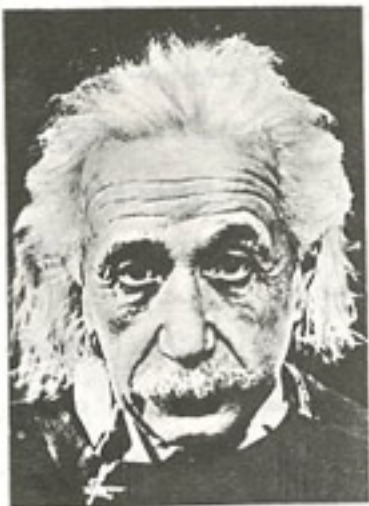
إن هذه الخواص العائدة للأثر الضوئي الكهربائي لا تجد تفسيراً لها في النظرية الموجية الكلاسيكية للضوء والتي تنص على أن هذا الأثر يجب أن يتعين (بالنسبة للفلز المعنى) فقط بكيفية الطاقة التي يمتصها سطح الفلز في وحدة الزمن ولا يجب بتعلق بنوع الإشعاع الساقط على الفلز . بيد أن هذه الخواص تلاق تفسيراً بسيطاً ومعقلاً إذا اعتبرنا أن الإشعاع يتألف من دفعات مستقلة (هي الفوتونات) تحمل طاقة محددة .

وبالتفعل . يكون الإلكترون في الفلز مرتبطاً بالذرات هذا الأخير . لذا يتطلب اقتلاعه إنفاق طاقة معينة ما . ويستنتج الإلكترون وبالتالي سيظهر الأثر الضوئي . عندما يملك الفوتون الاحتياطي اللازم من الطاقة (تتعين طاقة الفوتون بتردد الإشعاع) . والفوتون . عند تأثيره على الفلز . يعطى كامل طاقته للإلكترون نظراً لكونه غير قابل للتجزئة . ويسصرف قسم من هذه الطاقة على قطع الرابطة بين الإلكترون والفلز في حين يأخذ الإلكترون القسم الآخر كطاقة حركية . ولهذا لا يمكن أن تكون الطاقة الحركية العظمى للإلكترون المنقطع من الفلز أكبر من الفرق بين طاقة الفوتون وطاقة رابطة الإلكترون مع ذرات الفلز . ويتبع من ذلك أنه عندما يزداد عدد الفوتونات الساقطة على سطح الفلز في وحدة الزمن (أي عندما تزداد شدة الإشعاع) يزداد فقط عدد الإلكترونات المنقطعة من الفلز مما يؤدي إلى زيادة التيار الضوئي علماً بأن طاقة كل إلكترون لن تزداد أبداً . وعندما تكون طاقة الفوتون أقل من الطاقة الصغرى اللازمة لاقتلاع الإلكترون فإن الأثر الضوئي لن يظهر أبداً مهما كان عدد الفوتونات الساقطة على الفلز . أي مهما كانت شدة الإشعاع .

لقد استطاعت نظرية الكم للضوء . التي طورها اينشتاين . تفسير ليس فقط خواص الأثر الضوئي الكهربائي بل تمكنت أيضاً من تحليل قوانين الأثر الكيمياء للضوء والعلاقة بين درجة الحرارة والسعة الحرارية للأجسام الصلبة وعدد من الظواهر الأخرى . كما قدمت قاعدة جملة في تطوير المفاهيم حول بناء الذرات والجزيئات .

ألبرت اينشتاين فيزيائي بارز . ولد في ١٤ مارس (آذار) عام ١٨٧٩ في مدينة أُولْم (في ألمانيا) . وقد عاش منذ بلوغه الرابعة عشرة في سويسرا حيث اشتغل مدرساً في مدرسة ثانوية ثم محبياً في مكتب تسجيل براءات الاختراع . وأصبح في عام ١٩٠٩ أستاذاً في جامعة زيوريخ (سويسرا) ثم عمل منذ عام ١٩١٤ وحتى عام ١٩٣٣ أستاذاً في جامعة برلين . وفي عام ١٩٣٣ تخلى عن جنسيته الألمانية وعن لقب عضو أكاديمية العلوم البروسية تعبيراً عن معارضته للنظام النازي . ورحل بعدها إلى أمريكا حيث عمل هناك حتى أواخر حياته أستاذاً في معهد الدراسات الأساسية في برينستون (أمريكا) .

أوجد اينشتاين في عام ١٩٠٥ النظرية الخاصة في النسبية ومع حلول عام ١٩١٦ أنهى وضع النظرية العامة في النسبية التي كانت حجر الأساس للمفاهيم الحديثة حول الفراغ والجاذبية والزمن . كما قام بأبحاث أساسية في مجال نظرية الكم للضوء وكرس سلسلة من أعماله الهامة للبحث في نظرية الحركة البراونية والمغناطيسية وغيرها من



ألبرت اينشتاين
(١٨٧٩ - ١٩٥٥)

موضوعات الفيزياء النظرية . وقد منح عام ١٩٢١ جائزة نوبل وانتخب عام ١٩٢٧ عضواً فخرياً في أكاديمية العلوم السوفيتية .

ينتج من نظرية الكم للضوء أن الفوتون لا يقبل التجزئة : فهو يتفاعل كوحدة كاملة مع إلكترون الفلز مقتلاً إياه من اللوحة ، كما يتفاعل ككل مع المادة الحساسة في فيلم التصوير مسبباً تعميمها في نقطة معينة .. الخ . والفوتون ، من هذه الناحية بالذات ، يسلك سلوك الجسم (الدقيقة) ، أي أنه يظهر خواص جسيمية . ولكنه يملك خواص موجية تظهر في الطابع الموجي لانتشار الضوء وفي قدرته على التداخل (interference) والحيود (diffraction) . ويمتاز الفوتون عن الجسم بالمعنى الكلاسيكي لهذا التعبير في أن وضعه في الفراغ ، كوضع أية موجة ، لا يمكن تحديده بدقة . ومن ناحية أخرى فهو يختلف عن الموجة «الكلاسيكية» بكونه غير قادر على الانقسام إلى أجزاء أصغر . هذا وإن الفوتون ، يجمعه للخواص الجسيمية والموجية ، لا يمكن اعتباره على وجه التدقيق جسيماً ولا موجة وإنما يتصف بطبيعة ثنائية : موجية وجسيمية .

٢٤ - بناء الطبقة الالكترونية للذرة حسب نموذج بور . انطلق نيلز بور ، كما ذكر أعلاه ، في وضع نظريته من النموذج النووي للذرة . فباعتداده على نظرية الكم للضوء وخاصة الموضوع المتعلق بالطبيعة المتقطعة للإشعاع وكذلك الطابع الخطي للطيوف الذرية توصل إلى نتيجة مفادها أن طاقة الإلكترونات في الذرة لا يمكن أن تتغير بصورة مستمرة بل تتغير على شكل قفزات أي بصورة متقطعة . وعليه لا يمكن أن توجد في الذرة حالات طاقة مختلفة للإلكترونات بل هناك حالات معينة «مسموح بها» فقط . وبتعبير آخر فإن الحالات الطاقية للإلكترونات في الذرة مكممة . ويتم الانتقال من حالة إلى أخرى على شكل قفزات كما يرافقه إصدار أو امتصاص كم من الإشعاع الكهربائي المغنطيسي .

ولقد صاغ بور للمبادئ الأساسية لنظريته على شكل مسلمات (المسلمة - postulate - أمر يقبل دون برهان) يتلخص مضمونها فيما يلي :

١ - لا يستطيع الإلكترون الدوران حول النواة في أي مدار كان بل يدور في مدارات معينة سميت بالمدارات الثابتة .

٢ - لا يصدر الإلكترون طاقة كهربائية مغنطيسية عندما يدور في أحد المدارات الثابتة .

٣ - يحدث الإشعاع عندما يقفز الإلكترون من مدار ثابت إلى آخر . وعندها ينطلق أو يمتص كم من الإشعاع الكهربائي المغنطيسي تساوي طاقته الفرق بين طاقتي الذرة في الحالتين النهائية والبدائية .

نحتاج الادعاءات الأخيرة إلى بعض الإيضاحات . فطاقة الإلكترون الذي يدور حول النواة تتعلق بنصف قطر مداره . أي أن الإلكترون يملك طاقة أقل ما يمكن عندما يشغل الإلكترون أقرب المدارات إلى النواة (وهذا ما يسمى بالحالة الطبيعية للذرة) . ولكن ينتقل الإلكترون إلى مدار أبعد عن النواة ينبغي عليه أن يتغلب على القوة التي تجذبه نحو النواة ذات الشحنة الموجبة الأمر الذي يتطلب صرف كمية ما من الطاقة . وبشقق ذلك أثناء امتصاص كم من الضوء . وعليه تزداد طاقة الذرة أثناء انتقال كهذا وتتحول إلى حالة متبجعة (مثاره) . أما انتقال الإلكترون في اتجاه معاكس - أي من مدار أبعد عن النواة إلى مدار قريب منها - فيؤدي إلى خفض طاقة الذرة وستنتقل الطاقة المتحررة عندئذ على شكل كم من الإشعاع الكهربائي المغنطيسي . فإذا رمزنا إلى الطاقة الأولية للذرة عندما يكون الإلكترون في المدار الأبعد عن النواة بـ E_{in} ورمزنا إلى الطاقة النهائية للذرة عندما يقع الإلكترون في مدار أقرب من النواة بـ E_f . أمكن التعبير عن طاقة الكم المنطلق من جراء انتقال الإلكترون بالعلاقة التالية :

$$E = E_{in} - E_f$$

وبالاستعانة بمعادلة بلانك $E = hv$ نحصل على :

$$hv = E_{in} - E_f$$

ومن :

$$v = \frac{E_{in} - E_f}{h}$$

هذا وتسمح المعادلة الأخيرة بحساب الترددات المضملة (أو أطوال الأمواج) للإشعاع الذي يمكن أن تمتصه أو تصدره الذرة ، أي حساب طيف الذرة .

لقد جاءت مسلمات بور متناقضة تماماً مع مبادئ الفيزياء الكلاسيكية . ومن وجهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية ، فإن الإلكترون يستطيع الدوران في أي مدار كان ، بينما يعتبر علم الإلكتروديناميكا الكلاسيكية حركة جسم مشحون في مدار دائري دون إشعاع أمراً غير مسموح به . ولكن النتائج الرائعة التي حصل عليها بور لدى حسابه لطيف ذرة الهيدروجين أكدت صحة هذه المسلمات .

وهنا نجد الإشارة إلى أن نظرية بور ظهرت في الوقت (١٩١٣) الذي تمت فيه دراسة الطيوف الذرية للعديد من العناصر ويات التحليل الطيف يطبق على نطاق واسع . ونذكر على سبيل المثال أنه تم بواسطة التحليل

الطبق اكتشاف الغازات الحاملة علمًا بأن المليون قد اكتشف في طيف الشمس أولاً ولم يكتشف على الأرض إلا بعد مرور فترة على ذلك . وكان واضحًا أن الطيف الذرية هي «وئاثق خاصة تعبر عن هوية العناصر» ، إلا أن لغة هذه «وئاثق» لم تكن مفهومة في ذلك الوقت باستثناء بعض القواعد التجريبية التي كانت تصف موقع الخطوط في الطيف الذرية .

لم تفسر نظرية بور الطبيعة الفيزيائية للطيف الذرية كنتيجة لانتقال الإلكترونات من مدار ثابت إلى آخر فحسب بل مكنت لأول مرة من حساب هذه الأطياف أيضًا . ولقد أعطى حساب بور لطيف أبسط الذرات ، وهي ذرة الهيدروجين ، نتائج رائعة : إذ تم بهذا الحساب تعيين وضع الخطوط الطيفية في القسم المرئي من الطيف وتبين أن هذا الوضع يتطابق تمامًا مع وضعها الحقيقي في الطيف (انظر الشكل ٣) . وظهر عندئذ أن هذه الخطوط توافق انتقال الإلكترون من مدار بعيد عن النواة إلى المدار التالي الأقرب منه .

ولم يكتف بور بتعليل خواص طيف الهيدروجين المعروفة في ذلك الوقت وإنما تنبأ ، معتمدًا على نظريته ، بوجود سلاسل طيفية للهيدروجين لم تكن معروفة آنذ إذ عين مكانها في المجالين فوق البنفسجي وتحت الأحمر من الطيف واعتبر أنها تعود إلى انتقال الإلكترون إلى المدار القريب من النواة وإلى مدارات أبعد عن النواة من

المدار الثاني . ولقد تم فيما بعد اكتشاف هذه السلاسل الطيفية تجريبيًا ، وظهر أنها تتفق تمامًا مع حسابات بور .

هذا وقد كان حساب طيف ذرة الهيدروجين نجاحًا رائعًا لنظرية بور .



نيلز بور (١٨٨٥ - ١٩٦٢)

نيلز بور فيزيائي دانيمركي بارز ولد عام ١٨٨٥ . اشتغل بين عامي ١٩١١ و ١٩١٢ في مختبر رذرفورد وأصبح في عام ١٩١٦ أستاذًا في جامعة كوبنهاجن ثم ترأس منذ عام ١٩٢٠ معهد الفيزياء النظرية في هذه الجامعة حيث بق في هذا المنصب حتى أواخر حياته .

يعتبر بور مؤسس مدرسة علمية ضخمة في مجال الفيزياء النظرية وهو أول من وضع نظرية الكم لبناء الذرة (١٩١٣ - ١٩١٦) التي كانت نقطة الانطلاق لظهور النظرية الميكانيكية الكمية الحديثة لبناء الذرة . وفي

عام ١٩١٣ أثبت مبدأ التوافق بين المفاهيم الكلاسيكية والكمية . وقد كرس قسمًا من أعماله لإعطاء تعليل نظري لقانون مندليف الدوري وكانت له أبحاث في نظرية نواة الذرة . ومنح في عام ١٩٢٢ جائزة نوبل وانتخب منذ عام ١٩٢٩ عضوًا أجنبيًا في أكاديمية العلوم السوفيتية .

وبالرغم من ذلك كله ، فإن الانتصار الذي حققته نظرية بور لم يكن كاملًا . فقد عانت هذه النظرية من تناقضات ذاتية اعترف بها بور نفسه : ففي الوقت الذي كانت فيه المسلمات ، التي وضعها بور أساسًا لنظريته ، تتعارض مع قوانين الميكانيكا والإلكتروديناميكا . استخدمت هذه القوانين في النظرية المذكورة لحساب القوى المؤثرة على الإلكترون في الذرة . كما بقى عدد من الأسئلة المتعلقة بمسلمات بور نفسها دون تعليل . مثال ذلك : أين يقع الإلكترون لدى انتقاله من مدار إلى آخر ؟ فكما ينتج من نظرية النسبية ، فإن أية عملية فيزيائية لا يمكن أن تنتشر بسرعة تفوق سرعة الضوء . وعليه فإن انتقال الإلكترون إلى مدار جديد يبعد نوعًا ما عن المدار الأصلي لن يتم فورًا بل يحتاج إلى بعض الوقت . وخلال هذا الوقت يجب أن يتواجد الإلكترون في مكان يقع بين المدارين الأصلي والنهائي . ولكن هذه الحالات الوسطية لا تسمح بها نظرية بور التي تسلم باحتمال وجود الإلكترون في مدارات ثابتة فقط .

هذا وبالرغم مما طرأ على نظرية بور من تطوير وإضافات أجراها الفيزيائي الألماني سمرفيلد وعلماء آخرون (أخذت بعين الاعتبار إمكانية حركة الإلكترون في الذرة ليس فقط في مدارات دائرية وإنما في مدارات اهليلجية يختلف وضعها في الفراغ) إلا أنها لم تستطع تفسير بعض الخصائص الطيفية الهامة عند الذرات المتعددة الإلكترونات وحتى عند ذرة الهيدروجين . فثلاً بقى سبب اختلاف شدة الخطوط في الطيف الذري للهيدروجين غير واضح .

ومع ذلك ، فقد كانت نظرية بور مرحلة هامة في تطوير المفاهيم حول بناء الذرة . فهي ، كفرضية بلانك - اينشتاين حول الكمات الضوئية (الفوتونات) ، بينت أنه لا يجوز أن تطبق أوتوماتيا قوانين الطبيعة التي تصلح للأجسام الكبيرة التي يتألف منها العالم الكبير على الأجسام الدقيقة جدًا التي يتألف منها العالم الميكروني كالذرات والإلكترونات والفوتونات . ولهذا ظهرت الحاجة إلى وضع نظرية فيزيائية جديدة تصلح لتفسير خواص وسلوك مكونات العالم الميكروني . وهنا يجب أن تتطابق نتائج هذه النظرية في حالة الأجسام الكبيرة مع نتائج الميكانيكا الكلاسيكية

والألكتروديناميكا (ما يسمى بمبدأ التوافق الذي اقترحه بور).

وقد أمكن تحقيق ذلك في العشرينات من القرن العشرين بعد ظهور فرع جديد في الفيزياء النظرية سمي بالميكانيكا الكمية (quantum mechanics) أو الميكانيكا الموجية (wave mechanics).

٢٥ - المفاهيم الأصلية لميكانيكا الكم : نشأ هذا الفرع من الفيزياء عندما جرى تعميم مفهوم الطابع الثنائي الموجي - الجسيمي للفوتون على جميع مكونات العالم الميكروني ، وبالدرجة الأولى ، على الإلكترونات . يعبر عن الخواص الجسيمية للفوتون بمعادلة بلانك :

$$E = hv$$

وبناء على هذه المعادلة ، فإن الفوتون لا يقبل التجزئة ويوجد على شكل تكوين متقطع . أما الخواص الموجية للفوتون ، فتظهر في المعادلة $\lambda v = c$ التي تربط بين طول موجة λ الاهتزاز الكهربائي المغنطيسي وتواتره v وسرعة انتشاره c . ويقضى استعمال مفهوم طول الموجة هنا بأن الفوتون يملك خواص موجية .

ونحصل من هاتين المعادلتين على علاقة تجمع بين الطبيعة الجسيمية للفوتون E وطبيعته الموجية λ :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

ولكن الفوتون ذا الطاقة E يملك حسب معادلة اينشتاين (راجع البند ٤) كتلة m أيضًا :

$$E = mc^2$$

ويستج من المعادلتين الأخيرتين أن :

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

ومنه :

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

ويسمى حاصل ضرب كتلة الجسم بسرعته بكمية حركة الجسم أو نبضه (impulse) . فإذا رمزنا إلى نبض الفوتون بـ p حصلنا في النهاية على مايلي :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

ويجب التأكيد مرة أخرى على أن هذه المعادلة قد تم استخراجها انطلاقًا من كون الفوتون يملك خواص موجية وجسيمية في آن واحد .

وفي عام ١٩٢٤ اقترح دوبرولي : بأن للإلكترونات ، كالفوتونات ، طبيعة ثنائية جسيمية وموجية . وعليه يجب أن يظهر الإلكترون خواص موجية . كما أن المعادلة الأخيرة التي تسمى غالبًا بمعادلة دوبرولي يجب أن تصلح له وللفوتون على حد سواء . إذن يمكن أن نكتب في حالة الكترون كتلته m وسرعته v أن : $\lambda = \frac{h}{mv}$

لقد تم التحقق تجريبيًا من فرضية دوبرولي القائلة بأن الإلكترون يملك خواص موجية . في عام ١٩٢٧ وذلك عندما أثبت دافيسون وجرمر في الولايات المتحدة الأمريكية وطومسون في إنكلترا وترتاكوفسكي في الاتحاد السوفيتي كل على حده بأن حادثة الحيود تظهر عند اصطدام حزمة من الإلكترونات بشبكة الحيود (وهي في هذه الحالة بلورات من الفلزات) كما هو الحال عند تأثير حزمة من أشعة رونتجن (الأشعة السينية) على شبكة بلورية من الفلز . ففي هذه التجارب يسلك الإلكترون سلوك موجة ينطبق طولها تمامًا مع طول الموجة المحسوب بناء على معادلة دوبرولي . ولقد أجرى في الوقت الحاضر عدد كبير من التجارب التي أكدت جميعها الخواص الموجية للإلكترونات كما تستخدم هذه الخواص على نطاق واسع في عملية التصوير الإلكتروني وهي طريقة في دراسة بنية المواد تعتمد على حادثة حيود الإلكترونات .

ولقد تبين أن معادلة دوبرولي لا تصلح من أجل الإلكترونات والفوتونات فحسب ، بل تصلح لأي جسم دقيق آخر أيضًا . وهكذا يستعان لتعيين بنية المواد بظاهرة حيود النيوترونات (للتعرف على هذه الدقائق العنصرية راجع البند ٣٥) .

يتبع مما سبق أن الأجسام الكبيرة يجب أن تملك خواص موجية بالإضافة إلى خواصها الجسيمية وذلك لأنها مبنية من دقائق صغيرة . وبهذا الصدد يمكن طرح السؤال التالي : لماذا لا تظهر الخواص الموجية عند الأجسام

• لوى دوبرولي فيزيائي فرنسي ولد عام ١٨٩٢ وهو واضع فرضية الخواص الموجية للمادة التي اعتبرت أساس ميكانيكا الكم . وقد اشتغل أيضًا في مجال نظرية الإلكترونات وبناء نواة الذرة ونظرية انتشار الأمواج الكهربائية المغنطيسية . حاز في عام ١٩٢٩ على جائزة نوبل وانتخب في عام ١٩٥٨ عضوًا اجنبيًا في أكاديمية العلوم السوفيتية .

الغبطة بنا ؟ يعزى هذا الأمر إلى أن طول موجة الأجسام المتحركة ذات الكتلة الكبيرة صغير جداً نظراً لأن كتلة الجسم توجد في مقام المعادلة $\lambda = h/mv$. وهكذا ترى في حالة حبة من الغبار كتلتها 0.01 مليجرام وتتحرك بسرعة قدرها 1 ملم/ثانية أن طول موجتها يبلغ حوالى 10^{-10} سم . إذن فالخواص الموجية لحبة الغبار هذه يمكن أن تظهر مثلاً عندما تصطدم بشبكة حيود يبلغ عرض فتحاتها حوالى 10^{-10} سم . ولكن هذه المسافة أصغر بكثير من أبعاد الذرة (10^{-10} - 10^{-11} سم) . وعليه لا يمكن أن تظهر الخواص الموجية لحبة الغبار لدى اصطدامها بأجسام حقيقية . وفي غضون ذلك . فإن طول موجة الإلكترون ذى الكتلة 9×10^{-31} جرام والذى يتحرك بسرعة قدرها 1000 كلم/ثانية يبلغ 7.3×10^{-7} سم . وهذا يعنى أن حيود موجة كهذه يمكن ملاحظته عند اصطدام الإلكترونات ببلورات .

وهكذا تتصف الإلكترونات . كالفوتونات . بطبيعة ثنائية موجية وجسيمية . وتبرز الخواص الجسيمية للإلكترون في قدرته على التأثير كوحدة كاملة . أما خواصه الموجية . فنظهر في خصائص حركته وفي حيود وتداخل الإلكترونات .

فالإلكترون إذن تشكيل مادى معقد جداً . ففي عام 1907 كتب لينين في معرض تطويره لمفهوم أزلية عملية فهم الطبيعة : «الإلكترون . كالذرة . لا يتفد» ولقد أكد الزمن صحة هذا القول . فالعقل البشرى استطاع أن يتفد إلى أعماق الذرة ويوسع معلوماتنا حول طبيعة الإلكترون . ومما لا شك فيه فإن التطور اللاحق للعلم سيفتح المجال الجديد أمام اكتشاف خواص أكثر تعقيداً وعمقاً لجسيمات العالم الميكرونى .

٢٦ - الدالة الموجية (التابع الموجى) : انطلاقاً من فكرة أن الإلكترون يملك خواص موجية اقترح شرودينجر^{*} عام 1925 أنه يجب التعبير عن حالة الإلكترون المتحرك في الذرة بمعادلة معروفة في الفيزياء وهى معادلة موجة كهربائية مغناطيسية ساكنة . وقد حصل شرودينجر بالتعويض في هذه المعادلة عن طول الموجة بقيمته من معادلة دوبروى $\lambda = h/mv$ على معادلة جديدة تجمع بين طاقة الإلكترون ذى الإحداثيات الفراغية وما يسمى بالدالة الموجية (التابع الموجى) ψ التى توافق في هذه المعادلة سعة (amplitude) عملية موجية ثلاثية الأبعاد^٥ .

* ارفين شرودينجر (١٨٨٧ - ١٩٦١) فيزيائى نمساوى وأحد مؤسسى ميكانيكا الكم . حاز في عام ١٩٣٣ على جائزة نوبل وانتخب منذ عام ١٩٣٤ عضواً اجنبياً في أكاديمية العلوم السوفيتية .

٥٥ لم تتعرض هنا لمعادلة شرودينجر نظراً لأنها معقدة من الناحية الرياضية . وهى تدرس مع طرائق حلها في كتب الفيزياء والكيمياء الفيزيائية .

تلعب الدالة الموجية دوراً هاماً في التعبير عن حالة الإلكترون . وهى كسعة أية عملية موجية . يمكن أن تأخذ قيمة موجبة وسالبة على حد سواء . إلا أن قيمة ψ^2 موجبة دوماً . وهى تتمتع عندئذ بخواص رائعة : إذ كلما ازدادت قيمة ψ^2 في مجال معين من الفراغ ازداد احتمال تأثير الإلكترون فيه وهذا يعنى أن الإلكترون يمكن أن يظهر في أية عملية فيزيائية .

ويتعبير أدق . يعبر عن احتمال اكتشاف الإلكترون في حجم صغير ما ΔV بالجداء $\psi^2 \Delta V$. وهذا يعنى أن القيمة ψ^2 نفسها تعبر عن كثافة احتمال وجود الإلكترون في المجال الموافق من الفراغ^{*} .

ولتوضيح المعنى الفيزيائى لمربع الدالة الموجية نستعرض الشكل ٥ الذى يمثل

حجماً ما بالقرب من نواة ذرة الهيدروجين .

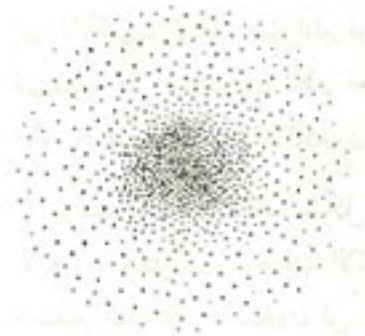
فكثافة توزع النقاط على الشكل ٥ تتناسب مع قيمة ψ^2 في المكان الموافق : إذ كلما ازدادت القيمة ψ^2 ازداد تجمع النقاط في المنطقة المعنية . فلو كان الإلكترون يتمتع بخواص نقطة مادية لكان من الممكن الحصول على الشكل ٥

بمراقبة ذرة الهيدروجين عدة مرات وتعيين مكان وجود الإلكترون في كل مرة : وهذا يعنى أن كثافة توزع النقاط على الشكل تزداد كلما كثر

اكتشاف الإلكترون في المنطقة الموافقة من الفراغ . أو بعبارة أخرى . كلما ازداد احتمال وجود الإلكترون في هذه المنطقة .

ولكن . نحن نعلم أن تصوير الإلكترون كنقطة مادية لا يتفق أبداً مع طبيعته الفيزيائية الحقيقية . ولهذا فمن الأصح أن ينظر إلى الشكل ٥ كتمثيل تخطيطى للإلكترون «المتشتر» في كل حجم الذرة على شكل ما يسمى بالغامة الإلكترونية : إذ كلما ازداد تجمع النقاط في هذا المكان أو ذلك ازدادت كثافة الغامة الإلكترونية

* لتوضيح مفهوم «كثافة الاحتمال» نستعين بالمقارنة التالية : يرتبط الاحتمال بكثافة الاحتمال ψ^2 كارتباط كتلة جسم m يشغل حجماً قدره ΔV بكثافة هذا الجسم ρ ($m = \rho \Delta V$) .



الشكل ٥ . الغامة الإلكترونية لذرة الهيدروجين

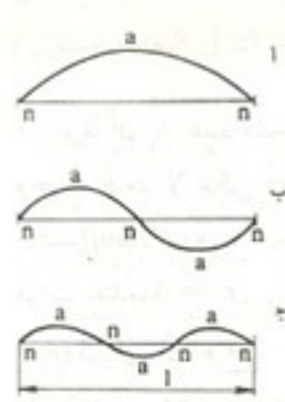
فيه . وبعبارة أخرى ، فإن كثافة الغمامة الالكترونية تتناسب مع مربع الدالة الموجية . ومن الملائم جداً أن تصور حالة الالكترون كغمامة ما ذات شحنة كهربائية . ذلك أن هذه الصورة تعبر جيداً عن الخصائص الأساسية لسلوك الالكترون في الذرات والجزيئات وسنستخدمها كثيراً في دراستنا المقبلة . ولكن لا بد هنا من الأخذ بعين الاعتبار أنه ليس للغمامة الالكترونية حدوداً معينة ومخططة بشكل واضح : فهناك احتمال ما ، ولو أنه صغير جداً ، بوجود الإلكترون حتى على مسافة كبيرة من النواة . وعليه سنتفق على تعريف الغمامة الالكترونية بأنها مجال من الفراغ القريب من النواة يتمركز فيه القسم الأعظم (٩٠٪ مثلاً) من شحنة الالكترون وكتلته . وسنقدم على الصفحة ٨٨ تعريفاً أدق لهذا المجال من الفراغ .

٢٧ - الحالة الطاقية للالكترون في الذرة . لا يمكن حل معادلة شرودينجر بالنسبة إلى الالكترون الواقع تحت تأثير قوة جذب نحو النواة مهما كانت قيمة الطاقة وإنما عند قيم معينة لها . وعليه فإن تكيم الحالات الطاقية للالكترون في الذرة (أي مسلمة بور الأولى) هو نتيجة لتمتع الالكترون بخواص موجية ولا يتطلب إدخال مسلمة خاصة .

ولفهم الكلام الأخير بشكل أفضل سندرس النموذج المبسط لذرة « ذرة وحيدة الأبعاد » يمكن أن يقوم فيها الالكترون بحركات اهتزازية فقط بين النقاط النهائية . وسنعتبر أيضاً أن الالكترون لن يستطيع اجتياز حدود الذرة وسيبقى داخلها فقط . ونحن نعلم الآن أنه يعبر عن حالة الالكترون في الذرة بموجة ما (« موجة دوبرولي ») . ولكن من الخطأ أن نتصور انتشار هذه الموجة بأنه شبيه بحركة موجة تكونت على سطح الماء من جراء سقوط حجر فيه : إذ أن موجة الماء تتباعد بلا حدود عن مكان تشكلها ثم تتخامد تدريجياً وهي غير ثابتة مع الزمن في حين أن الالكترون ثابت في الذرة . ولهذا فن الأصح أن تشبه حالة الالكترون في الذرة بحالة وتر رنان يتكون عليه ما يسمى بالموجات الساكنة .

يمثل الشكل ٦ الموجات الساكنة التي تنشأ على وتر مهتر ومثبت من طرفيه . ويرمز بالحرف « n » إلى الأماكن التي تظهر فيها البطون حيث تكون سعة الاهتزاز عظمى . وفي النقاط « n » لا يهتز الوتر وقد سميت بالعقد حيث تكون سعة الاهتزاز فيها مساوية الصفر . وفي النقاط الواقعة بين العقد والبطون تأخذ سعة الاهتزاز قيمةً متوسطة . كما تنشأ عقدتان في نهايتي الوتر نظراً لأنها مثبتتان . والموجة الساكنة ، بخلاف الموجة العادية ، المتراكمة ، لا تنتقل في الفراغ حاملة معها كمية من الطاقة وإنما تنتقل هذه الطاقة من نقطة إلى أخرى على الوتر نفسه . ونرى

بسهولة (الشكل ٦) أن طول الموجة الساكنة في وتر ذي نهايتين مثبتتين لا يمكن أن يأخذ أية قيمة ما بل يأخذ قيمة تعطي على الوتر كله عدداً صحيحاً من أنصاف الموجة : نصف موجة واحد (الشكل ٦ ، أ) نصفاً موجة (الشكل ٦ ، ب) ثلاثة أنصاف الموجة (الشكل ٦ ، ج) ... الخ .



يجب أن تكون موجة دوبرولي في النموذج المذكور للذرة ساكنة : ويعود ذلك إلى أن الالكترون لا يستطيع الخروج من الذرة . وبالتالي فإن الدالة الموجية ψ (أي سعة الموجة) على حدود الذرة يجب أن تنتهي إلى الصفر . وعليه يمكن اعتبار الشكل ٦ كنموذج لذرة وحيدة البعد ذات موجات ساكنة من موجات دوبرولي التي يمكن أن تنشأ في هذه الذرة .

فإذا كان طول الذرة الوحيدة البعد مساوياً l الشكل ٦ . الموجات الساكنة على الوتر يمكن التعبير عن طول موجة دوبرولي في الحالات الثلاثة أ ، ب ، ج على الشكل ٦ على النحو التالي

$$\lambda_1 = 2l = \frac{2l}{1}$$

$$\lambda_2 = l = \frac{2l}{2}$$

$$\lambda_3 = \frac{2l}{3}$$

إذن لا يمكن أن تكون الموجة الساكنة إلا في حالة تحقق الشرط التالي :

$$\lambda = \frac{2l}{n}$$

حيث « n » عدد صحيح يساوي ١ ، ٢ ، ٣ ، ... الخ .

ومن ناحية أخرى ، نحصل ، بناء على معادلة دوبرولي $\lambda = \frac{h}{mv}$ وبمساواة الطرفين الأيمنين من المعادلتين الأخيرتين ، على علاقة تخص سرعة الالكترون v :

$$v = \frac{h}{2ml} \cdot n$$

والآن يمكن ، بمعرفة سرعة الالكترون v . إيجاد طاقته الحركية E :

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{h^2}{8ml^2} \cdot n^2$$

وبما أن n عدد صحيح لذا تدل العلاقة الأخيرة على أن طاقة الالكترون في ذرة وحيدة البعد لا يمكن أن تأخذ قيمةً اختيارية : فهي تساوى عندما $n = 1$ قيمة الكسر $h^2/8ml^2$ وهي أكبر من هذه القيمة بأربع مرات عندما $n = 2$ وأكبر بستع مرات عندما $n = 3$... الخ . إذن ، فخواص الالكترون الموجية المعبر عنها بمعادلة دوبرولي هي في الواقع ، في حالة ذرة وحيدة البعد ، نتيجة تكيم الحالات الطاقية للالكترون . وعندئذ تتعين سويات الطاقة المسموح بها للالكترون بقيمة العدد الصحيح n الذي يسمى بالعدد الكمي .

ومن الطبيعي أن العلاقة السابقة لطاقة الالكترون تخص النموذج المبسط للذرة . إلا أن حل معادلة شرودينجر بالنسبة إلى ذرة حقيقية يؤدي إلى نتيجة تؤكد تكيم الحالات الطاقية للالكترون في الذرة أيضاً .

يساعد نموذج الذرة وحيدة البعد على فهم السبب في كون الالكترون الموجود في حالة مستقرة في الذرة لا يشع طاقة كهربائية مغناطيسية (المسلمة الثانية في نظرية بور) . وينص نموذج بور - رذرفورد على أن الالكترون يقوم في الذرة بحركة مستمرة ذات تسارع أي أنه يغير حالته طيلة الوقت . وبناء على متطلبات الإلكتروديناميكا يجب على الالكترون عندئذ أن يشع طاقة ما . وفي النموذج الوحيد البعد للذرة تتصف الحالة المستقرة بشكل موجة دوبرولي الساكنة . وتبقى حالة الإلكترون دون تغيير طالما بقي طول هذه الموجة ثابتاً . وهذا يعني أنه لا يجب أن يحدث أي إشعاع هنا .

يتضح الآن وضع الالكترون لدى انتقاله من حالة مستقرة إلى أخرى (أو حسب تعبير بور : من مدار مستقر إلى آخر) . فثلاً ، عندما ينتقل الالكترون من حالة توافق الشكل ٦ ، إلى حالة موافقة الشكل ٦ ، ب يأخذ طول موجة دوبرولي أثناء هذا الانتقال قيمة متغيرة لا توافق شرط تشكل الموجة الساكنة . ولهذا السبب بالذات تكون حالة الالكترون في هذه الفترة غير ثابتة . وستغير إلى أن يصبح طول

موجة دوبرولي موافقاً من جديد لشرط تشكل الموجة الساكنة أي حتى ظهور الالكترون في حالة مستقرة جديدة .

يتعين وضع الالكترون بالنسبة إلى النواة في النموذج الوحيد البعد للذرة بإحداثي واحد بينما تتعين حالته بقيمة عدد كمي واحد . وفي النموذج الثنائي البعد (المستوى) للذرة يتعين وضع الالكترون بإحداثيين . وبمقتضى ذلك تتعين حالته بقيمة عددين كمييين . وبصورة مماثلة تتعين حالة الالكترون في نموذج ثلاثي الأبعاد (فراغى) للذرة بقيمة ثلاثة أعداد كمية . وأخيراً فقد دلت دراسة خواص الالكترونات الداخلة في تركيب الذرات الحقيقية على أن الالكترون يملك خاصية فيزيائية كمية أخرى (تسمى باللف الذاتي أو السبين - spin . راجع البند ٣٠) لا تتعلق بوضعه الفراغى . إذن ، فلكي نعبّر كاملاً عن حالة الالكترون في ذرة حقيقية لا بد لنا من معرفة قيم الأعداد الكمية الأربعة .

٢٨ - العدد الكمي الرئيسي . رأينا أن طاقة الإلكترون في النموذج الوحيد البعد للذرة لا يمكن أن تأخذ إلا قيمةً معينة . وبتعبير آخر . فهي طاقة مكتمة . كما أن طاقة الالكترون في الذرة الحقيقية هي قيمة مكتمة أيضاً . وتتعين الحالات الطاقية الممكنة للالكترون في الذرة بقيمة العدد الكمي الرئيسي n الذي يأخذ قيمةً صحيحة موجبة : ١ ، ٢ ، ٣ ... الخ . ويملك الالكترون أصغر طاقة له عندما $n = 1$. كما تزداد طاقته بازدياد العدد الكمي n . ولهذا اتفق على تسمية حالة الالكترون التي توافق قيمة معينة للعدد الكمي الرئيسي بسوية طاقة الالكترون في الذرة : فعندما $n = 1$ يقع الالكترون في سوية الطاقة الأولى . كما يقع في سوية الطاقة الثانية عندما $n = 2$... الخ .

يعين العدد الكمي الرئيسي أبعاد الغمامة الالكترونية أيضاً . فلكي تزداد هذه الأبعاد لا بد من فصل قسم من الغمامة الالكترونية إلى مسافة أبعد عن النواة . ولكن قوى الجذب الاستاتي الكهربي للالكترون نحو النواة تحول دون ذلك . إذ يتطلب التغلب عليها صرف كمية ما من الطاقة . ولهذا فإن الأبعاد الكبيرة للغمامة الالكترونية تقابلها طاقة أعلى للالكترون في الذرة وبالتالي قيمة أكبر للعدد الكمي الرئيسي n . وتشكل الالكترونات ذات القيمة الواحدة للعدد الكمي الرئيسي غمامات الكترونية في الذرة ذات أبعاد متساوية . ولهذا يمكن القول بأن الذرة تحتوي على طبقات الكترونية

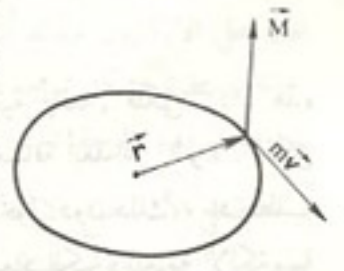
توافق قيمًا معينة للعدد الكمي الرئيسي . هذا وقد اتفق على أن يرمز لسويات طاقة الالكترتون في الذرة (أى الطبقات الالكترونية) والتي توافقها قيم مختلفة لـ n بالحروف التالية :

7	6	5	4	3	2	1	العدد الكمي الرئيسي n
Q	P	O	N	M	L	K	سوية الطاقة

٢٩ - العدد الكمي المدارى (الثانوى) . أشكال الغمامات الالكترونية . ليست طاقة الالكترتون في الذرة (وأبعاد الغمامة الالكترونية المرتبطة بها) هي وحدها التي تأخذ قيمًا معينة . كما أن شكل الغمامة الالكترونية لا يمكن أن يكون اختياريًا . فهو يتعين بالعدد الكمي المدارى l (ويسمى بالعدد الكمي الثانوى أو السمنى - azimuthal - أيضًا) . ويأخذ هذا العدد قيمًا صحيحة من الصفر حتى $(n - 1)$ حيث n العدد الكمي الرئيسي . ويقابل كل قيمة لـ n عددًا من القيم الممكنة لـ l . فعندما $n = 1$ يأخذ العدد الكمي الثانوى قيمة واحدة فقط هي الصفر ($l = 0$) . وعندما $n = 2$ يصبح هذا العدد مساويًا للصفر أو الواحد . وفي حال $n = 3$ تكون القيم الممكنة لـ l مساوية 0 - 1 - 2 . وبوجه عام . فإن كل قيمة للعدد الكمي الرئيسي n تقابلها n قيمة ممكنة للعدد الكمي الثانوى .

إن القول بأن أشكال الغمامات الالكترونية في الذرة لا يمكن أن تكون اختيارية يتج من المعنى الفيزيائى للعدد الكمي l . فهذا العدد بالذات هو الذى يحدد قيمة العزم المدارى لكية حركة الالكترتون وبالتالي تعتبر هذه القيمة . كالطاقة . خاصية فيزيائية مكممة لحالة الالكترتون في الذرة .

ويجب التذكر هنا بأن العزم المدارى لكية حركة M جسم يتحرك في مدار ما حول مركز الدوران يساوى حاصل الضرب mvr حيث m كتلة الجسم و v سرعته و r متجه (vector) عبارة عن نصف القطر الواصل بين مركز الدوران والجسم (شكل ٧) . وتجدد الإشارة إلى أن M قيمة موجبة . ويكون متجهها عموديًا على مستوى للتجهين \vec{v} و \vec{r} .



الشكل ٧ . تمثيل العزم المدارى لكية الحركة

توافق كل شكل للغمامة الالكترونية قيمة معينة للعزم المدارى لكية حركة الالكترتون M . ولكن بما أن M لا يمكن أن تأخذ سوى قيم متفرقة تابعة للعدد الكمي الثانوى l . لذا لا يمكن أن تكون أشكال الغمامات الالكترونية اختيارية : فلكل قيمة ممكنة لـ l شكل محدد تمامًا للغمامة الالكترونية .

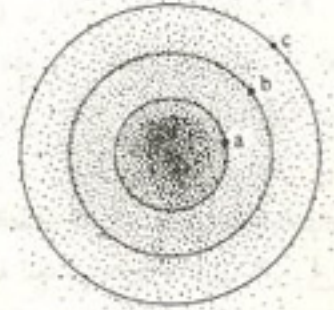
نعلم الآن أن طاقة الالكترتون في الذرة تتعلق بالعدد الكمي الرئيسى n . ففي ذرة الهيدروجين تتوقف هذه الطاقة كليًا على قيمة n . أما في الذرات المتعددة الالكترونات . فلا تتعلق طاقة الالكترتون بالعدد الكمي الرئيسى فحسب . بل وتتعلق بقيمة العدد الكمي الثانوى l أيضًا . ويعود ذلك إلى أسباب سندرسها في البند ٣١ . ولهذا اتفق على تسمية حالات الالكترتون التي تتصف بقيم مختلفة لـ l بسويات الطاقة الفرعية أو الطبقات الفرعية (subshells) للالكترتون في الذرة حيث يرمز إليها بالأحرف التالية :

3	2	1	0	العدد الكمي الثانوى
f	d	p	s	الطبقات الفرعية

وبموجب هذه الرموز يمكن التحدث الآن عن الطبقة الفرعية s والطبقة الفرعية p الخ . أما الالكترونات التي تملك القيم التالية للعدد الكمي الثانوى 0 - 1 - 2 - 3 . فتسمى بالترتيب بالالكترونات s والالكترونات p والالكترونات d والالكترونات f . وفي حال قيمة معينة للعدد الكمي الرئيسى n تتمتع الالكترونات s بالطاقة الصغرى يليها الالكترونات p فالالكترونات d فالالكترونات f . يعبر عن حالة الالكترتون في الذرة والتي توافق قيمًا معينة لـ n و l على النحو التالى : بوضع في أول الأمر عدد يرمز إلى قيمة العدد الكمي الرئيسى ثم بوضع حرف بعد هذا العدد يدل على العدد الكمي الثانوى . وهكذا يعبر الرمز $2p$ عن الالكترتون الذى يملك القيمتين التاليتين $n = 2$ و $l = 1$ كما يعبر الرمز $3d$ عن الالكترتون الذى يملك القيمتين التاليتين $n = 3$ و $l = 2$.

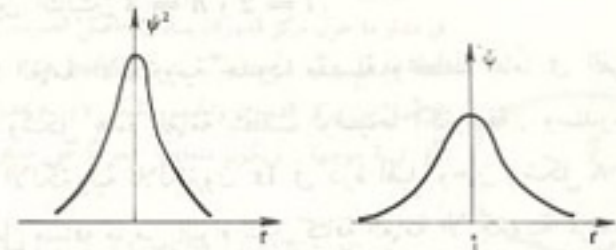
لا تملك الغمامة الالكترونية حدودًا مفصلة ومخططة تمامًا في الفراغ ولهذا فإن مفهوم أبعاد وشكل هذه الغمامة يتطلب توضيحًا أكثر دقة . وسندرس على سبيل المثال الغمامة الالكترونية للالكترتون $1s$ في ذرة الهيدروجين (شكل ٨) . ففي النقطة a الواقعة على مسافة ما من النواة تتعبن كثافة الغمامة الالكترونية بمربع الدالة الموجية ψ_a^2 . ولنقم الآن من النقطة a سطحًا تتساوى فيه الكثافة الالكترونية ويربط بين النقاط التي تكون فيها كثافة الغمامة الالكترونية مساوية ψ_a^2 . ففي حالة الالكترتون $1s$ يظهر هذا السطح ككرة يوجد في داخلها قسم ما من الغمامة الالكترونية (يظهر على

الشكل ٨ تقاطع هذه الكرة مع مستوى الشكل ، وهو عبارة عن محيط دائرة يمر في النقطة (a) . نختار الآن النقطة b الواقعة على مسافة أبعد من النواة ونقيم منها سطحًا تتساوى فيه الكثافة الالكترونية أيضًا . فسرى عندئذ أن هذا السطح يأخذ شكل كرة يوجد في داخلها قسم من الغمامة الالكترونية أكبر مما هو عليه داخل الكرة a . ولنفرض أخيرًا أنه يوجد داخل سطح تتساوى فيه الكثافة الالكترونية ويمر في نقطة ما c القسم الأعظم من الغمامة الالكترونية (يختار هذا السطح عادة بحيث يشمل ٩٠٪ من شحنة الالكترون وكتلته) . عندئذ يصبح هذا السطح بمثابة الحدود النهائية للغمامة الالكترونية ويؤخذ شكله على أنه شكل الغمامة الالكترونية . وعليه فإن شكل هذا السطح في حالة الالكترون 1s كروي إلا أنه أكثر تعقيدًا بالنسبة إلى الالكترونين p و d (راجع أدناه) .



الشكل ٨ . تمثيل شكل وأبعاد الغمامة الالكترونية

يمثل الشكل ٩ قيمتي الدالة الموجية ψ (الشكل ٩ ، أ) ومربع هذه الدالة ψ^2 (الشكل ٩ ، ب) بالنسبة إلى الالكترون 1s وذلك تبعًا لبعدها عن النواة r . ويلاحظ أن المنحنيين المذكورين لا يتعلقان باتجاه الشعاع الممثل للمسافة r . وهذا يعني أن الغمامة الالكترونية للالكترون 1s ذات تماثل (تناظر symmetry) كروي ، أي أن شكلها كروي . ويقع المنحنى على الشكل ٩ ، أ في جهة واحدة من



الشكل ٩ . منحنيي الدالتين ψ و ψ^2 في حالة

الالكترون 1s

محور المسافات (محور الإحداثيات الرأسية) الأمر الذي يؤكد أن الدالة الموجية للالكترون 1s ذات إشارة ثابتة ، وسنعتبرها موجبة .

ويبدل الشكل ٩ . ب أيضًا على أن قيمة ψ^2 تتناقص على نسق واحد كلما ازدادت المسافة عن النواة . وهذا يعني أنه كلما ابتعدنا عن النواة تناقصت كثافة الغمامة الالكترونية للالكترون 1s ، الأمر الذي يظهر واضحًا على الشكل ٥ .

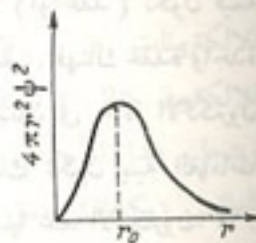
يبد أن كل هذا لا يعني أن احتمال اكتشاف الالكترون 1s يتناقص على نسق واحد أيضًا كلما ازدادت المسافة r . فلقد فرزت على الشكل ١٠ طبقة رقيقة تقع بين كرتين نصف قطر الأولى r والثانية (r + Δr) حيث Δr قيمة صغيرة ما . وهنا نرى أن كثافة الغمامة الالكترونية في الطبقة الكروية المذكورة تتناقص كلما ازدادت r ، كما يزداد في الوقت نفسه حجم هذه الطبقة الذي يساوي $4\pi r^2 \Delta r$. وكما أشرنا في البند ٢٦ ، يعبر عن احتمال اكتشاف الالكترون في حجم صغير ΔV بحاصل الضرب $\psi^2 \Delta V$



الشكل ١٠ . الغمامة الالكترونية للالكترون 1s

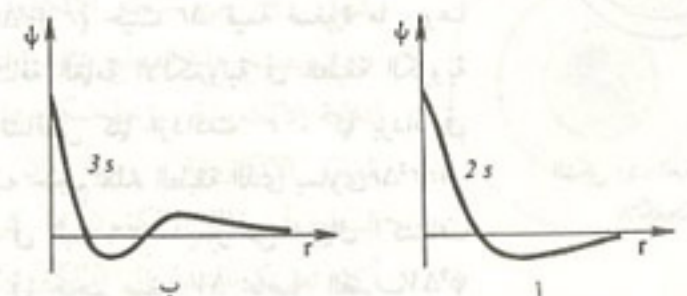
حيث تساوي ΔV في حالتنا هذه $4\pi r^2 \Delta r$. إذن ، فاحتمال اكتشاف الالكترون في طبقة كروية تقع بين r و (r + Δr) يتناسب مع القيمة $4\pi r^2 \psi^2$. وفيها يزداد المقدار $4\pi r^2$ اذدياد r في حين تتناقص قيمة ψ^2 . وفي حال قيم صغيرة لـ r يكون اذدياد المقدار $4\pi r^2$ أسرع من تناقص ψ^2 . والعكس صحيح عند قيم كبيرة لـ r . وعليه ، فإن حاصل الضرب $4\pi r^2 \psi^2$ المعبّر عن احتمال اكتشاف الالكترون على مسافة r من النواة يمر بنهاية عظمى كلما ازدادت r .

يمثل الشكل ١١ علاقة القيمة $4\pi r^2 \psi^2$ بـ r في حالة الالكترون 1s (تسمى مثل هذه المنحنيات بمنحنيات التوزيع الشعاعي «المنصف قطري - radial» لاحتمال وجود الالكترون) . وكما يبدل الشكل ١١ ، فإن احتمال اكتشاف الالكترون 1s في أماكن تبعد قليلاً عن النواة قريب من الصفر نظرًا لأن قيمة r صغيرة في هذه الحالة . ومن ناحية أخرى فإن احتمال اكتشاف الالكترون في أماكن تبعد



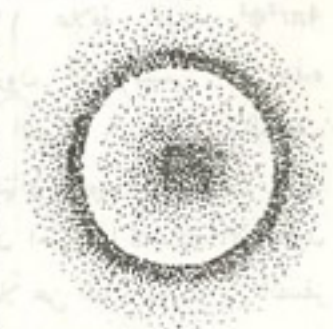
الشكل ١١ . منحنى التوزيع الشعاعي لاحتمال في حالة الالكترون 1s

كثيرا عن النواة ضئيل جدًا نظرًا لأن قيمة ψ^2 قريبة من الصفر هنا (انظر الشكل ٩ ، ب) . ويكون احتمال اكتشاف الإلكترون على مسافة ما r_0 من النواة أعظميا . وتساوى هذه المسافة في حالة ذرة الهيدروجين $0,053$ نانومتر ($0,053 \text{ \AA}$) مما يتطابق مع القيمة التي استخرجها بور لنصف قطر أقرب مدار للإلكترون من النواة . إلا أن تفسير هذه القيمة في نظرية بور يختلف عنه في ميكانيكا الكم . فنظرية بور تنص على أن الإلكترون في ذرة الهيدروجين يقع على مسافة تبعد $0,053$ نانومتر عن النواة بينما تدل هذه المسافة من وجهة نظر ميكانيكا الكم على الاحتمال الأعظمي لاكتشاف الإلكترون .



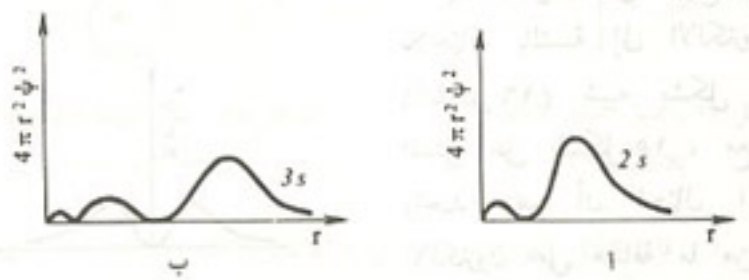
الشكل ١٢ . منحني الدالة الموجية للإلكترونين $2s$ و $3s$

تتمتع الغمامات الإلكترونية للإلكترونات s - في الطبقات الثانية والثالثة وما تليها بتماثل كروي كما في حالة الإلكترونات $1s$ أي أن شكلها كروي . إلا أن الدالة الموجية هنا تتغير كلما ازدادت المسافة عن النواة تغيرًا أكثر تعقيدًا . فكما يدل الشكل ١٢ ، فإن العلاقة بين ψ و r بالنسبة إلى الإلكترونات $2s$ و $3s$ ليست متجانسة على مختلف المسافات عن النواة . إذ تختلف إشارة الدالة الموجية وتظهر على منحنيات معينة نقاط عقدية (أو عقد) تكون قيمة الدالة الموجية فيها مساوية للصفر . فهناك عقدة واحدة في حالة الإلكترون $2s$ وعقدتان في حالة الإلكترون $3s$... الخ . وبمقتضى ذلك تكون بنية الغمامات الإلكترونية هنا أكثر تعقيدًا منها عند الإلكترون $1s$. هذا ويمثل الشكل ١٣ مظهر الغمامة الإلكترونية للإلكترون $2s$.



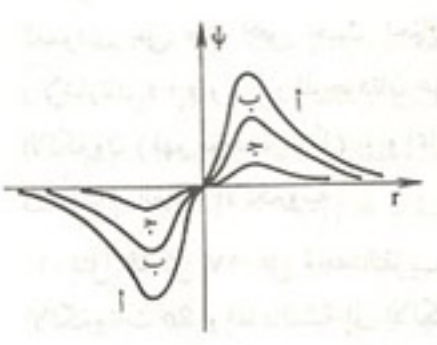
الشكل ١٣ . الغمامة الإلكترونية للإلكترون $2s$

يظهر من الشكل ١٤ أن شكل منحني التوزيع الشعاعي للاحتمال سواء بالنسبة للإلكترون $2s$ أو الإلكترون $3s$ أكثر تعقيدًا منه في حالة الإلكترون $1s$ وهنا لا تظهر نهاية عظمى واحدة ، كما في حالة الإلكترون $1s$ وإنما تظهر نهايتان أو ثلاث نهايات عظمى ، حيث يزداد بعد النهاية العظمى الرئيسية عن النواة كلما ازدادت قيمة العدد الكمي الرئيسي n .



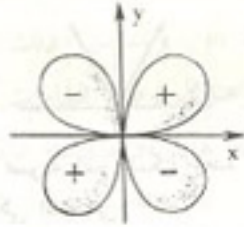
الشكل ١٤ . مخططات التوزيع الشعاعي للاحتمال في حالة الإلكترون $2s$ (أ) والإلكترون $3s$ (ب)

لندرس الآن بنية الغمامة الإلكترونية للإلكترون $2p$. فنرى أنه عند الابتعاد عن النواة في اتجاه ما تتغير الدالة الموجية للإلكترون $2p$ حسب المنحنى الممثل على الشكل ١٥ ، أ . وتكون إشارتها (أي إشارة الدالة الموجية) على أحد جانبي النواة (وهو الجانب الأيمن على الشكل) موجبة ويمر المنحنى هنا في نهاية عظمى ، بينما تكون إشارة الدالة الموجية على الجانب الآخر (وهو الجانب الأيسر على الشكل) سالبة ، كما يمر المنحنى عندئذ بنهاية صغرى . وتتجه قيمة ψ في مبدأ الإحداثيات نحو الصفر . وخلافًا للإلكترونات s ، فإن الدالة الموجية للإلكترون $2p$ لا تتمتع بتماثل كروي . ويتجلى هذا الأمر في أن ارتفاع النهاية العظمى (وكذلك عمق أو انخفاض النهاية الصغرى) على الشكل ١٥ يتوقف على الاتجاه الذي تم اختياره لنصف القطر المتجه r . ففي اتجاه ما (للتحديد ، سنعتبره اتجاه

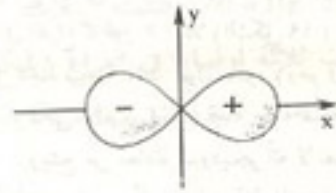


الشكل ١٥ . مخطط الدالة الموجية للإلكترون $2p$

(4p) .. الخ . وعندئذ تكون أكبر نهاية عظمى هي النهاية الأبعد من غيرها عن النواة .



الشكل ١٨ . تمثيل الغمامة الالكترونية
للالكترون 3d



الشكل ١٧ . تمثيل الغمامة الالكترونية
للالكترون 2p

وأخيراً ، فإن شكل الغمامات الالكترونية للالكترونات d ($l = 2$) أكثر تعقيداً من الأشكال السابقة ، إذ أن كل غمامة منها تظهر على شكل «أربع وريقات لزهرة واحدة» علمياً بأن إشارة الدالة الموجية في هذه «الوريات» تتناوب دورياً (الشكل ١٨) .

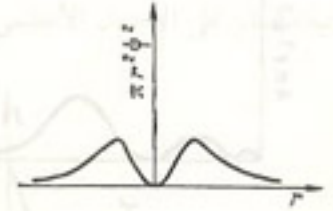
٣٠- العدد الكمي المغنطيسي والعدد الكمي لللف الذاتي . أوضحنا في البنود السابقة أن أبعاد وأشكال الغمامات الالكترونية في الذرة لا يمكن أن تكون تلقائية بل يجب أن توافق القيم الممكنة للعدد الكمي n و l . ويتبع من معادلة شرودينجر أن اتجاه الغمامات الالكترونية في الفراغ لا يمكن أن يكون هو الآخر تلقائياً أيضاً : فهو يتعين بقيمة عدد ثالث يسمى بالعدد الكمي المغنطيسي m .

بأخذ العدد الكمي المغنطيسي قيمةً صحيحة موجبة أو سالبة على حد سواء . تقع بين l و $-l$. إذن يختلف عدد القيم الممكنة لـ m باختلاف قيم l . فبالنسبة للالكترونات s ($l = 0$) توجد قيمة واحد فقط لـ m ($m = 0$) . وفي حالة الالكترونات p ($l = 1$) هناك ثلاث قيم ممكنة لـ m ($-1, 0, +1$) . وعندما $l = 2$ (الالكترونات d) يمكن أن يأخذ m خمس قيم مختلفة ($-2, -1, 0, +1, +2$) . وبوجه عام ، فإن كل قيمة ما لـ l تقابلها ($2l + 1$) قيمة ممكنة للعدد الكمي المغنطيسي أي ($2l + 1$) وضعا ممكنا للغمامة الالكترونية في الفراغ .

نعم الآن أن العزم المداري لكية حركة الالكترون تمثله التجهة \vec{M} التي تعتبر قيمتها ممكنة وتعين بقيمة العدد الكمي التاوي l . ويتبع من معادلة شرودينجر أن قيمة هذه التجهة لا يمكن أن تكون لوحدها

محور الإحداثيات x) يكون ارتفاع النهاية العظمى أكبر ما يمكن (الشكل ١٥ ، أ) ، بينما نرى في الاتجاهات التي تنحرف عن المحور x بزواوية ما أن ارتفاع النهاية العظمى يتضاءل كلما ازدادت هذه الزاوية حتى تصل إلى 90° فتصبح عندئذ قيمة ψ في الاتجاه الموافق مساوية الصفر مهما كانت المسافة عن النواة .

إن شكل منحنى التوزيع الشعاعي للاحتفال بالنسبة إلى الالكترون $2p$ (الشكل ١٦) شبيه بشكل المنحنى الممثل على الشكل ١٥ ، مع فارق واحد وهو أن احتمال اكتشاف الالكترون على مسافة ما من النواة موجب دوماً فيه . ولا يتوقف وضع النهاية العظمى في منحنى توزيع الاحتمال على اختيار الاتجاه ، إلا أن ارتفاع



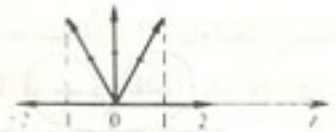
الشكل ١٦ . مخطط التوزيع الشعاعي للاحتفال في
حالة الالكترون 2p

هذه النهاية يتعلق بالاتجاه نفسه . فهو أكبر ما يمكن عندما ينطبق نصف القطر - المتجه مع اتجاه المحور x ، وينخفض كلما انحرف نصف القطر عن هذا الاتجاه .

يوافق مثل هذا التوزيع لاحتمال اكتشاف الالكترون - $2p$ شكل غمامة إلكترونية تشبه اجاصتين ملتصقتين في رأسيهما أو شكل ∞ (الشكل ١٧) . ويظهر على هذا الشكل أن الغمامة الالكترونية متمركزة بالقرب من المحور x وغير موجودة في المستوى العمودي على هذا المحور حيث احتمال اكتشاف الالكترون $2p$ يساوي الصفر . والإشارتان «+» و «-» الموجودتان على الشكل ١٧ لا تعودان إلى احتمال اكتشاف الالكترون (فهو موجب دوماً) ، وإنما تحصان الدالة الموجية ψ التي تختلف إشارتها في أقسام الغمامة الالكترونية .

يمثل الشكل ١٧ على وجه التقريب شكل الغمامة الالكترونية ليس فقط في حالة الالكترونات $2p$ وإنما بالنسبة إلى الالكترونات - p العائدة للطبقة الثالثة والطبقات التي تليها أيضاً . إلا أن منحنيات التوزيع الشعاعي للاحتفال في الحالات الأخيرة أكثر تعقيداً منها في حالة الالكترونات $2p$: فبدلاً من النهاية العظمى الواقعة في الجانب الأيمن من الشكل ١٦ تظهر نهايتان (الالكترون $3p$) وثلاث نهايات (الالكترون

تلقائية ، أي أنها مكسمة ، بل إن اتجاه هذه الشحنة الذي يعبر عن التوجيه الفراغي للغمامة الالكترونية لا يمكن أن يكون هو الآخر تلقائياً أيضاً . فالاتجاهات الممكنة للشحنة M تعين بقيمة العدد الكمي المغنطيسي m .



الشكل ١٩ . مجموعة القيم الممكنة للعدد الكمي المغنطيسي .
تشير الأسهم إلى الاتجاهات الممكنة للزخم الشعاعي لكبة الحركة

وستوضح فيما يلي مجموعة القيم الممكنة لـ m :
اتجاهاً ما في الفراغ كالمحور z مثلاً (الشكل ١٩) . عندئذ توافق كل اتجاه لشحنة ذات طول معلوم (وهو في حالتنا هذه العدد الكمي الثانوي l) قيمة معينة لمسقطها على المحور z . ويتبع من معادلة شرودينجر أنه لا تصلح هنا سوى الاتجاهات التي سيكون فيها مسقط الشحنة l على المحور z مساوياً عدداً صحيحاً (موجباً أو سالباً) أو

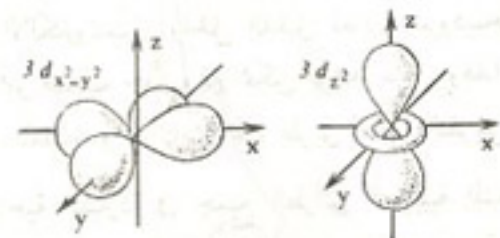
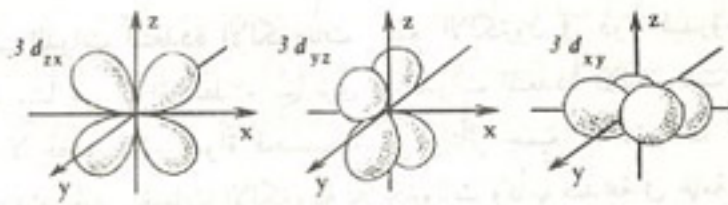
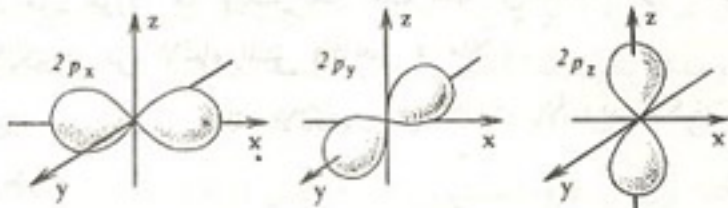
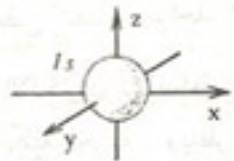
الصفر . فقيمة هذا المسقط هي بالذات العدد الكمي المغنطيسي m . ويمثل الشكل ١٩ الحالة التي يمكن فيها $l = 2$. عندئذ تكون $m = 2$ عندما يتطابق اتجاه المحور z والشحنة l ونصحب $m = -2$ عندما يكون هذان الاتجاهان متعاكسين . وتكون $m = 0$ عندما تكون الشحنة l متعامدة مع المحور z وهناك أيضاً اتجاهان يمكنان للشحنة l متعامدة مع المحور z وهناك أيضاً اتجاهان يمكنان للشحنة l متعامدة مع المحور z وذلك عندما تأخذ m القيمتين ± 1 . إذن ، فالعدد الكمي المغنطيسي يمكن أن يأخذ $2l + 1$ قيمة .

ولقد سمى العدد الكمي m بالمغنطيسي نظراً لأن التأثير المتبادل بين المجال المغنطيسي الذي يتخلقه الالكترون والمجال المغنطيسي الخارجي يتعلق بقيمة هذا العدد . وفي حال غياب المجال المغنطيسي الخارجي لا تتعلق طاقة الالكترون في الذرة بقيمة m . عندئذ تتمتع الالكترونات ذات القيمة الواحدة لـ n و l والمختلفة في قيمة m بطاقة واحدة .

ولكن عندما يؤثر على الالكترون مجال مغنطيسي خارجي فإن طاقته في الذرة تتغير أيضاً وعليه تصبح حالته التي تختلف بقيمة m مختلفة من حيث الطاقة أيضاً . وبم ذلك نظراً لأن طاقة التأثير المتبادل بين المجال المغنطيسي للالكترون والمجال المغنطيسي الخارجي تتعلق بقيمة العدد الكمي المغنطيسي . ولهذا السبب بالذات تتفكك في المجال المغنطيسي بعض خطوط الطيف الذرية . إذ تظهر في طيف الذرة عدة خطوط بدلاً من خط واحد (وهذا ما يسمى بأثر زيمان) .

هذا وقد أطلقت تسمية الفلك (orbital) الالكتروني في حالة اللكترون في الذرة تتصف بقيمة معينة للأعداد الكمية n و l و m . أي أن أبعاد وشكل الغمامة الالكترونية في هذه الحالة وكذلك اتجاه هذه الغمامة في الفراغ ذات قيم محددة أيضاً .
يمثل الشكل ٢٠ أشكال الغمامات الالكترونية الموافقة للأفلاك $1s$ و $2p$ و $3d$ وكذلك وضع هذه الغمامات في الفراغ . وبما أن الحالة s ($l = 0$) توافق قيمة

وحيدة للعدد الكمي المغنطيسي ($m = 0$) ، لذا تكون جميع الأوضاع الممكنة للغمامة الالكترونية s في الفراغ متطابقة فيما بينها . أما الغمامات الالكترونية العائدة للأفلاك p ($l = 1$) ، فتمتد بثلاث قيم مختلفة لـ m . وبمقتضى ذلك تأخذ هذه الغمامات ثلاثة أوضاع في الفراغ (شكل ٢٠) . وعندئذ توضع الغمامات الالكترونية p الثلاثة في اتجاهات متعامدة فيما بينها . وتتخذ هذه الاتجاهات عادة على أنها



الشكل ٢٠ . أشكال الغمامات الالكترونية وتوجيهها الفراغي عند الالكترونات - $1s$ و $2p$ و $3d$

اتجاهات المحاور الإحداثية (z, y, x) . ويرمز إلى حالات الالكترونات هذه بالرموز p_z, p_y, p_x . وبالنسبة للأفلاك d ($l = 2$) هناك خمس قيم ممكنة للعدد الكمي المغنطيسي وبالتالي خمسة اتجاهات مختلفة للغمامات الالكترونية d في الفراغ .

لمزيد من الدقة يجب أخذ الزخم المداري لكبة الحركة \vec{M} على المحور z وليس مسقط العدد الكمي الثانوي l .

ولقد أدت دراسة الأطياف الذرية إلى نتيجة مفادها أن الإلكترون يتصف إلى جانب الأعداد الكمية n و l و m بقيمة مكتمة أخرى لا تتعلق بحركة الإلكترون حول النواة ، وإنما تعين حالته الذاتية . ولقد أطلق على هذه القيمة اسم العدد الكمي لللف الذاتي أو اختصاراً اللف (spin) . ويرمز عادة لللف بالحرف s . وبأخذ اللف الذاتي للإلكترون قيمتين فقط هما $1/2$ أو $-1/2$. إذن ، فكما هو الحال بالنسبة إلى الأعداد الكمية الأخرى ، فإن القيم الممكنة للعدد الكمي لللف الذاتي تختلف عن بعضها البعض بمقدار الواحد الصحيح .

يتمتع الإلكترون بالإضافة إلى العزم المداري لكمية الحركة الذي تعينه قيمة l بعزم ذاتي لكمية الحركة . وينظر إلى هذا العزم الأخير تبسيطاً على أنه نتيجة دوران الإلكترون حول محوره . هذا ويطلق تعبير اللف spin على مسقط العزم الذاتي لكمية حركة الإلكترون على الاتجاه المتتي (كالمحور z مثلاً) .

وهكذا تتعين تماماً حالة الإلكترون في الذرة بالأعداد الكمية الأربعة s و m و l و n .

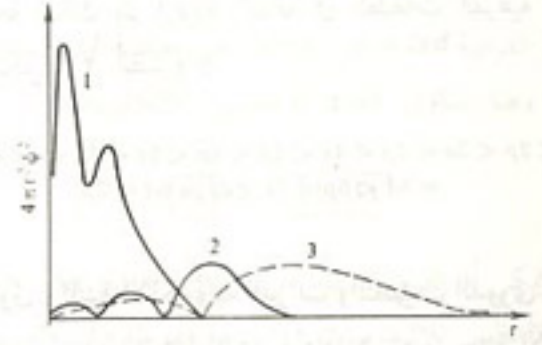
٣١- الذرات المتعددة الإلكترونات . يقع الإلكترون في ذرة الهيدروجين في مجال قوة ينشأ عن النواة فقط . بينما نرى في الذرات المتعددة الإلكترونات أن كل إلكترون لا يخضع لتأثير النواة فحسب ، بل ويتأثر بجميع الإلكترونات الأخرى أيضاً . عندئذ تظهر الغمامات الإلكترونية للإلكترونات وكأنها مندمجة في غمامة مشتركة متعددة الإلكترونات . والحل الدقيق لمعادلة شرودينجر في حالة مثل هذه الجمل المعقدة أمر صعب جداً وغير ممكن بوجه عام . ولهذا تتعين حالة الإلكترونات في الذرات المعقدة والجزئيات عن طريق الحل التقريبي لمعادلة شرودينجر .

والناحية المشتركة في جميع الطرائق التقريبية المتبعة في حل هذه المعادلة هي ما يسمى بالتقريب الوحيد الإلكترون أي الافتراض بأن الدالة الموجية لجملة متعددة الإلكترونات يمكن أن تمثل على شكل مجموع دوال موجية لهذه الإلكترونات . عندئذ يمكن حل معادلة شرودينجر بالنسبة إلى كل إلكترون موجود في الذرة ، وستعبر حالة الإلكترون ، كما في ذرة الهيدروجين ، بقيم الأعداد الكمية n و l و m و s . ولكن بالرغم من هذا التبسيط ، فإن حل معادلة شرودينجر بالنسبة إلى الذرات

المتعددة الإلكترونات والجزئيات مهمة صعبة جداً ، وتتطلب عدداً كبيراً من الحسابات المعقدة . ويستعان في السنوات الأخيرة بالآلات الحاسبة الإلكترونية لإجراء مثل هذه الحسابات الأمر الذي يسمح بالحصول على الحسابات اللازمة لذرات جميع العناصر وللعديد من الجزئيات .

لقد بينت دراسة أطياف الذرات المتعددة الإلكترونات أن الحالة الطاقة للإلكترونات هنا لا تتعلق بالعدد الكمي الرئيسي n فحسب بل وتتعلق بالعدد الكمي الثانوي l أيضاً . ويعود ذلك إلى أن الإلكترون في ذرة كهذه لا يخضع لجذب النواة فقط وإنما تحاول الإلكترونات الواقعة بينه وبين النواة دفعة بعيداً عن النواة . ولهذا تبدو الطبقات الإلكترونية الداخلية وكأنها تشكل حاجزاً يضعف جذب الإلكترون نحو النواة ، أو كما يقال عادة بأنها تحجب الإلكترون الخارجي عن شحنة النواة . وعندئذ يكون هذا الحجب متبايناً بالنسبة للإلكترونات التي تختلف بقيمة العدد الكمي الثانوي l .

وهكذا نرى في ذرة الصوديوم (العدد الذري $Z = 11$) أنه يوجد أحد عشر إلكترونًا توزع عشرة منها في الطبقتين K و L القريبتين من النواة . أما الإلكترون الحادي عشر ، فيقع في الطبقة M ($n = 3$) . ويمثل المنحنى 1 على الشكل ٢١ التوزيع الشعاعي للاحتيال بالنسبة إلى الغمامة الإلكترونية الكلية للإلكترونات العشرة



الشكل ٢١- منحنيات التوزيع الشعاعي للاحتيال في ذرة الصوديوم :
 ١- للإلكترونات العشرة في الطبقتين K و L ؛
 ٢- للإلكترون $3s$ ؛
 ٣- للإلكترون $3p$.

الداخلية « في ذرة الصوديوم : وتعود النهاية العظمى للكثافة الإلكترونية القريبة من النواة إلى الطبقة K بينما تعود النهاية الثانية إلى الطبقة L . أما القسم الأعظم من

الغامة الالكترونية الخارجية في ذرة الصوديوم ، فيقع خارج المجال الذي تشغله الالكترونيات الداخلية ولهذا يكون محجوباً جداً . ولكن قسماً من هذه الغامة تنفذ داخل هذا المجال ويضعف عندئذ حجبها عن النواة .

وهنا نطرح السؤال التالي : أى الحالات الممكنة للالكترون الخارجى في ذرة الصوديوم (3s أو 3p أو 3d) تتعرض لحجب أضعف . وبالتالي لجذب أشد نحو النواة وتكون طاقة الالكترون فيها أضعف منها في الحالات الأخرى ؟ والجواب على هذا السؤال نجده على الشكل ٢١ حيث يظهر أن الغامة الالكترونية للالكترون 3s تنفذ بنسبة أكبر داخل المجال الذي تشغله الكترونات الطبقتين K و L . ولهذا يكون حجبا عن النواة أقل منه عند الغامة الالكترونية 3p . إذن سيشتد التجذاب للالكترون 3s نحو النواة وسيتمتع بطاقة أقل من طاقة الالكترون 3p . أما الغامة الالكترونية للفلك 3d . فتقع بأكمها تقريباً خارج المجال الذي تشغله الالكترونيات الداخلية . لذا تكون أكثر حجبا وأضعف جذباً نحو النواة . ولهذا السبب بالذات يناسب وجود الالكترون الخارجى على الفلك 3s الحالة الثابتة لذرة الصوديوم .

إذن ، فطاقة الالكترون في الذرات المتعددة الالكترونيات تتعلق ليس فقط بالعدد الكمي الرئيسي وإنما بالعدد الكمي الثانوى أيضاً . والعدد الكمي الرئيسي لا يحدد هنا سوى منطقتي طاقة ما تتعین فيها القيمة الدقيقة لطاقة الالكترون بالمقدار l . ونتيجة لذلك يتم ازدياد الطاقة في الطبقات الفرعية حسب الترتيب التالي (راجع الشكل ٢٢ أيضاً) :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$$

٣٢ - مبدأ باولى . البنية الالكترونية للذرات والتصنيف الدورى للعناصر . يلعب المبدأ الذى وضعه باولى (مبدأ باولى) دوراً هاماً في تعيين حالة الالكترون في ذرة متعددة الالكترونيات . وينص هذا المبدأ على أنه في ذرة ما يوجد الكترونان لها نفس الأعداد الكمية الأربعة . وينتج من ذلك أن كل مدار ذرى يتصف بقيمة معينة لـ n و l و m لا يمكن أن يتسع لأكثر من الكترونين يختلفان في لفهما الذاتى . ويطلق على هذين الكترونين الموجودين على مدار واحد والختلفين في لفهما الذاتى

بالالكترونات المزدوجة أو المتزاوجة (paired electrons) وذلك لتمييزهما عن الالكترون الوحيد الذى يشغل مداراً آخر ما .

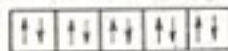
وسنحسب الآن ، استناداً إلى مبدأ باولى العدد الأعظمى للالكترونات الذى يمكن أن يوجد في سويات الطاقة المختلفة والطبقات الفرعية في الذرة .

عندما $l = 0$ أى في الطبقة الفرعية s . يساوى العدد الكمي المغنطيسى الصفر أيضاً . إذن يوجد في الطبقة الفرعية s مدار واحد فقط . ولقد اتفق شرطياً على أن يرمز لهذا المدار بحجيرة مربعة (« الخلية الكمية ») كالتالية □ . وكما ذكرنا أعلاه . فإن كل مدار ذرى لا يتسع لأكثر من الكترونين يختلفان اتجاه لفهما الذاتى . ويمكن أن يمثل ذلك على النحو التالى : $\uparrow\downarrow$

إذن . فالعدد الأعظمى للالكترونات في الطبقة الفرعية s من كل طبقة الكترونية رئيسية يساوى 2 . وعندما $l = 1$ (الطبقة الفرعية p) يمكن أن يأخذ العدد الكمي المغنطيسى ثلاث قيم مختلفة (1, 0, -1) . وعليه توجد في الطبقة الفرعية p ثلاثة مدارات يتسع كل منها لكترونين لا أكثر . وبالتالي توجد ستة الكترونات في الطبقة الفرعية p :



أما الطبقة الفرعية d ($l = 2$) ، فتتألف من خمسة مدارات تقابلها خمس قيم مختلفة لـ m : وهنا يساوى العدد الأعظمى للالكترونات 10 :



وأخيراً . يمكن أن تتسع الطبقة الفرعية f ($l = 3$) إلى ١٤ الكترونًا . ونقول بوجه عام إن العدد الأعظمى للالكترونات في الطبقة الفرعية ذات العدد الكمي الثانوى l يساوى $2(2l + 1)$

تحتوى سوية الطاقة الأولى (الطبقة K $n = 1$) على الطبقة الفرعية s فقط . أما سوية الطاقة الثانية (الطبقة L $n = 2$) . فتتألف من الطبقتين الفرعيتين s و p ... الخ . وبناء على ذلك . يمكننا تنظيم جدول بالعدد الأعظمى للالكترونات

الموجودة في الطبقات الالكترونية المختلفة (الجدول ٢) .

تدل المعطيات المدرجة في الجدول ٢ على أن العدد الأعظمى للالكترونات في كل سوية طاقة يساوي $2n^2$ حيث n القيمة الموافقة للعدد الكمي الرئيسي . وهكذا يمكن أن يوجد في الطبقة K الالكترونات لا أكثر ($2 \cdot 1^2 = 2$) وفي الطبقة L ثمانية الالكترونات ($2 \cdot 2^2 = 8$) وفي الطبقة M ثمانية عشر الالكترونات ($2 \cdot 3^2 = 18$) ... الخ . وتجدر الإشارة هنا إلى أن هذه الأرقام تتطابق مع أعداد العناصر في أوار الجدول الدوري .

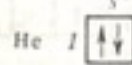
الجدول ٢

العدد الأعظمى للالكترونات في الطبقات الرئيسية والفرعية

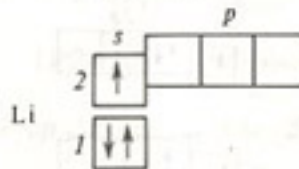
الطبقة الرئيسية	الطبقة الفرعية (سوية الطاقة)	القيم الممكنة للعدد الكمي المغنطيسي	عدد المدارات		العدد الأعظمى للالكترونات	
			في الطبقة الفرعية	في الطبقة الرئيسية	في الطبقة الفرعية	في الطبقة الرئيسية
$K (n=1)$	$s (l=0)$	0	1	1	2	2
$L (n=2)$	$s (l=0)$	0	1 3	4	2 6	8
	$p (l=1)$	-1, 0, +1				
$M (n=3)$	$s (l=0)$	0	1 3 5	9	2 6 10	18
	$p (l=1)$	-1, 0, +1				
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, +1, +2				
$N (n=4)$	$s (l=0)$	0	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32
	$p (l=1)$	-1, 0, +1				
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, +1, +2				
	$f (l=3)$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3				

إن حالة الالكترون الأكثر ثباتاً في الذرة هي الحالة التي تكون فيها طاقته أصغر ما يمكن . وأية حالة أخرى له هي حالة متهيبة أو غير ثابتة ، يستطيع الالكترون أن ينتقل منها تلقائياً إلى حالة ذات طاقة أقل . ولهذا يقع الالكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين غير المتهيبة (شحنة النواة $Z=1$) في أخفض حالة من الحالات والطاقة الممكنة أي في الطبقة الفرعية $1s$. ويمكن أن تمثل البنية الالكترونية لذرة الهيدروجين كما

يلي: $1s^1$ أو تكتب على النحو التالي $1s^1$ (وتقرأ: « واحد إس واحد ») . وفي ذرة الهليوم ($Z=2$) يقع الالكترون الثاني في الحالة $1s$. وتمثل بينته الالكترونية ($1s^2$) وتقرأ: « واحد إس اثنان » كما يلي:

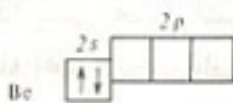


وتتمثل في هذا العنصر الطبقة K الأقرب إلى النواة وبذلك يتم بناء الدور الأول في جدول تصنيف العناصر . وفي عنصر الليثيوم الذي يلي الهليوم ($Z=3$) لا يستطيع الالكترون الثالث أن يأخذ مكانه على مدار الطبقة K لأن ذلك يتعارض مع مبدأ باولي . لذا فهو يشغل الحالة s في سوية الطاقة الثانية (الطبقة L ، $n=2$) . وتكتب عندئذ بينته الالكترونية بالصيغة $1s^2 2s^1$ التي توافق المخطط التالي:



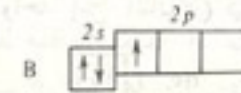
بدل على عدد الحجيرات الكمية ، وكذلك توضعها في المخطط السابق على أن: (١) الالكترونات في ذرة الليثيوم تتوزع على سويتين طاقة تتألف الأولى منها من طبقة فرعية واحد ($1s$) ممتلئة تماماً (٢) أما سوية الطاقة الثانية (الخارجية) فتتمتع بطاقة أكثر وتتألف من طبقتين فرعيتين ($2s$ و $2p$) ، (٣) تتضمن الطبقة الفرعية $2s$ مداراً واحداً يحوى في ذرة الليثيوم الالكترون واحداً ، (٤) تتضمن الطبقة الفرعية $2p$ ثلاثة مدارات متساوية تتصف بطاقة أكبر من طاقة المدار $2s$. وتبقى هذه المدارات شاغرة في ذرة الليثيوم غير المتهيبة .

ولتبسيط الأمور ، سنكتفي من الآن فصاعداً بكتابة سويات الطاقة غير الممتلئة كلياً . ويعتقضى ذلك ، نعبر عن بناء الطبقة الالكترونية في ذرة العنصر التالي من الدور الثاني - وهو البيريليوم ($Z=4$) - بالمخطط:



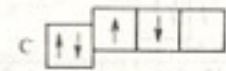
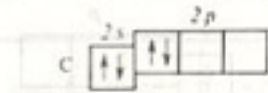
أو بالصيغة $1s^2 2s^2$. إذن - فكما هو الحال في الدور الأول - يبدأ بناء الدور الثاني بالعناصر التي تظهر فيها لأول مرة الالكترونات s العائدة لطبقة الالكترونية جديدة . وهناك تشابه كبير في الخواص الكيميائية لهذه العناصر نظراً لتشابه بنية الطبقة الالكترونية

الخارجية فيها . ولهذا تتسبب العناصر المذكورة إلى فصيلة عامة هي فصيلة العناصر .
وفيما يلي مخطط البنية الالكترونية لذرة عنصر البورون ($Z = 5$) الذى يلى
البريليوم :



ويمكن التعبير عن هذه البنية بالصيغة الالكترونية التالية : $1s^2 2s^2 2p^1$

وعندما تزداد شحنة التواة بمقدار الواحد . أى فى حال الانتقال إلى عنصر
الكربون ($Z = 6$) ، يزداد عدد الالكترونات فى الطبقة الفرعية $2p$ ويصبح مساوياً
2 . ويعبر عندئذ عن البناء الالكترونى لذرة الكربون بالصيغة $1s^2 2s^2 2p^2$. إلا أن
هذه الصيغة تتفق مع كل من المخططات الثلاثة التالية :



يظهر من المخطط الأول أن الالكترونين $2p$ فى ذرة الكربون يقعان فى مدار واحد
وبالتالى يتساويان فى عددهما الكمي المغنطيسى ويختلفان فى اتجاه لفهما الذاتى . ويعنى
المخطط الثانى أن الالكترونين $2p$ يقعان فى مدارين مختلفين (أى يختلفان فى قيمة m)
ويتعاكس اتجاه لفهما الذاتى . وأخيراً يدل المخطط الثالث على وجود الالكترونين $2p$ فى
مدارين مختلفين ولكن اتجاه اللف الذاتى لها واحد .

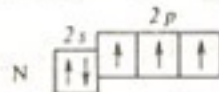
لقد أثبت تحليل الطيف الذرى للكربون أن المخطط الثالث هو المخطط الذى يصلح
فى حالة ذرة الكربون غير المتهيجة وذلك لأنه يوافق أكبر قيمة ممكنة لللف الذاتى
الإجمالى فى هذه الذرة (هكذا يسمى مجموع اللغوف الذاتية لجميع الالكترونات
الداخلة فى تركيب الذرة ، وهذا المجموع يساوى الصفر فى المخططين الأول والثانى بينما
يساوى الواحد فى المخطط الثالث) .

إن وضع الالكترونات بهذا الترتيب فى ذرة الكربون هو حالة خاصة لقاعدة عامة
تسمى بقاعدة هوند : تكون حالة الذرة ثابتة عندما يؤمن توزع الالكترونات فى

الطبقات الفرعية قيمة عظمى لللف الذاتى الإجمالى .

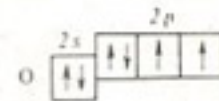
وتجدر الإشارة هنا إلى أن قاعدة هوند لا تنطبق وجود توزع آخر للالكترونات فى
الطبقات الفرعية . ولكنها تؤكد فقط على أن القيمة العظمى لللف الذاتى الإجمالى فى
الذرة تتوفر فى الحالة الثابتة . أى غير المتهيجة . التى تتمتع فيها الذرة بأقل طاقة ممكنة .
وفى أى توزع آخر تكون طاقة الذرة أكبر من الطاقة السابقة لذا تظهر هذه الذرة فى حالة
متهيجة غير ثابتة .

واعتماداً على قاعدة هوند نستطيع بسهولة أن نضع مخطط البناء الالكترونى لذرة
العنصر الذى يلى الكربون وهو عنصر النروجين ($Z = 7$) :



ويوافق هذا المخطط الصيغة التالية : $1s^2 2s^2 2p^3$

والآن . وبعد أن يكون كل مدار من المدارات $2p$ قد شغل بالكترون واحد .
يبدأ توزيع الالكترونات بصورة مزدوجة فى المدارات $2p$. وعليه توافق ذرة
الأوكسجين ($Z = 8$) الصيغة الالكترونية $1s^2 2s^2 2p^4$ والمخطط التالى :



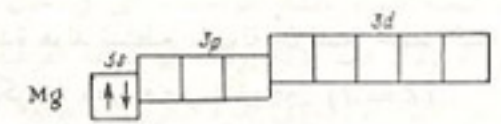
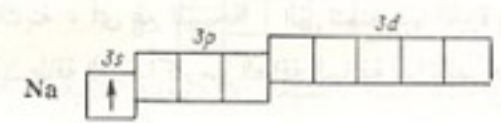
يظهر عند ذرة الفلور ($Z = 9$) إلكترون من الالكترونات - $2p$. لذا يعبر عن
البنية الالكترونية لهذه الذرة بالصيغة $1s^2 2s^2 2p^5$ والمخطط التالى :



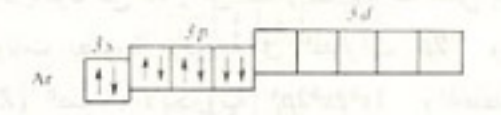
وأخيراً . ينتهى ملء الطبقة الفرعية $2p$ عند ذرة النيون ($Z = 10$) وبالتالى تمتلئ
سوية الطاقة الثانية (الطبقة L) ويتم بناء الدور الثانى فى جدول تصنيف العناصر .
إذن . يتم ملء الطبقة الفرعية p فى الطبقة الالكترونية الخارجية ابتداء من البورون
($Z = 5$) وينتهى بالنيون ($Z = 10$) وتنسب عناصر هذا القسم من الدور الثانى إلى
فصيلة العناصر p .

تحتوى ذرتا الصوديوم ($Z = 11$) والمغنسيوم ($Z = 12$) فى الطبقة الخارجية على

الكثرون s واحد أو الكثرونين s بالترتيب . وذلك على غرار العنصرين الأوليين في الدور الثاني . وفيها يلي الصيغة الالكترونية واضطط الالكترونى لكل منها :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (الصوديوم) و $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ (المغنسيوم) :



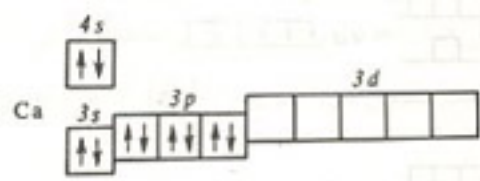
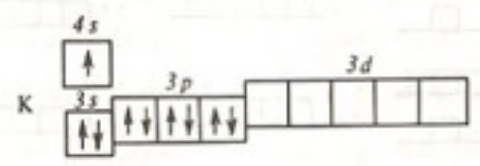
وبعد ذلك . يتم ابتداء من الألومنيوم ($Z = 13$) ملء الطبقة الفرعية $3p$. حيث تمتلئ تماماً عند غاز الأرجون ($Z = 18$) الذي يعبر عن بنائه الالكترونى بالصيغة $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ واخطط التالي :



إذن فالدور الثالث . كالتالي . يبدأ بعنصرين من العناصر s تليها ستة عناصر من العناصر p . ولهذا يظهر التشابه في بنية الطبقة الالكترونية الخارجية عند عناصر الدورين الثاني والثالث . وهكذا نرى أنه يوجد في الطبقة الالكترونية الخارجية لذرى البثيوم والصوديوم الكثرون واحد من الالكترونات s . في حين تحتوى هذه الطبقة في ذرى النروجين والفوسفور على الكثرونين من الالكترونات s وثلاثة الكترونات من الالكترونات p ... الخ . وبعبارة أخرى . فإن البنية الالكترونية للطبقات الخارجية في الذرات تتكرر دورياً مع ازدياد النواة . وسنرى أدناه أن هذا القول ينطبق على عناصر الأدوار التالية أيضاً . ومن هنا ينتج أن وضع العناصر في الجدول الدوري يتوقف على البناء الالكترونى لذراتها . ولكن البناء الالكترونى للذرات يتعين بشحنة النواة كما يعين . بدوره . خواص العناصر ومركباتها . ومن هنا يتجلى جوهر العلاقة الدورية بين خواص العناصر وشحنة نواة ذراتها والتي يعبر عنها القانون الدوري .

لتتابع الآن دراسة البناء الالكترونى للذرات بعد أن توقفنا عند ذرة الأرجون التي تمتلئ فيها الطبقتان الفرعيتان 3s و 3p بينما تبقى جميع مدارات الطبقة الفرعية 3d

شاغرة . ولكننا نرى في عنصرى البوتاسيوم ($Z = 19$) والكالسيوم ($Z = 20$) اللذين يليان الأرجون أن ملء الطبقة الالكترونية الثالثة يتوقف مؤقتاً ويبدأ تشكل الطبقة الفرعية s العائدة للطبقة الرابعة : إذ يعبر عن البناء الالكترونى لذرى البوتاسيوم والكالسيوم على التوالي بالصيغتين $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 s^1$ (البوتاسيوم) و $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ (الكالسيوم) واخططين التاليين :

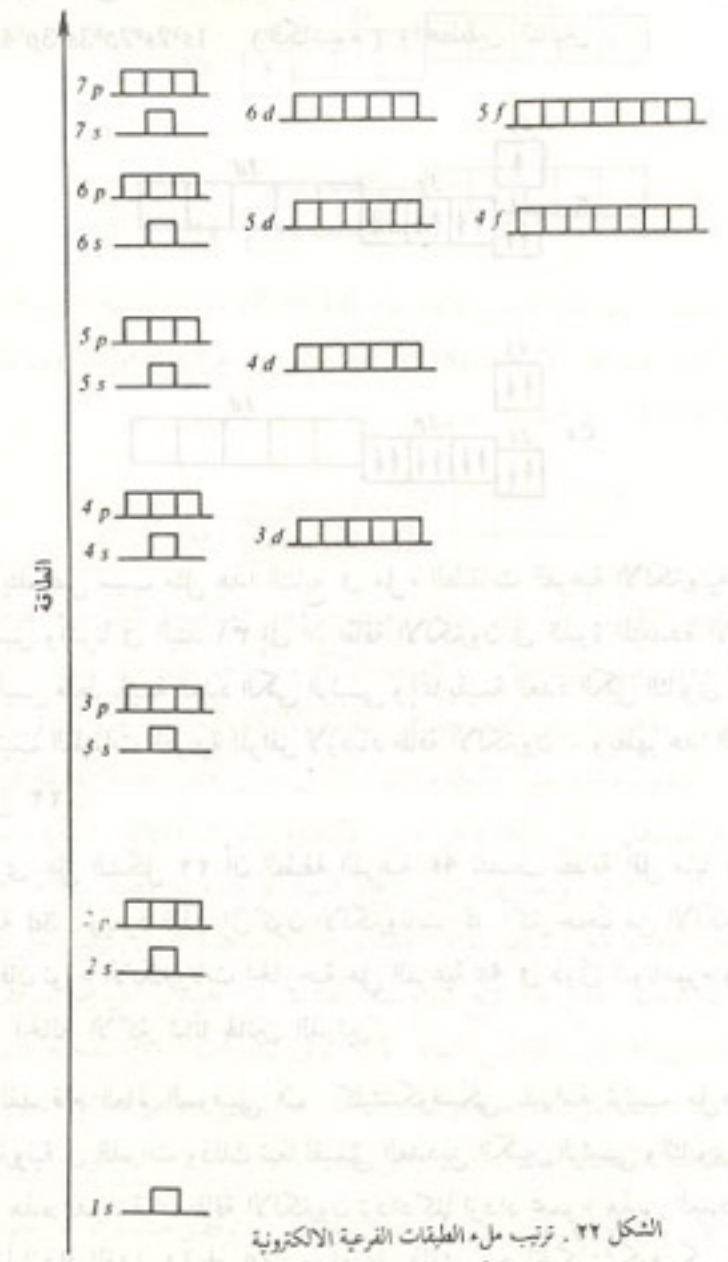


وبتلخص سبب مثل هذا التتابع في ملء الطبقات الفرعية الالكترونية فيما يلي : فقد سبق وأشرنا في البند ٣١ إلى أن طاقة الالكترون في الذرة المتعددة الالكترونات تتعين ليس فقط بقيمة العدد الكمي الرئيسى وإنما بقيمة العدد الكمي الثانوى أيضاً . كما بينا ترتيب الطبقات الفرعية الموافق لازدياد طاقة الالكترون . ويظهر هذا الترتيب على الشكل ٢٢ .

نرى على الشكل ٢٢ أن الطبقة الفرعية 4s تنصف بطاقة أقل منها عند الطبقة الفرعية 3d . ويعود ذلك إلى كون الالكترونات d أكثر حجماً من الالكترونات s . ولهذا فإن توزع الالكترونات الخارجية على الفرعية 4s في ذرى البوتاسيوم والكالسيوم يوافق الحالة الأكثر ثباتاً لهاتين الذرتين .

ولقد قام العالم السوفيتى ف . كليتشكوفسكى بدراسة ترتيب ملء المدارات الإلكترونية في الذرات وذلك تبعاً لقيمتى العددين الكميين الرئيسى والثانوى . وأثبت نتيجة هذه الدراسة أن طاقة الالكترون تزداد كلما ازداد مجموع هذين العددين الكميين أى كلما ازداد المقدار $(n + l)$. وبناء على ذلك ، صاغ كليتشكوفسكى المبدأ التالى

(قاعدة كليتشكوفسكى الأولى) : عندما تزداد شحنة نواة الذرة يتم ترتيب ملء المدارات الالكترونية ابتداء من المدارات ذات القيمة الأصغر لمجموع العددين الكميين الرئيسى والثانوى $(n+1)$ حتى المدارات ذات القيمة الأكبر لهذا المجموع.

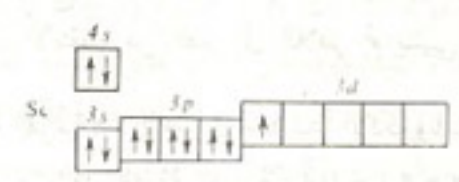


الشكل ٢٢. ترتيب ملء الطبقات الفرعية الالكترونية في الذرة

تنطبق هذه القاعدة على البناء الالكترونى لذرى البوتاسيوم والكالسيوم. وبالفعل نرى بالنسبة إلى المدارات $3d$ ($n=3, l=2$) أن المجموع $(n+1)$ يساوى 5 وهو يساوى 4 في حالة المدارات $4s$ ($n=4, l=0$). إذن فالطبقة الفرعية $4s$ يجب أن تمتلئ قبل الطبقة الفرعية $3d$. وهذا ما يحدث فعلاً.

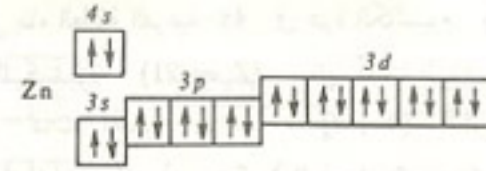
وهكذا يستكمل بناء الطبقة الفرعية $4s$ في ذرة الكالسيوم. ولكن عندما تنتقل إلى العنصر التالى وهو السكندنيوم ($Z=21$) يظهر أمامنا السؤال التالى: أية طبقة من الطبقات الفرعية ذات المجموع الواحد $(n+1)$: $3d$ ($n=3, l=2$) أو $4p$ ($n=4, l=1$) أو $5s$ ($n=5, l=0$) يجب أن تمتلئ قبل غيرها؟ فقد تبين أن طاقة الالكترون عندما تتساوى قيم المجموع $n+1$ تزداد كلما ازدادت قيمة العدد الكمى الرئيسى n . وعليه فإن ترتيب ملء الطبقات الفرعية بالالكترونات في مثل هذه الحالات يتعين بقاعدة كليتشكوفسكى الثانية التى تنص على أن ملء المدارات، عندما تتساوى قيم المجموع $(n+1)$ ، يتم تباعاً في اتجاه تزايد قيمة العدد الكمى الرئيسى n .

وبموجب هذه القاعدة، يجب في الحالة $(n+1)=5$ أن تمتلئ أولاً الطبقة الفرعية $3d$ ($n=3$) تليها الطبقة الفرعية $4p$ ($n=4$) وأخيراً الطبقة الفرعية $5s$ ($n=5$). إذن، فى ذرة السكندنيوم يجب أن تمتلئ أولاً المدارات $3d$. لذا يتفق بناؤه الالكترونى مع الصيغة $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ والمخطط التالى:



جرت العادة عند وضع صيغ البناء الالكترونية أن تكتب أولاً، وبالتتابع، جميع الحالات ذات القيمة الواحدة ل n ، ومن ثم الحالات ذات القيمة الأكبر ل n . وعليه لا ينطبق دائماً ترتيب الكتابة مع ترتيب ملء الطبقات الفرعية. فى الصيغة الالكترونية لذرة السكندنيوم نضع الطبقة الفرعية $3d$ قبل الطبقة الفرعية $4s$ بالرغم من أن الطبقة الأخيرة تمتلئ قبل الطبقة الأولى.

يستمر ملء الطبقة الفرعية $3d$ عند العنصرين التاليين للسكانديوم وهما التيتانيوم والفانديوم... الخ إلى أن تمتلئ كلاً في عنصر الزنك (الخارصين) ($Z = 30$) الذي يعبر عن بناء ذرته بالمخطط التالي



والصيغة الإلكترونية: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

تسمى العناصر d بدءاً من السكانديوم وانتهاء بالزنك إلى فئة العناصر الانتقالية. وتنحصر خاصية بناء الطبقات الإلكترونية في هذه العناصر بالمقارنة مع العناصر السابقة لها (العناصر s و p) في أنه عند الانتقال من عنصر d إلى عنصر يليه لا يظهر الإلكترون الجديد في الطبقة الإلكترونية الخارجية ($n = 4$) وإنما يظهر في الطبقة الثانية من الخارج ($n = 3$). وبناء على ذلك لا بد من التنويه هنا بأن الخواص الكيميائية للعناصر تتعين، قبل كل شيء، ببنية الطبقة الإلكترونية الخارجية في ذراتها ولا تعتمد إلا قليلاً على بناء الطبقات الإلكترونية الداخلية. وتحتوي الطبقة الإلكترونية الخارجية في ذرات جميع العناصر الانتقالية على إلكترونين s . ولهذا فإن الخواص الكيميائية للعناصر d تتغير بازدياد العدد الذري. إلا أن هذا التغير ليس حاداً كما في حالة خواص العناصر s و p . وتكون جميع العناصر d من الفلزات. في حين أن ملء الطبقة الفرعية p الخارجية يؤدي إلى الانتقال من الفلز إلى اللافلز ثم ينتهي بغاز خامل.

وبعد ملء الطبقة الفرعية d ($n = 3, l = 2$) تبدأ الإلكترونات. بموجب قاعدة كليشكوفسكي الثانية، يشغل الطبقة الفرعية p ($n = 4, l = 1$) مجددة بذلك بناء الطبقة N . وتبدأ هذه العملية في ذرة الجاليوم ($Z = 31$) وتنتهي عند ذرة الكريبتون

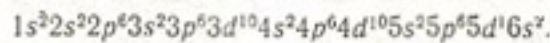
• هناك عناصر d (كالكروم والموليبدوم وعناصر فصيلة النحاس مثلاً) تحتوي الطبقة الإلكترونية الخارجية في ذراتها على إلكترون s واحد فقط. وستطرق في نهاية هذا البند إلى أسباب هذه الانحرافات عن الترتيب الطبيعي، ملء الطبقات الفرعية الإلكترونية.

($Z = 36$) الذي يعبر عن بنائه الإلكتروني بالصيغة $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ وكما هو الحال عند ذرني الغازين الخاملين السابقين (النيون والأرجون). تكون بنية الطبقة الإلكترونية الخارجية في ذرة الكريبتون كما يلي $ns^2 np^6$ حيث n العدد الكمي الرئيسي (النيون $2s^2 2p^6$ والأرجون $3s^2 3p^6$ والكريبتون $4s^2 4p^6$).

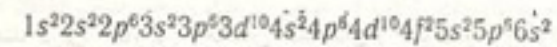
واعتباراً من الروبيديوم يبدأ ملء الطبقة الفرعية $5s$ مما يتفق مع قاعدة كليشكوفسكي الثانية. وتظهر عند ذرة الروبيديوم ($Z = 37$) البنية التي تتصف بها الفلزات القلوية وهي وجود إلكترون s واحد في الطبقة الإلكترونية الخارجية. وبذلك يبدأ بناء دور جديد (الدور الخامس) في جدول العناصر. وكما هو الحال عند بناء الدور الرابع. تبقى الطبقة الفرعية من الطبقة الإلكترونية قبل الخارجية غير ممتلئة. ونذكر هنا بأن الطبقة الإلكترونية الرابعة تحتوي أيضاً على الطبقة الفرعية f التي لا تمتلئ في الدور الخامس.

وفي ذرة الاسترشيوم ($Z = 88$) تمتلئ الطبقة الفرعية $5s$ بالإلكترونين ثم يتم بعد ذلك ملء الطبقة الفرعية d 4. ولهذا فإن العناصر العشرة التالية - بدءاً من الأتريوم ($Z = 39$) وانتهاء بالكادميوم ($Z = 48$) - تنتمي إلى العناصر d الانتقالية. وبعد ذلك تتوزع بين الأنديموم والغاز الخامل الزينون ستة عناصر من العناصر p التي ينتهي عندها الدور الخامس. إذن يشابه الدوران الرابع والخامس في بنيتها.

يبدأ الدور السادس. كالأدوار السابقة. بعنصرين من العناصر s (السيزيوم والباريوم) يتم فيها ملء المدارات ذات المجموع ($n + 1$) الذي يساوي 6. والآن يجب - حسب قاعدة كليشكوفسكي، أن تمتلئ الطبقة الفرعية f ($n = 4, l = 3$) ذات المجموع ($n + 1$) المساوي 7 والتي تتمتع بأقل قيمة ممكنة للعدد الكمي الرئيسي. وبالفعل، يظهر عند اللثانوم ($Z = 57$) الواقع بعد الباريوم مباشرة الإلكترون $5d$ وليس الإلكترون $4f$ لذا توافق بنيتها الإلكترونية بالصيغة:



ولكن حالماً نصل إلى عنصر السيريوم ($Z = 58$) الذي يلي اللثانوم، يبدأ فعلاً بناء الطبقة الفرعية $4f$ حيث ينتقل إليها الإلكترون $5d$ الوحيد الذي كان موجوداً في ذرة اللثانوم. وبمقتضى ذلك، يعبر عن البنية الإلكترونية لذرة السيريوم بالصيغة



إذن فالشذوذ عن قاعدة كليتشكوفسكى الثانية الملاحظ عند اللثانوم هو شذوذ مؤقت : إذ يتم ابتداء من السربيوم ملء جميع مدارات الطبقة الفرعية $4f$ بالترتيب . وتنسب اللثانيدات الأربع عشرة الواقعة في هذا القسم من الدور السادس إلى العناصر وهي تشبه اللثانانوم بخواصها . وتتلخص الخاصة المميزة لبناء الطبقات الالكترونية في ذرات هذه العناصر في أنه عند الانتقال من عنصر f إلى آخر لا يحتل الالكترون الجديد مكاناً في الطبقة الالكترونية الخارجية ($n = 6$) ولا في الطبقة التي ما قبلها ($n = 5$) وإنما في طبقة أعمق وأقرب إلى النواة هي الطبقة الالكترونية الثالثة من الخارج ($n = 4$) .

هذا وتشابه جميع اللثانيدات في الخواص الكيميائية نظراً لعدم وجود تباين ملموس في بنية الطبقتين الخارجية وقبل الخارجية في ذراتها .

يستأنف في عنصر اهنفيوم ($Z = 72$) ملء الطبقة الفرعية $5d$. الذي كان قد بدأ في اللثانوم ، إلى أن تمتلئ كلياً في عنصر الزئبق ($Z = 80$) . وبعد ذلك توجد ، كما في الأدوار السابقة ، ستة من العناصر p . وهنا يجرى بناء الطبقة الفرعية $6p$: إذ يبدأ بالثاليوم ($Z = 81$) وينتهي بغاز خامل هو الرادون ($Z = 86$) الذي يكتمل به الدور السادس .

أما الدور السابع ، وهو لم يكتمل بعد ، فيشبه في بنيته الدور السادس . فيعد العنصرين s (الفرنسيوم والراديوم) والعنصر d (الأكتينيوم) يوجد هنا أربعة عشر عنصراً من العناصر f تظهر خواصها تقارباً معلوماً مع خواص الأكتينيوم . وتجمع هذه العناصر عادة ابتداء من الثوريوم ($Z = 90$) وحتى العنصر ١٠٣ تحت اسم مشترك هو الأكتينيدات . ومن بينها عنصر المندليفيوم ($Z = 101$) الذي حضر اصطفاً في عام ١٩٥٥ من قبل فيزيائيين أمريكيين وسمى كذلك تخليداً لذكر د . مندليف . وبلى الأكتينيدات مباشرة عنصر الكورتشاتفوم ($Z = 104$) والعنصر ١٠٥ . ولقد تم تحضير هذين العنصرين اصطفاً من قبل مجموعة من العلماء برئاسة الأكاديمي ج . فلوروف . وهما يتبعان إلى العناصر . ويكتمل بها القسم المعروف حالياً من الجدول الدوري للعناصر .

ولقد أوردنا في بداية هذا الكتاب الجدول الدوري للعناصر متضمناً توزيع الالكترونات في سويات الطاقة (الطبقات) عند ذرات جميع العناصر الكيميائية المعروفة . كما يعبر شكل ٢٣ بيانياً عن قاعدة كليتشكوفسكى ويمثل ملء الطبقات الرئيسية والفرعية بالالكترونات في الذرات .

ويتم الملء هنا من القيم الصغيرة للمجموع $(n + l)$ حتى القيم الأكبر وبالترتيب المشار إليه بالأشهر . ونلاحظ بسهولة أن هذا الترتيب ينطبق مع ترتيب ملء المدارات الذرية المبين على الشكل ٢٢ .

يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الغلط الأخير (وكذلك قاعدة كليتشكوفسكى) لا يعكس الزايا الخاصة لبنية الالكترونية للذرات بعض العناصر . فمثلاً ، لدى الانتقال من ذرة النيكل ($Z = 28$) إلى ذرة النحاس ($Z = 29$) لا يزداد عدد الالكترونات $3d$ الكترونا واحداً بل يزداد رأساً الكترونين وذلك

من جراء «قفزة» واحد من الالكترونات $4s$ إلى الطبقة الفرعية $3d$. وعليه يعبر عن البناء الالكتروني لذرة النحاس بالصيغة $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^1$ وتحدث «قفزة» مماثلة للالكترون من الطبقة الفرعية s العائلة للطبقة الرئيسية الخارجية إلى الطبقة الفرعية d من الطبقة الرئيسية ما قبل الخارجية في ذرتي قريبي النحاس وهما الفضة والذهب . وتعود هذه الظاهرة إلى الثبات الطاق المرتفع في البنى الالكترونية التي توافق الطبقات الفرعية المملوءة كلياً (راجع البند ٣٤) . ويؤدي انتقال الالكترون في ذرة النحاس من الطبقة الفرعية $4s$ إلى الطبقة الفرعية $3d$ وكذلك الانتقالات المماثلة في ذرتي الفضة والذهب ، إلى امتلاء الطبقة الفرعية d كلياً ، لذا يعتبر هذا الانتقال صالحاً من حيث الطاقة .

وكما ستبين في البند ٣٤ ، فإن التشكلات configurations الالكترونية الحاوية على طبقة فرعية مملوءة نصفها تماماً (كالبنى الحاوية على ثلاثة الكترونات p في الطبقة الخارجية وخمسة الكترونات d في الطبقة ما قبل الخارجية أو سبعة الكترونات f في طبقة أقرب من ذلك إلى النواة) تتمتع هي الأخرى بثبات طاق مرتفع . وهذا ما يفسر «قفزة» الكترون $4s$ واحد في ذرة الكروم ($Z = 24$) إلى الطبقة الفرعية $3d$. ونتيجة ذلك تحصل ذرة الكروم على بنية الكترونية ثابتة $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1)$ تكون فيها الطبقة الفرعية $3d$ ممتلئة حتى نصفها تماماً . ويلاحظ انتقال مماثل للالكترون $5s$ إلى الطبقة الفرعية $4d$ في ذرة الوليدوم أيضاً .

تفسر الانحرافات المذكورة أعلاه عن الترتيب «الطبيعي» لملء الطبقات في ذرتي اللثانوم (ظهور الالكترون

		العدد الكمي الثانوى (المدارى) l			
		0	1	2	3
العدد الكمي الرئيسى n	1	1s			
	2	2s	2p		
	3	3s	3p	3d	
	4	4s	4p	4d	4f
	5	5s	5p	5d	5f
	6	6s	6p	6d	6f
	7	7s	7p	7d	7f

الشكل ٢٣ : ترتيب ملء الطبقات الفرعية الالكترونية في الذرة

من جزاء «قفزة» واحد من الالكترونات $4s$ إلى الطبقة الفرعية $3d$. وعليه يعبر عن البناء الالكتروني لذرة النحاس بالصيغة $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^1$ وتحدث «قفزة» مماثلة للالكترون من الطبقة الفرعية s العائلة للطبقة الرئيسية الخارجية إلى الطبقة الفرعية d من الطبقة الرئيسية ما قبل الخارجية في ذرتي قريبي النحاس وهما الفضة والذهب . وتعود هذه الظاهرة إلى الثبات الطاق المرتفع في البنى الالكترونية التي توافق الطبقات الفرعية المملوءة كلياً (راجع البند ٣٤) . ويؤدي انتقال الالكترون في ذرة النحاس من الطبقة الفرعية $4s$ إلى الطبقة الفرعية $3d$ وكذلك الانتقالات المماثلة في ذرتي الفضة والذهب ، إلى امتلاء الطبقة الفرعية d كلياً ، لذا يعتبر هذا الانتقال صالحاً من حيث الطاقة .

وكما ستبين في البند ٣٤ ، فإن التشكلات configurations الالكترونية الحاوية على طبقة فرعية مملوءة نصفها تماماً (كالبنى الحاوية على ثلاثة الكترونات p في الطبقة الخارجية وخمسة الكترونات d في الطبقة ما قبل الخارجية أو سبعة الكترونات f في طبقة أقرب من ذلك إلى النواة) تتمتع هي الأخرى بثبات طاق مرتفع . وهذا ما يفسر «قفزة» الكترون $4s$ واحد في ذرة الكروم ($Z = 24$) إلى الطبقة الفرعية $3d$. ونتيجة ذلك تحصل ذرة الكروم على بنية الكترونية ثابتة $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1)$ تكون فيها الطبقة الفرعية $3d$ ممتلئة حتى نصفها تماماً . ويلاحظ انتقال مماثل للالكترون $5s$ إلى الطبقة الفرعية $4d$ في ذرة الوليدوم أيضاً .

تفسر الانحرافات المذكورة أعلاه عن الترتيب «الطبيعي» لملء الطبقات في ذرتي اللثانوم (ظهور الالكترون

ويعود ذلك إلى أن جذب النواة للإلكترونات الطبقة الخارجية يزداد كلما ازدادت شحنة هذه النواة .

تزداد أنصاف الأقطار الذرية مع بداية بناء طبقة الكترونية جديدة أكثر بعدًا عن النواة أي عند الانتقال إلى الدور التالي (قارن - مثلاً - بين نصفي قطري ذري الفلور والصدويوم) . ونتيجة لذلك - تزداد أبعاد الذرات في الفصيلة الواحدة كلما ازدادت شحنة النواة . وسنورد أدناه - كمثال على ذلك - قيم أنصاف الأقطار الذرية بالنانومتر لعناصر بعض الفصائل الرئيسية :

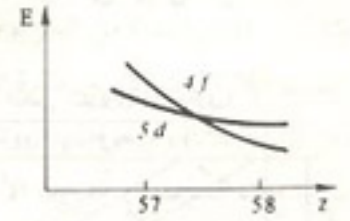
الفصيلة I	الفصيلة II	الفصيلة V
Li 0,155	Be 0,113	N 0,071
Na 0,189	Mg 0,160	P 0,13
K 0,236	Ca 0,197	As 0,148
Rb 0,248	Sr 0,215	Sb 0,161
Cs 0,268	Ba 0,221	Bi 0,182

تستطيع الكترونات الطبقة الخارجية (وهي أقل الإلكترونات ارتباطاً بالنواة) الانفصال عن الذرة والانتقال إلى ذرات أخرى حيث تدخل في تركيب الطبقة الخارجية لهذه الذرات الأخيرة . وتصبح الذرات التي فقدت الكتروناً أو أكثر مشحونة بشحنة موجبة نظراً لأن شحنة نواة الذرة تفوق عندئذ مجموع شحنات الإلكترونات المتبقية . وعلى العكس من ذلك - تشحن الذرات التي تضم الكترونات إضافية بشحنة سالبة . هذا وتسمى الجسيمات المشحونة والمتكونة في الحالتين المذكورتين بالأيونات . يرمز إلى الأيونات بصيغ الذرات نفسها مع الإشارة في الزاوية العليا اليمنى إلى شحنة الأيون : فمثلاً يرمز إلى أيون الألومنيوم ذي الشحنة الموجبة 3+ بالرمز Al^{3+} كما يرمز إلى أيون الكلور ذي الشحنة السالبة 1- بالرمز Cl^{-} .

تؤدي خسارة الذرات للإلكترونات إلى تقليص أبعادها الفعالة بينما تزداد هذه الأبعاد عندما تضم الذرات الكترونات إضافية . ولهذا يكون نصف قطر الأيون المشحون بشحنة موجبة (الكاثيون) أصغر دوماً من نصف قطر الذرة الموافقة له والمحايدة كهربائياً . كما أن نصف قطر الأيون ذي الشحنة السالبة أكبر دوماً من نصف قطر الذرة الموافقة له أيضاً . وهكذا يبلغ نصف قطر البوتاسيوم 0,236 نانومتر - بينما

5d بدلاً من الإلكترون 4f) والسريريوم (ظهور الكتونين من الإلكترونات 4f دفعة واحدة) وكذلك الخصائص المماثلة في بناء البنى الإلكترونية للذرات عناصر الدور السابع ، على النحو التالي : عندما تزداد شحنة النواة يشتد جذبها الاستثنائي للكهربائي للإلكترون الموجود في الطبقة الفرعية المعنية كما تنخفض طاقة الإلكترون من جراء

ذلك . عندئذ يكون تغير طاقة الإلكترونات الواقعة في طبقات فرعية مختلفة غير متساو نظراً لأن نسبة حجب شحنة النواة تختلف من الكتون إلى آخر . ونرى على وجه الخصوص أن انخفاض طاقة الإلكترونات 4f الناجم عن ازدياد شحنة النواة أشد منه عند طاقة الإلكترونات 5d (انظر الشكل ٢٤) . ولهذا يظهر أن طاقة الإلكترونات 5d أقل عند اللانثانوم ($Z = 57$) وأعلى عند السيريوم ($Z = 58$) من طاقة الإلكترونات 4f . وبموجب ذلك - ينتقل الإلكترون - الذي كان موجوداً عند اللانثانوم في الطبقة الفرعية 5d - إلى الطبقة الفرعية 4f عند السيريوم .



الشكل ٢٤ : علاقة طاقتي الإلكترونين 5d 4f بشحنة النواة .

٣٣ - أبعاد الذرات والأيونات . لندرس الآن علاقة بعض خواص الذرات ببناء طبقاتها الإلكترونية . وستوقف ، قبل كل شيء ، عند قوانين تغير أنصاف الأقطار الذرية والأيونية .

لا تملك الغمامات الإلكترونية حدوداً واضحة ومخططة تماماً . لذا فإن مفهوم حجم الذرة لا يعتبر دقيقاً تماماً . ولكن ، إذا تصورنا الذرات في بلورات مادة بسيطة على شكل كرات متلامسة فيما بينها ، وجدنا أن المسافة بين مركزي كرتين متجاورتين (أي بين نواتي ذرتين متجاورتين) يمكن اعتبارها مساوية لضعف نصف قطر الذرة . وهكذا تساوي أصغر مسافة بين النوى في بلورات النحاس 0,٢٥٦ نانومتر . الأمر الذي يسمح باعتبار نصف قطر ذرة النحاس مساوياً لنصف هذه القيمة أي 0,١٢٨ نانومتر .

تتم علاقة أنصاف الأقطار الذرية بشحنة نواة الذرة Z بطابع دوري . ففي الدور الواحد يظهر لدى ازدياد Z ميل نحو انخفاض أبعاد الذرة الأمر الذي يلاحظ بوضوح تام في الأدوار القصيرة (يعبر أدناه عن أنصاف أقطار الذرات بالنانومتر) :

Li	Be	B	C	N	O	F
0,155	0,113	0,091	0,077	0,0071	0,066	0,064
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,189	0,160	0,143	0,134	0,13	0,104	0,099

يساوى نصف قطر الأيون 0.133 K^+ نانومتر. ويساوى نصف قطر كل من ذرة الكلور والأيون Cl^- بالترتيب 0.099 و 0.181 نانومتر. وهنا يزداد الفرق بين نصف قطر الأيون ونصف قطر الذرة الموافقة كلما ازدادت شحنة الأيون. فمثلاً يبلغ نصف قطر كل من ذرة الكروم والأيونين Cr^{2+} و Cr^{3+} على التوالي 0.127 و 0.083 و 0.064 نانومتر.

وفي الفصيلة الواحدة تزداد أنصاف أقطار الأيونات ذات الشحنة الواحدة كلما ازدادت شحنة النواة. وهذا ما يوضحه المثال التالى (تقدر أنصاف أقطار الأيونات بالنانومتر):

الفصيلة I	الفصيلة II	الفصيلة VI	الفصيلة VII
$\text{Li}^+ 0.068$	$\text{Be}^{2+} 0.034$	$\text{O}^{2-} 0.136$	$\text{F}^- 0.133$
$\text{Na}^+ 0.098$	$\text{Mg}^{2+} 0.074$	$\text{S}^{2-} 0.186$	$\text{Cl}^- 0.181$
$\text{K}^+ 0.133$	$\text{Ca}^{2+} 0.104$	$\text{Se}^{2-} 0.198$	$\text{Br}^- 0.196$
$\text{Rb}^+ 0.149$	$\text{Sr}^{2+} 0.120$	$\text{Te}^{2-} 0.222$	$\text{I}^- 0.220$

وتفسر هذه الظاهرة القانونية بأنها ناجمة عن زيادة عدد الطبقات الالكترونية وابتعاد الالكترونات الخارجية أكثر فأكثر عن النواة.

٣٤ - طاقة التأين واللفة إلى الالكترون. تتميز الفلزات بخاصة كيميائية هي قدرة ذراتها على التخلي بسهولة عن الالكترونات الخارجية والتحول إلى أيونات ذات شحنة موجبة. وبالعكس. تتصف اللافلزات بالقدرة على ضم الالكترونات وتشكيل أيونات سالبة. ولفصل الالكترون عن الذرة ثم تحول هذه الاخيرة إلى أيون موجب يجب صرف كمية ما من الطاقة تسمى بطاقة التأين.

يمكن تعيين طاقة التأين عن طريق قذف الذرات بالالكترونات متسارعة في مجال كهربائى. ويسمى ذلك الجهد الأصغرى للمجال الكهربائى والذى تصبح فيه سرعة الالكترونات كافية لتأين الذرات بجهد تأين ذرات العنصر المعنى. ويعبر عنه بالفلطات.

غالباً ما يعبر عن طاقة الالكترون بالالكترون - فلط (eV). ويعرف الالكترون - فلط (1 eV) بأنه الطاقة التى يكتسبها الالكترون فى مجال كهربائى متسارع يساوى فرق الجهود فيه فلطاً واحداً. (واحد الكترون - فلط = 1.6×10^{-19} جول). وهذا

ما يعادل بالنسبة إلى مول واحد طاقة قدرها 96.5 كيلوجول/مول). أما طاقة التأين المعبر عنها بالالكترون - فلط. فتساوى عددياً جهد التأين معبر عنه بالفلطات

يمكن فصل الكترونين أو ثلاثة أو أكثر من الذرة. وذلك عند صرف طاقة كافية لذلك. ولهذا يقال بوجود الجهد الأول للتأين (وهو طاقة فصل الالكترون الأول من الذرة) والجهد الثانى للتأين (طاقة فصل الالكترون الثانى من الذرة) ... الخ. وتزداد الشحنة الموجبة للأيون كلما تتابع انفصال الالكترونات من الذرة. وعليه يحتاج فصل كل الكترون لاحق إلى طاقة أكبر. وبعبارة أخرى. تزداد جهود التأين المتتابة للذرة (جدول ٣).

تدل معطيات الجدول ٣ على أنه من السهل نسبياً فصل الكترون واحد من ذرة الليثيوم والكترونين من ذرة البيرليوم وثلاثة الكترونات من ذرة البورون (البور) وأربعة الكترونات من ذرة الكريون. إلا أن فصل الكترونات أخرى من هذه الذرات يتطلب طاقة أكبر بكثير من الطاقة اللازمة لفصل الالكترونات السابقة الذكر. وهذا يتفق مع تصورنا لبناء هذه الذرات. والحقيقة أنه يوجد فى الطبقة الالكترونية الخارجية لذرة الليثيوم الكترون واحد والكترونان فى ذرة البيرليوم وثلاثة الكترونات فى ذرة البورون وأربعة الكترونات فى ذرة الكريون. وهذه الالكترونات تملك طاقة أكبر من طاقة الكترونات الطبقة السابقة للطبقة الخارجية. لذا يتطلب فصلها من الذرة طاقة غير كبيرة نسبياً. هذا وترتفع طاقة التأين ارتفاعاً حاد لدى الانتقال إلى الطبقة الالكترونية التالية.

ومن الممكن استخدام قيمة جهد التأين كمقياس لدرجة «فلزية» العنصر. إذ كلما انخفض جهد التأين سهل فصل الالكترون من الذرة واشتد. بالتالى وضوح الخواص الفلزية للعنصر.

وانطلاقاً من وجهة النظر هذه. سندرس كيف يتغير الجهد الأول للتأين عندما يزداد العدد الذرى لذرات الفصيلة الواحدة فى الجدول الدورى (الجدول ٤). والواضح من هذا الجدول أن جهود التأين تتضاءل بازدياد العدد الذرى للعنصر. الأمر الذى يؤكد على اشتداد الخواص الفلزية. وبالتالى إضعاف الخواص اللافلزية.

جهود التأين المتتابعة لذرات بعض عناصر الدور الثاني

العنصر	جهود التأين بالقلط			
	الجهود الأول	الجهود الثاني	الجهود الثالث	الجهود الرابع
الليثيوم	٥,٣٩	٧٥,٦	١٢٢,٤	-
البيريوم	٩,٣٢	١٨,٢	١٥٣,٨	٢١٧,٧
البورون	٨,٣٠	٢٥,١	٣٧,٩	٢٥٩,٣
الكربون	١١,٢٦	٢٤,٤	٤٧,٩	٦٤,٥
				٣٤٠,١
				٣٩٢,٠

الخواص الفلزية . هذا وتعتبر الجهود الأولى لتأين عناصر الدورين الثاني والثالث (الجدول ٥) تعبيراً واضحاً عن هذه الظاهرة القانونية .

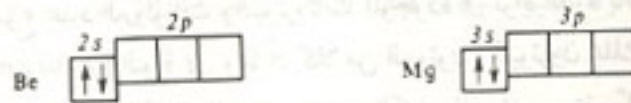
يتضح من معطيات الجدول ٥ أنه يوجد في بعض الحالات شذوذ عن الميل العام نحو ازدياد طاقة التأين في الدور الواحد . فمثلاً . يكون جهد التأين لذرتي البيريوم والنتروجين .

الجدول ٥

الجهود الأولى (بالقلط) لتأين ذرات عناصر الدورين الثاني والثالث

العنصر	Ne	F	O	N	C	B	Be	Li
الدور الثاني	21,56	17,42	13,61	14,53	11,26	8,30	9,32	5,39
العنصر	Ar	Cl	S	P	Si	Al	Mg	Na
الدور الثالث	15,75	13,01	10,36	10,48	8,15	5,98	7,64	5,14

أعلى منه عند ذرتي العنصرين اللذين يأتيان بعدهما وهما البورون والأكسجين . وتلاحظ ظاهرة مماثلة في الدور الثالث أيضاً وذلك عند الانتقال من المغنسيوم إلى الألومنيوم ومن الفوسفور إلى الكبريت . وهنا تظهر القيم المرتفعة لجهود التأين أما عند ذرات ذات طبقة فرعية خارجية مملوءة كلياً (البيريوم المغنسيوم) .



أو عند ذرات ذات طبقة فرعية خارجية مملوءة نصفها تماماً بحيث يحتوي كل مدار في هذه الطبقة على الكترون واحد (النتروجين والفوسفور) :



الجهود الأولى (بالقلط) لتأين ذرات عناصر بعض الفصائل الرئيسية

الفصيلة I	الفصيلة II	الفصيلة VI	الفصيلة VII
5,39 Li	9,32 Be	13,61 O	17,42 F
5,14 Na	7,64 Mg	10,36 S	13,01 Cl
3,34 K	6,11 Ca	9,75 Se	11,84 Br
4,18 Rb	5,69 Sr	9,01 Te	10,45 I
3,89 Cs	5,21 Ba		

ترتبط هذه الظاهرة القانونية بازدياد أنصاف أقطار الذرات التي سبق وتحدثنا عنها في البند ٣٣ . وعلاوة على ذلك . فإن ازدياد عدد الطبقات الالكترونية الوسطية الواقعة بين نواة الذرة والالكترونات الخارجية يؤدي إلى حجب هذه الالكترونات أكثر فأكثر عن النواة . وبالتالي . إلى أضعاف الشحنة الفعالة لهذه الأخيرة . وهذان العاملان (التباعد المتزايد للالكترونات الخارجية عن النواة وانخفاض الشحنة الفعالة للنواة) يؤديان إلى إضعاف الرابطة بين الالكترونات الخارجية والنواة . وبالتالي . إلى إضعاف جهد التأين .

وتزداد تدريجياً شحنة النواة كما ينخفض نصف قطر الذرة عند الانتقال في الدور الواحد من الفلز القلوي إلى الغاز الخامل . وعليه يزداد تدريجياً جهد التأين بينما تضعف

وتعتبر هذه الحقائق بمثابة أساس تجريبي للمفهوم الوارد ذكره في البند ٣٢ والذي ينص على أن التشكلات الالكترونية الموافقة لطبقات فرعية مملوءة كلياً أو مملوءة نصفها تماماً تتمتع بثبات طاقى مرتفع .

وكما أشرنا أعلاه ، فإن الذرات لا تمنح الإلكترونات فقط بل وتضمها أيضاً . وعليه نسمى الطاقة التي تنطلق عند انضمام الإلكترون إلى ذرة حرة بالغة الذرة إلى الإلكترون . ويعبر عادة عن الألفة إلى الإلكترون ، كطاقة التأين ، بالالكترونون - فلط . فمثلاً ، تساوى الفة ذرة الهيدروجين إلى الالكترونون ٠,٧٥ الكترون - فلط والفة ذرة الأكسجين ١,٤٧ والفلور ٣,٥٢ الكترون - فلط .

تكون الفة ذرات الفلزات إلى الإلكترون . بوجه عام ، قريبة من الصفر أو ذات قيمة سالبة . ومن هنا ينتج أن ضم الإلكترونات لذرات معظم الفلزات غير ملائم من حيث الطاقة . أما الفة ذرات اللافلزات إلى الإلكترون ، فهي دائماً موجبة . وتزداد كلما اقترب اللافلز في الجدول الدوري من الغاز الحامل . وهذا يدل على تزايد الخواص اللافلزية كلما اقتربنا من نهاية الدور .

٣٥ - بناء النوى الذرية . النظائر . تتألف النوى الذرية ، حسب المفاهيم الحديثة ، من البروتونات والنيوترونات . والبروتون (كلمة مشتقة من الكلمة اليونانية protos وتعنى الأول) دقيقة عنصرية (أولية) «elementary particle» ذات كتلة قدرها ١,٠٠٧٢٨ و . ك . ذ وشحنة موجبة تساوى بالقيمة المطلقة شحنة الالكترونون . والنيوترون هو الآخر دقيقة عنصرية ولكنها لا تملك شحنة كهربائية وتعادل كتلته ١,٠٠٨٦٧ و . ك . ذ . ويرمز عادة للبروتون بالرمز p وللنيوترون بالرمز n .

يسمى مجموع عدد البروتونات والنيوترونات الموجودة في نواة الذرة بالعدد الكتلى (mass number) للذرة (النواة) . وبما أن كلا من البروتون والنيوترون يملك كتلة قريبة جداً من الوحدة الذرية للكتلة لذا فإن العدد الكتلى للذرة يعبر تقريباً عن كتلتها الذرية . ولكن عدد البروتونات يساوى عدد الشحنات الموجبة ، أى العدد الذرى للعنصر . إذن فعدد النيوترونات يساوى الفرق بين العدد الكتلى والعدد الذرى للعنصر .

يؤثر بين الدقائق المكونة للنواة نوعان من القوى : القوى الاستاتيكية الكهربائية للتدافع المتبادل بين البروتونات المشحونة بشحنة موجبة ، وقوى التجاذب بين جميع

الدقائق الداخلية في تركيب النواة وتسمى هذه القوى بالقوى النووية . وعندما تزداد المسافة بين الدقائق المتفاعلة يكون تناقص القوى النووية أشد منه عند قوى التأثير الاستاتيكية الكهربائية . ولهذا لا يظهر تأثير القوى النووية واضحاً إلا بين الدقائق القريبة جداً من بعضها . ولكن عندما تكون المسافة بين الدقائق المكونة للنواة صغيرة جداً ، فإن قوى التجاذب النووية تفوق قوى التدافع الناجمة عن وجود شحنات متساوية وتؤمن ثبات النوى .

لن يكون كل تجمع للبروتونات مع النيوترونات ثابتاً بالضرورة . إذ تكون نوى ذرات العناصر الخفيفة ثابتة عندما يساوى تقريباً عدد النيوترونات عدد البروتونات . وكلما ازدادت شحنة النواة ارتفع العدد النسبي للإلكترونات اللازم لجعل النواة ثابتة حيث يتفوق كثيراً على عدد البروتونات في الأدوار الأخيرة من الجدول الدوري . ففي اليزموت مثلاً (الكتلة الذرية ٢٠٩) يكون عدد البروتونات والنيوترونات بالترتيب ٨٣ و١٢٦ . أما نوى العناصر الثقيلة ، فليست ثابتة بوجه عام .

إن كتلة نواة الذرة تساوى تقريباً مجموع كتل البروتونات والنيوترونات . فإذا حسبنا قيم كتل مختلف النوى آخذين بعين الاعتبار القيم الدقيقة لكتل البروتونات والنيوترونات . وجدنا أن القيم المحسوبة هذه تختلف نوعاً ما عن القيم الحاصلة بطريقة تجريبية .

لنحسب . مثلاً ، كتلة نواة الهليوم المؤلفة من بروتين ونيوترونين : يساوى مجموع كتل البروتونات والنيوترونات المكونة لهذه النواة :

$$2 \times 1,00728 + 2 \times 1,00867 = 4,03190$$

ولكن كتلة نواة الهليوم تساوى فعلاً 4,0026 . أى أنها أقل من القيمة النظرية بحوالى ٠,٠٣ و . ك . ذ .

نحصل على نتائج مماثلة عند حساب كتل النوى الأخرى . وقد تبين أن كتلة النواة أقل دوماً من مجموع كتل جميع الجسيمات المكونة لها أى جميع البروتونات والنيوترونات المأخوذة كل على حدة . ولقد سميت هذه الظاهرة بالنقص الكتلى (mass defect) .

كيف يعلى نقصان (انخفاض) الكتلة أثناء تشكل النوى الذرية ؟ لقد ذكرنا في البند الرابع أن نظرية النسبية تعطى علاقة بين الكتلة والطاقة يعبر عنها بمعادلة أينشتاين

$E = mc^2$. وينتج من هذه المعادلة أن كل تغير في الكتلة يجب أن يقابله تغير موافق في الطاقة . وعندما يحدث أثناء تشكل النوى الذرية انخفاض ملحوظ في الكتلة يعني ذلك أنه تنطلق في الوقت نفسه كمية كبيرة من الطاقة .

يبلغ النقص الكتلي أثناء تشكل نواة ذرة الهليوم قيمة قدرها 0.03 و . ك . ذ . وهو يساوي عند تشكل مول واحد من ذرات الهليوم 0.03 جرام $10 \times 3 = 30$ كجم . وبناء على معادلة اينشتاين يوافق هذه القيمة انطلاق كمية من الطاقة قدرها $10 \times 3 = 30$ (10×3) جول . ولأخذ فكرة عامة عن هذه القيمة الهائلة يكفي أن نشير إلى أنها تساوي تقريباً تلك الطاقة التي تعطيها خلال ساعة واحدة محطة كهربائية كالمحطة الواقعة على نهر الدينير .

تسمى الطاقة المنطلقة أثناء تشكل أية نواة ذرية من البروتونات والنيوترونات بالطاقة الرابطة للنواة وهي تعبر عن ثبات النواة : إذ تصبح النواة أكثر ثباتاً كلما ازدادت قيمة الطاقة المنطلقة .

تملك نوى جميع ذرات العنصر شحنة واحدة أي أنها تحوى عددًا متساويًا من البروتونات . ولكن عدد النيوترونات قد يختلف في نوى هذه الذرات . وتسمى الذرات التي تتمتع بشحنة متساوية (وبالتالي بخواص كيميائية متطابقة) في النواة ولكنها تختلف في عدد النيوترونات (وبالتالي تختلف في عدد الكتلة) بالنظائر isotope . وهكذا يتألف الكلور من نظيرين يساوي عدد الكتلة فيها 35 و 37 . كما يتألف المغنسيوم من ثلاثة نظائر تساوي أعدادها الكتلية 24 و 25 و 26 .

يرمز إلى النظائر برموز العناصر الموافقة لها مع إضافة رقم في الزاوية العليا اليسرى يدل على عدد الكتلة للنظير . وهكذا يرمز إلى نظير الكلور ب ^{35}Cl و ^{37}Cl وإلى نظائر المغنسيوم ب ^{24}Mg و ^{25}Mg و ^{26}Mg ... الخ . وعند الضرورة يوضع في الزاوية السفلى اليسرى رقم يدل على العدد الذري (شحنة النواة) للنظير . مثال ذلك $^{35}_{17}\text{Cl}$ و $^{24}_{12}\text{Mg}$... الخ .

تمت في الوقت الحاضر دراسة تركيب جميع نظائر العناصر الكيميائية الطبيعية .

isotope كلمة مشتقة من كلمتين يونانيتين : الأول isos وتعني متساو والثانية topos وتعني المكان .

ولقد ثبت نتيجة هذه الدراسة أن كل عنصر هو مجموعة من عدة نظائر . وهذا ما يفسر بالذات كون الكتلة الذرية لمعظم العناصر ليس أعداداً صحيحة . ففي الكلور الطبيعي مثلاً تبلغ نسبة النظير ^{35}Cl 75.53% ونسبة النظير ^{37}Cl 24.47% . ولذلك تساوى الكتلة الذرية الوسطية للكلور 35.453 .

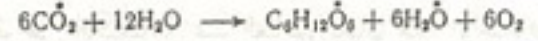
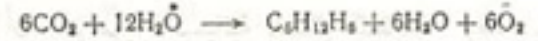
ذكرنا أعلاه أن الخواص الكيميائية للنظائر متطابقة . وهذا يعني أنه لو وجد اختلاف ما في الخواص الكيميائية عند العناصر لكان هذا الاختلاف ضئيلاً جداً بحيث لن يظهر عملياً . ولا ينطلق هذا الكلام على نظيرى الهيدروجين ^1H و ^2H نظراً لأن الفرق الكبير نسبياً بين كتلتيهما الذريتين (كتلة ذرة أحدهما أكبر بمرتين من كتلة ذرة النظير الثاني) يجعل خواصها مختلفة اختلافاً واضحاً . ويسمى نظير الهيدروجين ذو الكتلة 2 بالديوتريوم (deuterium) ويرمز له بالحروف D . وتبلغ نسبته في الهيدروجين العادي حوالي 0.017% . ويعرف نظير مشع آخر للهيدروجين ^3H هو التريتيوم (tritium) (تبلغ فترة نصف عمره half-life period حوالي 12 عاماً) ويحضر بطريقة اصطناعية فقط ويرمز له بالرمز T .

أدى اكتشاف النظائر إلى ضرورة إعادة النظر في مفهوم العنصر الكيميائي . ولهذا اتخذت اللجنة الدولية للأوزان الذرية في عام 1923 قراراً بقضى باعتبار أن العنصر الكيميائي يتعين بالعدد الذري ويمكن أن يتألف من ذرات ذات كتل متساوية أو مختلفة على حد سواء .

إذن ، فالعنصر الكيميائي هو نوع من الذرات ذو قيمة معينة لشحنة النواة الموجبة .

الأدلة النظائرية : تستخدم الأدلة النظائرية أو «الذرات الموسومة» على نطاق واسع في دراسة آليات العمليات الكيميائية والحيوية . ويتلخص مبدأ استخدامها في أنه يمكن أثناء التحولات الكيميائية متابعة طرق انتقال العنصر الذي يهنا وذلك بقياس تركيز أحد نظائره في أية مادة من مواد التفاعل . وبما أن جميع نظائر العنصر الواحد تسلك سلوكاً متشابهاً تقريباً أثناء التفاعلات الكيميائية ، لذا يمكن التأكد من أن العنصر المعنى قد انتقل إلى نواتج التفاعل هذه أو تلك وذلك عن طريق تغير تركيب نظائره .

ولقد أثبت استخدام النظير الثقيل للأوكسجين ^{18}O أثناء دراسة عملية امتصاص النباتات لثاني أكسيد الكربون (استخدم في هذه التجارب ثاني أكسيد الكربون والماء المشعين بـ ^{18}O) أن العملية تجري حسب المخطط التالي الذي أشير فيه إلى النظير ^{18}O بنجمة صغيرة :



وبناء على ذلك ، فقد ثبت أن الأوكسجين الذي تعيده النباتات إلى الجو يأتي كله من الماء وليس من ثاني أكسيد الكربون .

٣٦ - العناصر المشعة وتفككها . لقد تعرضنا باختصار لظاهرة الفاعلية الإشعاعية في البند ٢٠ . والآن يمكن استخدام مفهوم النظائر لاعطاء تعريف أدق لهذه الظاهرة : فالفاعلية الإشعاعية هي تحول تلقائي لنظير غير ثابت لعنصر كيميائي إلى نظير عنصر آخر ويرافق هذا التحول انطلاق (بث) دقائق عنصرية أو نوى (كالدقائق α مثلاً) . وتسمى الفاعلية الإشعاعية التي تظهر عند النظائر الطبيعية للعناصر بالفاعلية الإشعاعية الطبيعية .

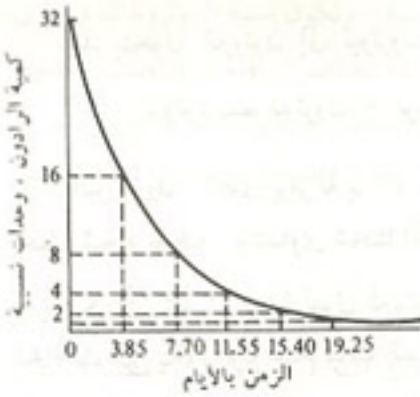
تجري عمليات التحول الإشعاعي عند النظائر بسرعة مختلفة . وتتصف هذه السرعة بثابت التفكك الإشعاعي الذي يدل على عدد ذرات النظير المشع التي تتفكك في ثانية واحدة . هذا وتزداد سرعة تفكك النظير كلما ارتفعت قيمة ثابت التفكك الإشعاعي .

ولقد بينت دراسة عمليات التفكك الإشعاعي أن عدد ذرات النظير المشع التي تتفكك في وحدة الزمن تتناسب مع العدد الكلي لذرات هذا النظير الموجودة في تلك اللحظة . وبعبارة أخرى . فإنه يتفكك دوماً جزء واحد من العدد المتوفر من الذرات . إذن . عندما تتفكك خلال فترة زمنية معينة نصف الكمية المتوفرة من النظير المشع فإنه يتفكك خلال فترة تالية مساوية للأولى نصف الكمية المتبقية . أي كمية أقل بمرتين من الكمية المتفككة الأولى وتتفكك في فترة تالية كمية أقل بمرتين من الكمية السابقة ... الخ .

ولدى مراقبة تغير كمية الرادون ، مثلاً ، ثبت أنه يبقى بعد مرور ٣,٨٥ يوماً نصف الكمية الأصلية . وبعد مرور فترة مماثلة (أي ٣,٨٥ يوماً) يبقى ربع الكمية فقط ثم $\frac{1}{8}$ منها ... الخ . هذا ويمثل الشكل ٢٥ علاقة كمية الرادون غير المتفكك بالزمن .

تسمى الفترة الزمنية التي تتفكك خلالها نصف الكمية الأصلية من العنصر المشع بفترة نصف التفكك ، وهي تعبر عن مدى عمر العنصر .

تتراوح هذه الفترة عند مختلف العناصر المشعة من أجزاء من الثانية حتى مليارات السنين . وهكذا بلغ فترة نصف التفكك الرادون ٣,٨٥ يوماً وللراديوم ١٦٢٠ سنة ولليورانيوم ٤,٥ مليار سنة .



الشكل ٢٥ : علاقة كمية الرادون غير المتفكك بالزمن .

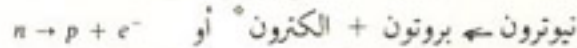
يدخل ضمن الأنواع الأساسية للتفكك الإشعاعي كل من التفكك α والتفكك β والالتقاط الإلكتروني والانشطار العفوي . وغالباً ما يرافق هذه الأنواع من التفكك الإشعاعي انطلاق

الأشعة γ أي إشعاع كهربي مغناطيسي قاس (ذو موجة قصيرة) .

تطلق نواة الذرة أثناء التفكك α بروتونين ونيوترونين ترتبط جميعها في نواة ذرة الهليوم ^4He . وبؤدى هذا الأمر إلى خفض شحنة النواة المشعة الأصلية إلى ٢ وعددها الكلي إلى ٤ . وعليه تتكون أثناء التفكك α ذرة عنصر آخر يفصل بينه وبين العنصر المشع الأصلي مكانان باتجاه بداية الجدول الدوري .

تتوقف إمكانية حدوث التفكك β على أن البروتون والنيوترون هما ، حسب المفاهيم الحديثة ، حالتان لدقيقة أولية واحدة هي النوكليون (كلمة مشتقة من الكلمة اللاتينية nucleus وتعني النواة) .

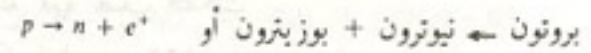
وفي شروط معروفة (مثلاً عندما يؤدي فائض النيوترونات في النواة إلى عدم ثبات هذه الأخيرة) يستطيع النيوترون التحول إلى بروتون «مولداً» الإلكترون في الوقت نفسه ويمكن تمثيل هذه العملية بالمخطط التالي :



تتكون أثناء التحولات المتبادلة بين البروتون والنيوترون دقائق أولية أخرى (كالنيوتريو والنيوتريو المضاد) . وبما أن كتلة السكون وكذلك الشحنة الكهربائية لهذه الدقائق تساوي الصفر ، لذا لم تتعرض هنا لدورها في التحولات الإشعاعية .

إذن فأنشاء التفكك β يتحول أحد النيوترونات الداخلة في تركيب النواة إلى بروتون ثم ينطلق الالكترن المتكون عندئذ من النواة فتزداد شحنتها الموجبة من جراء ذلك شحنة واحد .

وقد يتحول البروتون إلى نيوترون حسب المخطط التالي أيضًا :

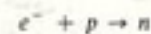


والبوزيترون ، الذي يرمز له بـ e^+ ، دقيقة أولية تساوي كتلتها كتلة الالكترن ولكنها تحمل شحنة موجبة . وتتساوى شحنتا الالكترن والبوزيترون بالقيمة المطلقة .

يمكن أن تحدث عملية تحول البروتون إلى نيوترون التي يرافقها تشكل البوزيترون في الحالات التي يكون فيها عدم ثبات النواة ناجمًا عن وجود كمية فائضة من البروتونات فيها . عندئذ يتحول أحد البروتونات الموجودة في النواة إلى نيوترون وينطلق البوزيترون المتكون بعيدًا عن النواة فتتخفف شحنتها شحنة واحدة . ويسمى هذا النوع من التفكك الإشعاعي بالتفكك β البوزيتروني (أو التفكك β^+) وذلك خلافاً للتفكك β الالكتروني (التفكك β^-) السابق الذكر . وهو يلاحظ عند بعض النظائر المشعة المخضرة اصطناعياً .

ويؤدي تغير شحنة النواة أثناء التفكك β إلى أنه تتكون نتيجة هذا التفكك ذرة عنصر آخر يفصل بينه وبين العنصر المشع الأصلي مكان واحد باتجاه نهاية الجدول الدوري (في حالة التفكك β^-) أو باتجاه بداية هذا الجدول (في حالة التفكك β^+) .

إن انخفاض شحنة النواة شحنة واحدة مع المحافظة على العدد الكتلي للذرة لا ينجم عن التفكك β^+ فحسب . بل وعن الالتفاف الالكتروني أيضًا حيث تختطف (تلتقط) النواة أحد الكترونات الطبقة الالكترونية الرئيسية فيتفاعل هذا الالكترن مع أحد البروتونات الموجودة في النواة ، الأمر الذي يؤدي إلى تشكل النيوترون :

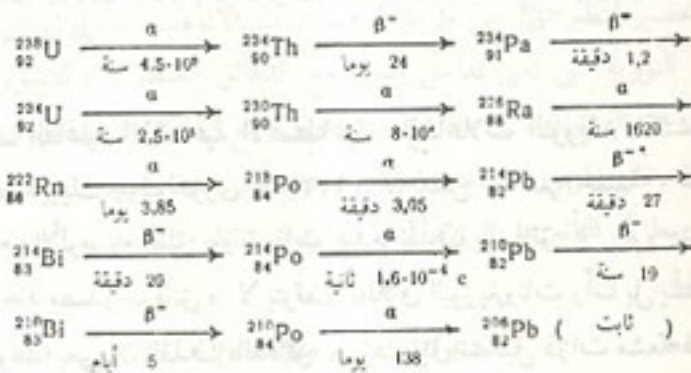


يختطف الالكترن في أغلب الأحيان من الطبقة K الأقرب إلى النواة (الالتفاف K) وقبلها يختطف من الطبقتين L و M .

يعرف الانشطار العفوي بأنه تفكك تلقائي لنوى عناصر ثقيلة إلى نواتين (وأحياناً

ثلاث أو أربع نوى) لعناصر تقع في منتصف الجدول الدوري . واحتمالات حدوث مثل هذا الانشطار متنوعة جدًا ، لذا لا توجد قواعد عامة للانزياح في الجدول الدوري . وغالبًا ما يتم تفكك النواة الأصلية إلى قطع ثقيلة وخفيفة تشكل بالترتيب حوالي ٦٠ و ٤٠٪ من شحنة وكتلة النواة الأصلية . وتكون نسبة النيوترونات في نوى نظائر العناصر الثقيلة أعلى منها في نوى النظائر الثابتة للعناصر الواقعة في منتصف الجدول الدوري . وعليه تقذف النواة المتفككة أثناء الانشطار العفوي ٢ - ٤ نيوترونات . وتبقى النوى المتكونة محتفظة بفائض من النيوترونات ، فتصبح غير ثابتة ، لذا تتعرض لسلسلة متتابعة من التفككات β .

لا تملك العناصر الواقعة في نهاية الجدول الدوري (بعد الزيموت) نظائر ثابتة . وهي تتحول إلى عناصر أخرى لدى تعرضها لتفكك إشعاعي . فإذا كان العنصر المتكون من جديد مشعًا تفكك هو الآخر متحولًا إلى عنصر ثالث ... وهكذا تستمر العملية إلى أن تتكون ذرات لنظير ثابت . وتسمى سلسلة العناصر المتكونة من بعضها البعض على هذا المنوال بالسلسلة الإشعاعية . وكمثال عليها نورد أدناه سلسلة اليورانيوم وهي سلسلة لنواتج تحول النظير ^{238}U الذي يشكل الجزء الأعظم في اليورانيوم الطبيعي . ولقد أشرنا في كل تحول إلى نوع التفكك الإشعاعي (فوق السهم) وإلى فترة نصف التفكك (تحت السهم) :



إذن ، فالنواتج النهائي للتفكك هو النظير الثابت للرصاص .

لا يتغير العدد الكتلي للنظير أثناء التفكك β بينما ينخفض أربعة أرقام أثناء التفكك α . ولهذا فمن المحتمل وجود أربع سلاسل إشعاعية : الأولى تتضمن النظائر التي يعبر عن

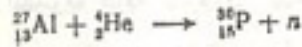
أعدادها الكتلية بالصيغة العامة $4n$ (n عدد صحيح) والثانية توافق الصيغة العامة للعدد الكتل $4n + 1$ والثالثة توافق الصيغة $4n + 2$ (وهي السلسلة الإشعاعية لليورانيوم) والرابعة توافق الصيغة $4n + 3$. والحقيقة أنه توجد إلى جانب سلسلة اليورانيوم سلسلتان إشعاعيتان طبيعيتان أيضاً وهما : سلسلة الثوريوم التي تبدأ بالنظير ^{232}Th وتوافق الصيغة العامة للعدد الكتل $4n$ وسلسلة الأكتينيوم التي تبدأ بالنظير ^{235}U (« اكتينو اليورانيوم ») وتوافق الصيغة العامة للعدد الكتل $4n + 3$. والناتجان الثابتان للنحولات في هاتين السلسلتين هما نظيرا الرصاص أيضاً ^{208}Pb و ^{207}Pb . هذا تبدأ السلسلة الإشعاعية الرابعة (سلسلة النبتونيوم) ذات الصيغة العامة للعدد الكتل $4n + 1$ بنظير عنصر النبتونيوم المحض اصطناعياً ^{237}Np . والناتج النهائي لتفكك هذا هو النظير الثابت للبيزموث ^{209}Bi .

يسمح تراكم الرصاص نتيجة تفكك العناصر المشعة الموجودة في المعادن بتعيين عمر الصخور . فإذا علمنا سرعة تفكك ^{238}U و ^{235}Th و ^{238}U وعينا نسبة كل منها في المعدن وكذلك نسبة الرصاص وتركيبه النظائري . استطعنا تقدير عمر المعدن . أي الزمن الذي مر منذ لحظة نشوئه (ما يسمى بالطريقة الرصاصية في تقدير العمر) . في حالة المعادن ذات الترابط البلوري للتراس الذي يحفظ جيداً الغازات الموجودة في البلورات يمكن تعيين عمر المعدن أنتج بكمية اللطوم التراكم فيه نتيجة التحولات الإشعاعية (طريقة اللطوم) . وتقدير عمر التشكيلات القليلة نسبياً (حتى ٧٠ ألف عام) يستعان بطريقة الكربون المشع التي تقوم على التفكك الإشعاعي لنظير الكربون ^{14}C (تبلغ فترة نصف تفككه حوالي ٥٦٠٠ سنة) . ويتكون هذا النظير في الجو تحت تأثير الإشعاع الكوني كما تنحصر الكائنات الحية . وبعد هلاكها تتناقص نسبه حسب قانون التفكك الإشعاعي . ومن الممكن تقدير عمر البقايا العضوية (كالكائنات الحية للتحجرة والحلث والصخور الكربونائية الرسوبية) عن طريق مقارنة الفاعلية الإشعاعية للكربون الموجود في الجو .

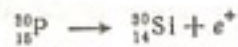
٣٧ - الفاعلية الإشعاعية الاصطناعية . التفاعلات النووية . اكتشفت إيرين كوري وفريدريك جوليو كوري عام ١٩٣٣ أن بعض العناصر الحقيقية ، مثل البورون والمغنسيوم والألومنيوم تطلق بوزيترونات عندما تقذف بالدقائق α . ثم وجدا بعد ذلك أنه عند إبعاد مصدر الدقائق α لا يتوقف انطلاق البوزيترونات رأساً بل يستمر مدة من الزمن . وهذا يعني أن القذف بالدقائق α يؤدي إلى تشكيل ذرات مشعته لها عمر معين إلا أنها تطلق البوزيترونات عوضاً عن الدقائق α والالكترونات وهكذا تم اكتشاف الفاعلية الإشعاعية الاصطناعية .

وقد عزت إيرين كوري وجوليو كوري هذه الظواهر إلى أنه تحت تأثير قذف النوى

بالدقائق α تتكون في أول الأمر نوى جديدة غير ثابتة لا تلبث أن تتفكك مطلقاً البوزيترونات . ففي حالة الألومنيوم ، مثلاً ، تم العملية على مرحلتين :



حيث $^{30}_{15}\text{P}$ نظير الفوسفور الاصطناعي ويسمى بالفوسفور المشع . وهو غير ثابت (تبلغ فترة نصف تفككه ٣ دقائق و ١٥ ثانية) ويتفكك مكوناً نواة مستقرة ثابتة :



تحدث عمليات مماثلة عند قذف نوى البورون والمغنسيوم بالدقائق α حيث يتكون في الحالة الأولى النتروجين المشع $^{13}_{7}\text{N}$ (فترة نصف تفككه ١٤ دقيقة) وفي الحالة الثانية السيليكون المشع $^{28}_{14}\text{Si}$ (فترة نصف تفككه ٣ دقائق و ٣٠ ثانية) .

ولقد فتحت النتائج التي حصل عليها إيرين وجوليو كوري مجالاً واسعاً جديداً للبحث . ففي الوقت الحاضر تم الحصول اصطناعياً على مئات النظائر المشعة للعناصر الكيميائية ويسمى ذلك الفرع من الكيمياء الذي يدرس العناصر المشعة وسلوكها كيمياء العناصر المشعة radio chemistry .

يعتبر تحضير النظير $^{30}_{15}\text{P}$ عن طريق قذف ذرات الألومنيوم بالدقائق α مثلاً على التفاعلات النووية التي تعني تفاعل النوى مع الدقائق العنصرية (كالنيوترونات n والبروتونات p والفوتونات γ) أو مع نوى أخرى (مع الدقائق α أو الديوترونات ^2_1H مثلاً) . ولقد قام رذرفورد في عام ١٩١٩ بإجراء أول تفاعل نووي اصطناعي حيث تمكن ، عن طريق التأثير على ذرات النتروجين بدفق (تيار من الدقائق α ، من تحقيق العملية التالية :



• يجب التمييز هنا بين كيمياء العناصر المشعة (radio-chemistry) والكيمياء الإشعاعية (radiation chemistry) التي تدرس العمليات الكيميائية الجارية تحت تأثير إشعاعات مؤينة (ionizing radiation) .

وبهذا تم البرهان تجريبياً لأول مرة على إمكانية حدوث التحول المتبادل الاصطناعي بين العناصر.

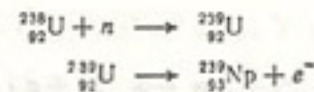
يجب أن تملك الدقيقة المقذوفة طاقة كبيرة كي تدخل إلى النواة - الهدف ويتم التفاعل النووي. ولهذا صممت أجهزة خاصة (كالسيكلوترون cyclotron والسينكروفازوترون synchrophasotron ومسرعات أخرى) تستطيع تموين الدقائق المشحونة بطاقة هائلة. وتستخدم أيضاً لاجراء التفاعلات النووية تيارات من النيوترونات التي تتكون أثناء عمل المفاعلات الذرية. وكان من نتيجة تطبيق هذه الوسائل القوية في التأثير على الذرات أن تم تحقيق عدد كبير من التحولات النووية.

وهكذا تم في عام ١٩٣٧ لأول مرة الحصول اصطناعياً على عنصر لم يكن معروفاً حتى ذلك التاريخ ويبلغ عدده الذري ٤٣. فاحتل هذا العنصر المكان المناسب في الجدول الدوري وسمى بالتكنيشيوم (Tc). ولقد أمكن الحصول عليه بقذف الموليبدوم بالديوترونات:

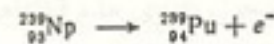


تركز اهتمام خاص حول تخليق سلسلة عناصر ما وراء اليورانيوم الواقعة بعد اليورانيوم في الجدول الدوري. ولقد اكتشف أول عنصر منها عام ١٩٤٠ بتأثير النيوترونات على نظير اليورانيوم ^{238}U . إذ ظهر أنه عندما تمتص نوى هذا النظير النيوترونات يتكون النظير المشع β لليورانيوم ^{239}U الذي تبلغ فترة نصف تفككه ٢٣ دقيقة. وهو يتحول بإطلاقه الدقائق β إلى عنصر جديد عدده الذري ٩٣. وقد أطلق على هذا العنصر اسم نبتونيوم (Np) نسبة إلى الكوكب نبتون الذي يأتي في ترتيبه بعد كوكب أورانوس في المجموعة الشمسية.

يمكن تمثيل تشكل النبتونيوم بالمعادلتين التاليتين:



وقد ثبت فيما بعد أن ^{239}Np مشع أيضاً. وهو يتحول عند تعرضه للتفكك β إلى عنصر آخر عدده الذري ٩٤ أطلق عليه اسم البلوتونيوم (Pu):



وهكذا تم الحصول نتيجة قذف اليورانيوم بالنيوترونات على عنصرين من عناصر ما وراء اليورانيوم هما النبتونيوم والبلوتونيوم.

وبعد مرور عدة أعوام على ذلك تمكنت مجموعة من العلماء برئاسة الفيزيائي الأمريكي سيورج من الحصول على نظائر عناصر ما وراء اليورانيوم التي تتراوح أعدادها الذرية بين ٩٣ و ١٠٣. ونذكر على وجه الخصوص أن عنصر المندليفيوم (Md) الذي يساوي عدده الذري ١٠١ قد اصطنع عام ١٩٥٥ عن طريق قذف عنصر الايشثنيوم (Es) بالدقائق α :



وفي عام ١٩٦٤ قامت مجموعة من العلماء برئاسة الأكاديمي ج. فلوروف بقذف نظير البلوتونيوم ${}^{239}_{94}\text{Pu}$ بنوى النيون ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ فحصلت نتيجة لذلك على نظير العنصر 104 الذي سمي كورنشاتوفيوم (Ku):



وفي عام ١٩٧٠ تم في مختبر الأكاديمي فلوروف اصطناع العنصر ذي العدد الذري ١٠٥. وما تزال الأبحاث مستمرة في اصطناع عناصر أثقل.

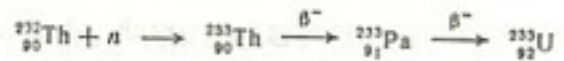
لقد مهدت دراسة التفاعلات النووية الطريق نحو الاستفادة العملية من الطاقة الموجودة داخل النواة. إذ تبين أن أكبر طاقة لارتباط النوكليونات في النواة (بالنسبة إلى نوكليون واحد) هي عند العناصر الواقعة في منتصف الجدول الدوري. وهذا يعني أنه يجب أن تنطلق كمية كبيرة من الطاقة سواء عندما تتفكك نوى العناصر الثقيلة إلى نوى لعناصر أخف (تفاعلات الانشطار) أو عندما تنضم نوى العناصر الخفيفة مكونة نوى أثقل (تفاعلات التخليق النووي الحراري).

• سمي العنصر 104 بهذا الاسم تحليداً للذكر الفيزيائي السوفيتي البارز الأكاديمي إيغور كورنشاتوف (١٩٠٣ - ١٩٦٠). وقد كانت أهم أعماله كورنشاتوف مكرسة لدراسة امتصاص النوى للنيوترونات وانشطار النوى الثقيلة. وقد اشتهر كورنشاتوف بتنظيمه الحارق للأبحاث المتعلقة بنواة الذرة وساهم مساهمة كبرى في خلق وتطوير القاعدة التكنيكية اللازمة لهذه الأبحاث في الاتحاد السوفيتي.

إن أول تفاعل نووي تم استخدامه للحصول على الطاقة هو تفاعل انشطار نواة ^{235}U تحت تأثير نيوترون يتحرك النواة . ففي هذه الحالة تتكون نواتان جديدتان متقاربتان في الكتلة وتنطلق عدة نيوترونات (المسماة بالنيوترونات الثانوية) كما تتحرر كمية ضخمة من الطاقة : إذ تتحرر عند تفكك جرام واحد من ^{235}U كمية من الطاقة قدرها 7.0×10^7 كيلوجول أي أكبر من تلك الطاقة الناتجة من حرق طنين من الفحم الحجري . ويمكن أن تتلقف نوى ^{235}U الأخرى النيوترونات الثانوية التي تسبب بدورها . انشطار هذه النوى . وهكذا يزداد عدد الأفعال في عملية التفكك ازدياداً مطرداً ويحدث التفاعل المتسلسل لانشطار نوى اليورانيوم .

لا تشترك جميع النيوترونات الثانوية في تطوير هذه العملية المتسلسلة فالبعض منها يتمكن من الانفلات خارج قطعة اليورانيوم دون أن يصطدم بنواة نظير قادر على الانشطار . ولهذا فقد يتوقف التفاعل المتسلسل الذي كان قد بدأ في قطعة صغيرة من اليورانيوم : فلكي يستمر هذا التفاعل يجب ألا تقل كتلة قطعة اليورانيوم عما يسمى بالكتلة الحرجة . وقد يتحول التفاعل المتسلسل إلى انفجار أثناء انشطار اليورانيوم . وهذا ما يحدث بالذات أثناء انفجار القنبلة الذرية . فللحصول على تفاعل انشطار يمكن التحكم به لا بد من تنظيم سرعة العملية عن طريق تغيير عدد النيوترونات القادرة على متابعة التفاعل . ويتم ذلك بادخال محاور ارتكاز إلى منطقة التفاعل تحوى عناصر تمتص نواها النيوترونات بشغف (يسمى الكادميوم مثلاً إلى هذه العناصر) .

وبالإضافة إلى ^{235}U . يستخدم للحصول على الطاقة النووية كل من البلوتونيوم ^{239}Pu المستحضر من ^{238}U (راجع الصفحة ١٢٨) ونظير اليورانيوم ^{233}U المحضر من النظير الطبيعي للثوريوم ^{232}Th :



هذا وتعرض النظائر ^{239}Pu و ^{233}U . كالنظير ^{235}U . لانشطار عند امتصاصها للنيوترونات .

يمكن استخدام تفاعل التخليق النووي كمصدر للطاقة أيضاً . إذ نرى مثلاً أنه

عندما تتكون نواة ذرة الهليوم من نواتي الديوتوريوم والتريتيوم



تنطلق من كل جرام من المزيج المتفاعل طاقة قدرها 35×10^7 كيلوجول وهذه الطاقة أكبر بخمس مرات من الطاقة المنتشرة أثناء تفكك جرام واحد من ^{235}U . ولهذا . فإن تحول احتياطي الديوتوريوم المتوفر على الأرض (حوالي 4×10^{13} طن) إلى هليوم يمكن أن يصبح مصدراً لا ينضب عملياً من مصادر الطاقة الضرورية للإنسان . إلا أن تحقيق تفاعلات كهذه في التخليق النووي (التفاعلات النووية الحرارية) يتطلب درجة حرارة عالية جداً (أعلى من مليون درجة مئوية) . ولم يتيسر حتى الآن سوى تحقيق تفاعل نووي حراري لا يمكن التحكم به ويؤدي إلى حدوث انفجار هائل . وهذه هي العملية التي يعتمد عليها مبدأ فعل القنبلة الهيدروجينية . وفي الوقت الحاضر تجرى في عدد من البلدان أبحاث مكثفة تهدف إلى التحكم بعملية التخليق النووي الحراري .

الرابطة الكيميائية وبناء الجزيئات

عندما تتفاعل الذرات . تظهر بينها رابطة كيميائية تؤدي إلى تشكل جملة ثابتة متعددة الذرات كالجزيئات والأيون الجزيئي والبلورات . وكلما كانت الرابطة الكيميائية أمتن . ازدادت الطاقة اللازمة لقطعها . لذا تعتبر طاقة قطع الرابطة مقياساً لمثابته . وتكون طاقة قطع الرابطة موجبة دوماً . وإلا تقطعت تلقائياً مطلقة كمية من الطاقة أثناء ذلك . ينتج من ذلك أنه تنطلق دوماً كمية من الطاقة أثناء تشكل الرابطة الكيميائية وذلك نتيجة انخفاض الطاقة الكامنة (طاقة الوضع potential energy) لجملة الالكترونات والنوى المتفاعلة مع بعضها . ولهذا تكون دائماً الطاقة الكامنة للدقيقة المتكونة (الجزيئات أو البلورات) أقل من الطاقة الكامنة الاجمالية للذرات الحرة الأصلية . إذن فانخفاض الطاقة الكامنة لجملة الذرات المتفاعلة هو الشرط اللازم لتشكيل الرابطة الكيميائية .

وتنشأ الرابطة الكيميائية بفضل التأثير المتبادل بين المجالات الكهربائية التي تخلفها الكترونات ونوى الذرات المشتركة في تكوين الجزيء أو البلورة . هذا وقد أمكن التعرف على طبيعة هذا التأثير المتبادل امتداداً على المعلومات المتعلقة ببناء الذرة والخواص الموجية الجسيمية للالكترون .

طرح الفيزيائي الانكليزي البارز ديفي في عام ١٨٠٧ فكرة الطبيعة الكهربائية للرابطة الكيميائية . فقد اقترح أن الجزيئات تتكون بفضل التجاذب الكهربائي الاستثنائي بين الذرات ذات الشحنات المختلفة . ثم جاء الكيميائي السويدي المعروف برزيليوس فطور هذه الفكرة حيث وضع (١٨١٢ - ١٨١٨) النظرية الكهربائية الكيميائية للرابطة الكيميائية . وتنص هذه النظرية على أن جميع الذرات تحمل أقطاباً موجبة وسالبة حيث يسيطر القطب الموجب في بعض الذرات (الذرات الموجبة كهربائياً) والقطب السالب في الذرات الأخرى (الذرات السالبة كهربائياً) . فالذرات التي تسيطر فيها أقطاب متعاكسة تتجاذب فيما بينها : إذ نرى مثلاً أن ذرات الكالسيوم الموجبة - ستنطق من الآن فصاعداً تعبير الجملة ، على مجموعة الدقائق المتفاعلة فيما بينها (كالذرات والنوى الذرية والالكترونات .

كهربائياً تنجذب نحو ذرات الأكسجين السالبة كهربائياً مكونة جزيء أكسيد الكالسيوم . ولا تتعادل كليا الشحنات الكهربائية للذرات في جزيء CaO حيث يملك الجزيء شحنة موجبة فائضة . وعندما يتفاعل هذا الجزيء مع جزيء آخر ذي شحنة سالبة فائضة (كالجزيء CO_2 مثلاً) ينجذب نحوه حيث يتكون من جراء ذلك جزيء جديد أكثر تعقيداً $CaO \cdot CO_2$ (أي $CaCO_3$) .

وبالرغم من أن النظرية الكيميائية الكهربائية قد تمكنت بنجاح من تليل عدد من الظواهر الكيميائية . إلا أنها جاءت متعارضة مع عدد من الحقائق . فلم تستطع مثلاً تفسير وجود جزيئات متكونة من ذرات واحدة (H_2 . O_2 وغيرها) تملك . بناء على نظرية برزيليوس . شحنات من نوع واحد . وبالرغم من عدم نضوج نظرية ديفي - برزيليوس . إلا أنها تضمنت فكرة معقولة حول النشأ الكهربائي للفوى التي تسبب تشكل الرابطة الكيميائية .

وأخيراً جاءت نظرية البناء الكيميائي التي اقترحها عام ١٨٦١ الكيميائي الروسي البارز أ . بوتليروف كخطوة هامة نحو تطوير مفهوم بناء الجزيئات .

٣٨ - نظرية البناء الكيميائي . تقوم النظرية التي وضعها بوتليروف على المواضيع التالية :

١ - ترتبط الذرات مع بعضها في الجزيئات وفق ترتيب معين . ويؤدي تغير هذا الترتيب إلى نشوء مادة جديدة ذات خواص جديدة أيضاً .

٢ - يتم اتحاد الذرات حسب تكافؤها (valency) .

٣ - لا تتوقف خواص المواد على تركيبها فحسب . بل وتتعلى « بنائها الكيميائي » أيضاً . أي بترتيب اتحاد الذرات في الجزيئات . وطبيعة التأثير المتبادل بينها . ويظهر هذا التأثير أشد ما يمكن عند الذرات المرتبطة مباشرة مع بعضها .

إذن ، فبناء على نظرية بوتليروف ، تتعين خواص المواد ليس فقط بتركيبها الكمي والكيفي ، كما كان يعتقد سابقاً ، وإنما بالبنية الداخلية للجزيئات والترتيب المعين لاتحاد الذرات المكونة للجزيء أيضاً . ولقد أطلق بوتليروف اسم « البناء الكيميائي على هذه البنية الداخلية .

إن أهم فكرة لبوتليروف هي قوله بأن الذرات عندما تتحد في ترتيب معين حسب تكافؤها تؤثر على بعضها بحيث تتغير جزئياً طبيعتها الخاصة ، كما يتغير محتواها الكيميائي « أيضاً . فخواص ذرة الهيدروجين مثلاً تتغير تغيراً ملموساً حسب كونها متحدة مع ذرة الكلور (في جزيء HCl) أو الأكسجين (في جزيء H_2O) أو النروجين (في جزيء

(NH₃). ففي الحالة الأولى نرى أن ذرة الهيدروجين في المحاليل المائية تنفصل بسهولة نسبياً من الجزيء HCl وتظهر على شكل الأيون H⁺. الأمر الذي يعطى الخواص الحمضية لكلوريد الهيدروجين. ولكن انفصال أيون الهيدروجين من جزيء الماء أصعب بكثير منه في الحالة الأولى، لذا تظهر الخواص الحمضية ضعيفة جداً عند الماء. والأصعب من ذلك أيضاً هو انفصال أيون الهيدروجين من جزيء النشادر. النشادر يسلك سلوك القاعدة. هذا ويظهر التأثير المتبادل بين الذرات في جزيئات المركبات العضوية على أشكال مختلفة.



الكستدر بوتليروف
(١٨٢٨ - ١٨٨٦)

ولد الكستدر بوتليروف ٢٥ أغسطس (آب) عام ١٨٢٨ في مدينة تشيستبول من محافظة كازان. وفي عام ١٨٤٩ تخرج من جامعة كازان التي كان يدرس فيها الكيمائيان الروسيان البارزان كلاوس وزينين.

وبعد التخرج يستمر أعماله في الجامعة المذكورة لبيل لقب البروفسور. فدافع عام ١٨٥١ عن أطروحة تحت عنوان «حول أكسدة المركبات العضوية» وحاز على درجة الماجستير. وبعد دفاعه في عام ١٨٥٤ عن أطروحة عنوانها «حول الزيوت الأثيرية» منح درجة الدكتوراه وانتخب أستاذاً في جامعة كازان.

وفي عام ١٨٦٨ قرر مجلس جامعة بطرسبرغ - بناء على الاقتراح مندليف - انتخاب بوتليروف أستاذاً في قسم الكيمياء العضوية حيث بق يتابع نشاطاته العلمية والتربوية.

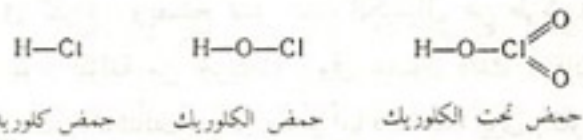
ولقد أظهر بوتليروف منذ بداية نشاطه العلمي قدرة رائعة على إجراء التجارب العلمية حيث حقق عدداً من التحقيقات الهامة. وقد جمع بين المقدرة التجريبية والمعلومات النظرية الواسعة والتنبؤ العلمي. وكان يؤمن بإمكانية التعبير عن بناء جزيئات المركبات الكيميائية بصيغ محددة يتم وضعها بعد دراسة شاملة للتحويلات الكيميائية لهذه الجزيئات.

وفي عام ١٨٦١ ألقى بوتليروف في مؤتمر العلماء والأطباء الألمان محاضرة تحت عنوان «حول البناء الكيميائي للمواد». وقد فتحت هذه المحاضرة عهداً جديداً في الكيمياء. وبعد عودته إلى كازان تابع بوتليروف تطوير هذا العلم. وفي عام ١٨٦٢ - ١٨٦٣ ألف بوتليروف كتاباً عنوانه «التدخل إلى الدراسة الكاملة للكيمياء العضوية» قدم فيه جميع مواد الكيمياء العضوية مصنفة تصنيفاً علمياً دقيقاً يعتمد على نظرية البناء الكيميائي. ولاتزال المخطوط الرتبسية لهذا التصنيف معمولاً بها حتى يومنا هذا.

قام بوتليروف بإعداد مجموعة من التلامذة البارزين الذين تابعوا تطوير أفكاره. فقد تخرج من مدرسته علماء بارزون مثل ماركوفنيكوف وفافورسكي وغيرهما.

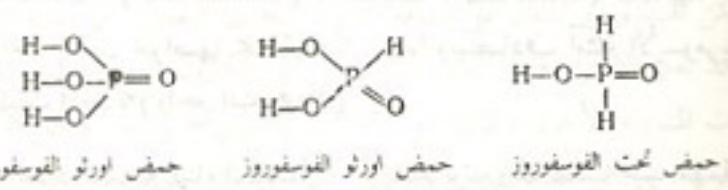
لقد ساهمت نظرية بوتليروف في اتخاذ خط واضح تجاه هذا التنوع الهائل للمواد. كما مكنت من تعيين بناء الجزيئات استناداً إلى دراسة خواصها الكيميائية. والتنبؤ بخواص المواد انطلاقاً من بناء جزيئاتها. وأخيراً مهدت السبيل نحو إيجاد طرق لتخليق مختلف المركبات.

ينتج من نظرية بوتليروف أنه بالإمكان تمثيل بناء الجزيئات على شكل صيغ بنيوية يشار فيها إلى ترتيب اتحاد الذرات مع بعضها. كما يرمز كل خط يجمع بين الذرات إلى وحدة التكافؤ. وهكذا يعبر عن بناء جزيئات كل من كلوريد الهيدروجين (HCl) وحمض تحت الكلوريك (HClO) وحمض الكلوريك (HClO₃) بالصيغ البنوية التالية.



وتدل هذه الصيغ - قبل كل شيء - على أن ذرة الهيدروجين مرتبطة مباشرة مع ذرة الكلور في جزيء HCl فقط في حين ترتبط في جزيئات HClO و HClO₃ مع الكلور والأكسجين. وعلاوة على ذلك - تشير الصيغة البنوية لحمض الكلوريك إلى عدم تساوي ذرات الأكسجين. إذ ترتبط في جزيء هذا الحمض ذرتان من الأكسجين مع ذرة الكلور برابطتين تكافؤيتين بينما ترتبط الذرة الثالثة مع ذرتي الكلور والهيدروجين في آن واحد.

تساعد الصيغ البنوية في فهم أسباب التباين في بعض خواص كل من حمض أورثو الفوسفوريك (H₃PO₄) وحمض أورثو الفوسفوروز (H₃PO₃) وحمض تحت الفوسفوروز (H₃PO₂) حيث تحوي جزيئات كل حمض من هذه الأحماض الثلاثة ثلاث ذرات من الهيدروجين. وفيما يلي الصيغ البنوية لهذه الأحماض:



يظهر في جزيء حمض أورثو الفوسفوريك أن كل ذرة من الهيدروجين مرتبطة بذرة أكسجين. ويمكن أن تستبدل جميع ذرات الهيدروجين هذه بذرات فلزات:

ولهذا يعتبر H_3PO_3 ثلاثي القاعدية . وفي جزيء حمض أورثو الفوسفوروز هناك ذرتان فقط من الهيدروجين مرتبطتان مباشرة بذرتي أكسجين وقادرتان على أن تستبدلا بذرات الفلزات : فهذا الحمض إذن ثنائي القاعدية . أما في جزيء حمض تحت الفوسفوروز ، فترتبط مع ذرة أكسجين ذرة هيدروجين واحدة وهذا هو السبب في كونه أحادي القاعدية .

هذا ويختل تمثيل البناء الكيميائي للجزيئات بواسطة الصيغ البنوية أهمية خاصة عند دراسة المواد العضوية (راجع البند ١٦٣) .

لا تعكس الصيغ البنوية سوى ترتيب اتحاد الذرات مع بعضا ، ولا تتعرض إلى توضع الذرات في الفراغ . ويصلح تمثيل البناء الكيميائي عن طريق الصيغ البنوية فقط من أجل المواد المولفة من جزيئات . وفي غضون ذلك ، فإن معظم المواد لا تتألف من جزيئات وإنما تتألف من ذرات أو أنها ذات بناء أيوني (كلوريد الصوديوم مثلا $NaCl$) . وتعتبر بنية مواد كهذه بنوع شبكتها البلورية . وهذا ما سنتعرض له بالتفصيل في الباب الخامس .

علت نظرية البناء الكيميائي ظاهرة الأيسومرية (isomerism) التي تتلخص في وجود مركبات تتمتع بتركيب كيميائي واحد ولكن خواصها مختلفة ولقد سميت هذه المركبات بالأيسومرات .

ستعرض بالتفصيل أثناء دراسة المركبات العضوية (راجع البند ١٦٢) إلى ظاهرة الأيسومرية التي تنتشر انتشاراً واسعاً ضمن هذه المركبات .

ولكن يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أن الأيسومرية ظاهرة تتصف بها المواد اللاعضوية أيضاً . فقد أشار لبيخ في عام ١٨٢٤ إلى أن ملح الفضة لحمض الفولمينيك $AgONC$ (fulminic acid) والسيانيك (cyanic acid) $AgNCO$ يتمتعان بتركيب واحد إلا أن خواصها مختلفة جداً . هذا وسنصادف أمثلة الأيسومرية أثناء دراسة المركبات المعقدة* (راجع البند ٢٠٥) .

وعند إعدادة لنظرية البناء الكيميائي . لم يضع بوتليروف نصب عينيه مهمة تعليل طبيعة الرابطة الكيميائية وذلك اعتقاداً منه بأن الكيميائي لم تكن مؤهلة في ذلك الحين لحل هذه المسألة . والحقيقة أن توضيح بناء الذرة كان الشرط اللازم لإيجاد نظرية

الرابطة الكيميائية ولم تتوفر الامكانية لوضع هذه النظرية إلا بعد أن أصبحت الخطوط الرئيسية لبنية الالكترونية عند الذرات معروفة . ففي عام ١٩١٦ قدم الفيزيائي الكيميائي الأمريكي لويس اقتراحاً ينص على أن الرابطة الكيميائية تنشأ عن طريق تشكل زوج من الالكترونات ينتمي إلى ذرتين في آن واحد . وقد جاء هذا الاقتراح كمنطلق أساسي لوضع النظرية الحديثة للرابطة الاسهامية أو المشتركة (covalent bond) . وفي العام ذاته (١٩١٦) افترض العالم الألماني كوسيل أنه عندما تتفاعل ذرتان مع بعضهما فإن إحدى الذرتين تعطى الالكترونات والأخرى تأخذها . عندئذ تتحول الذرة الأولى إلى أيون ذي شحنة موجبة بينما تتحول الثانية إلى أيون ذي شحنة سالبة . ويؤدي التجاذب الكهربائي الاستثنائي للتبادل بين الأيونين المتكونين إلى تشكل مركب ثابت . ولقد طورت فكرة كوسيل فيما بعد حيث انتهى الأمر إلى وضع المفاهيم الحديثة للرابطة الأيونية .

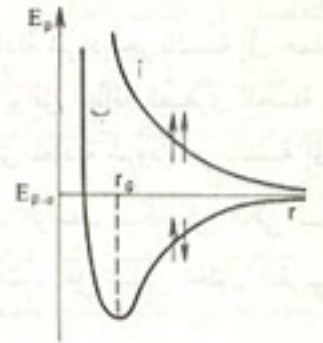
٣٩ - الرابطة الإسهامية (المشتركة) . طريقة الروابط التكافؤية . نعلم الآن أن الجزيء الثابت يتكون عندما تنخفض الطاقة الكامنة لجلملة الذرات المتفاعلة . ولوصف حالة الالكترونات في الجزيء . يجب كتابة معادلة شرودينجر بالنسبة إلى جلملة الالكترونات والنوى الذرية ثم إيجاد حل لهذه المعادلة يوافق الطاقة الصغرى للجلملة . ولكن . كما أشرنا في البند ٣١ . فإن إيجاد حل دقيق لمعادلة شرودينجر بالنسبة إلى جمل متعددة الالكترونات أمر متعذر الآن . ولهذا فإن الوصف الميكانيكي الكمي لبناء الجزيئات يتم . كما في حالة الذرات المتعددة الالكترونات . على أساس الحلول التقريبية لمعادلة شرودينجر فقط .

أجرى العالمان جيتلر ولوندون عام ١٩٢٧ أول حساب تقريبي من هذا القبيل بالنسبة إلى جزيء الهيدروجين . فقد درس هذان العالمان في بداية الأمر جلملة مؤلفة من ذرتين من الهيدروجين تفعان على مسافة كبيرة من بعضهما البعض . ففي هذه الحالة يمكن أن يؤخذ بعين الاعتبار فقط التأثير المتبادل بين كل الكترون «ونواته» بينما تهمل جميع التأثيرات المتبادلة الأخرى (كالتدافع المتبادل بين النوى ، والجاذب كل الكترون نحو نواة «غريبة» والتأثير المتبادل بين الالكترونات) . وعندئذ يصبح بالإمكان التعبير عن علاقة الدالة الموجبة للجلملة المدروسة بالإحداثيات وبالتالي تعيين كثافة الغمامة الالكترونية الكلية في أية نقطة من الفراغ . (نذكر هنا بأن كثافة الغمامة الالكترونية

تناسب مع مربع الدالة الموجية ، راجع البند ٢٦) .

وبعد ذلك اقترح جيتلر ولوندون بأن العلاقة التي حصلوا عليها بين الدالة الموجية ومحاور الاحداثيات تبقى سارية المفعول أثناء اقتراب ذرتي الهيدروجين من بعضها أيضا . عندئذ لا بد من أن تؤخذ بعين الاعتبار تلك التأثيرات المتبادلة (بين النوى وبين الالكترونات ... الخ) التي كانت تهمل عند ابتعاد الذرتين كثيرا عن بعضها وينظر الى هذه التأثيرات المتبادلة الإضافية على أنها تصحيحات للحالة الأصلية للالكترونات في ذرتي الهيدروجين الحررتين .

ونتيجة لذلك حصل جيتلر ولوندون على معادلات تسمح بإيجاد العلاقة بين الطاقة الكامنة E لجملة مؤلفة من ذرتي هيدروجين والمسافة r بين نواقي هاتين الذرتين . وتبين عندئذ أن نتائج الحساب تتوقف على ما إذا كانت اللغوف الذاتية للالكترونات المتفاعلة متساوية أو مختلفة بالإشارة . فعندما يتساوى اتجاه اللغوف الذاتية (الشكل ٢٦ ، المنحنى أ) يؤدي اقتراب الذرات إلى تزايد مستمر في طاقة الجملة .



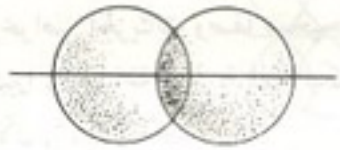
الشكل ٢٦ : طاقة جملة مؤلفة من ذرتي هيدروجين :

(أ) في حالة تساوى اتجاه اللغوف الذاتي للالكترونين : (ب) عند اتجاهين متعاكسين للغ ذاتي : E_0 = طاقة جملة مؤلفة من ذرتي هيدروجين لا تتفاعل فيما بينها . r_0 = المسافة بين النواتين في جزىء الهيدروجين .

في هذه الحالة يتطلب اقتراب الذرات صرف كمية من الطاقة ، مما يجعل هذه العملية غير ملائمة من حيث الطاقة ، ولن تكون عندئذ رابطة كيميائية بين الذرات . وعندما يختلف اتجاه اللغوف الذاتية (الشكل ٢٦ ، المنحنى ب) يوافق اقتراب الذرات

حتى مسافة ما r_0 انخفاض في طاقة الجملة وعندما $r = r_0$ تتمتع الجملة بأصغر طاقة كامنة ، أي أنها تقع في أعلى حالة ثابتة أما اقتراب الذرات أكثر من ذلك ، فيؤدي إلى ازدياد الطاقة من جديد . ولكن هذا يعني أيضا أنه عندما تكون اللغوف الذاتية للالكترونات متعاكسة في الاتجاه يتكون الجزىء H_2 . وهو جملة ثابتة تتألف من ذرتي هيدروجين تقعان على مسافة معينة من بعضها بعضا .

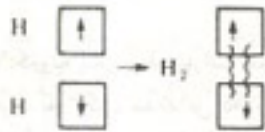
إن تشكل رابطة كيميائية بين ذرات الهيدروجين هو نتيجة لتداخل الغمامات الالكترونية الذي يحدث عندما تقترب الذرات المتفاعلة (شكل ٢٧) . ويؤدي هذا التداخل إلى ازدياد كثافة الشحنة الكهربائية السالبة في الفراغ الكائن بين النوى .



فتنجذب عندئذ النوى المشحونة بشحنة موجبة نحو منطقة تداخل الغمامات الالكترونية . ويتغلب هذا التجاذب على التمداف المتبادل بين الالكترونات المشحونة بشحنات متساوية .

الشكل ٢٧ : تداخل الغمامات الالكترونية للذرتين في جزىء الهيدروجين .

لقد تبين أن القيم الحساسة التي حصل عليها جيتلر ولوندون (تم تدقيقها فيما بعد من قبل بحائة آخرين) ، والخاصة بالمسافة بين النوى وطاقة لارتباط في جزىء الهيدروجين ، قريبة من القيم التي تم الحصول عليها تجريبيا . وهذا يعني أن الشروط التقريبية التي استخدمها هذان العالمان عند حل معادلة شرودينجر لا تسبب أخطاء ملموسة ويمكن اعتبارها صحيحة . إذن ، فدراسة جيتلر ولوندون أدت إلى الوصول إلى نتيجة مفادها أن الرابطة الكيميائية في جزىء الهيدروجين تتم عن طريق تشكل زوج من الالكترونات مختلفان في اتجاه لفها الذاتي وينتميان إلى الذرتين . ويمكن تمثيل عملية « ازدواج » الالكترونات أثناء تشكل جزىء الهيدروجين بالمخطط التالي :

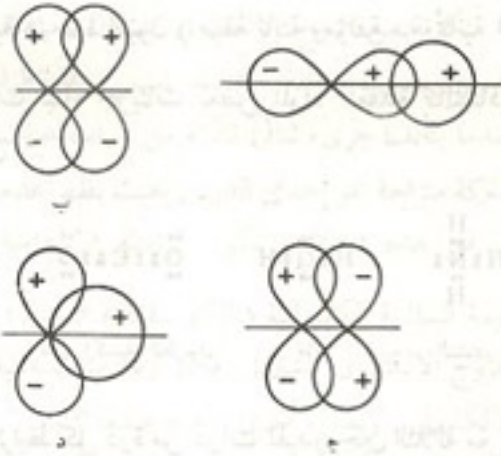


ويدل الخططان المتعرجان في المخطط على أن كل الكترون في جزىء الهيدروجين يحتل مكانا في الحجرتين الكيتين للذرتين أي أنه يتحرك في مجال قوة ينشأ عن مركزى قوة هما نواتا ذرتي الهيدروجين .

وتسمى مثل هذه الرابطة ثنائية الالكترون وثنائية المركز بالرابطة الاسهامية (المشتركة) .

لقد عممت الأفكار الخاصة بآلية تشكل الرابطة الكيميائية ، والتي طورها جيتلر ولوندون في مثال جزىء الهيدروجين على جزيئات أكثر تعقيدا من الجزىء الأخير . وسميت نظرية الرابطة الكيميائية التي وضعت على أساس ذلك بطريقة الروابط

هذا ويمثل الشكل ٢٨ بعض الأوضاع الممكنة لتداخل الغمامات الالكترونية مع تبيان إشارات الدوال الموجية الموافقة.



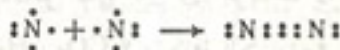
الشكل ٢٨ : الحالات المختلفة لتداخل الغمامات الالكترونية :

أوب - تداخل موجب ، ج - تداخل سالب ،
د - تداخل إيجابي يساوي الصفر .

تستخدم عادة الطريقة التالية في تمثيل المخططات التكافئية : يرمز إلى الالكترونات الواقعة في الطبقة الالكترونية الخارجية بنقاط توضع حول الرمز الكيميائي للذرة . ويشار إلى الالكترونات المشتركة بين ذرتين بنقاط تقع بين الرمزين الكيميائيين لهاتين الذرتين : فيرمز مثلا إلى الرابطين الثنائية أو الثلاثية بزوجين أو ثلاثة أزواج من النقاط المشتركة على التوالي . وبتطبيق هذه الطريقة يمكن تمثيل شكل جزيء الهيدروجين كما يلي :



وتدل هذه المعادلة على أنه عند اتحاد ذرتين من الهيدروجين في جزيء واحد تحصل كل ذرة منها على طبقة ثابتة ثنائية الالكترون تشبه الطبقة الالكترونية في ذرة الهليوم . وبطريقة مماثلة يمكن تمثيل شكل جزيء النتروجين :



التكافئية . وقد قدمت هذه الطريقة تعليلا نظريا لأهم خواص الرابطة الاسهامية ، كما ساعدت على فهم بناء عدد كبير من الجزيئات . وبالرغم من أن هذه الطريقة ، كما سنرى لاحقا ، لم تصبح طريقة عامة ، ولم تستطع في عدد من الحالات وصف بنية وخواص الجزيئات وصفا صحيحا (راجع البند ٤٥) ، إلا أنها مع ذلك لعبت دورا كبيرا في صياغة النظرية الميكانيكية الكمية للرابطة الكيميائية . ولم تفقد أهميتها حتى الآن .

تقوم طريقة الروابط التكافئية على الموضوعين التاليين :

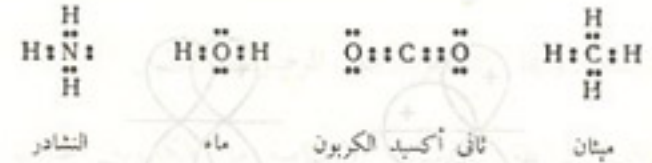
١ - تتكون الرابطة الكيميائية الاسهامية من الكترونين يختلف اتجاه لفيهما الذاتيين . علما بأن هذا الزوج الالكتروفي يتسمى إلى ذرتين .

ولقد سميت التجمعات المؤلفة من هذه الروابط ثنائية الالكترون وثنائية المركز والتي تعكس البنية الالكترونية للجزيء بالمخططات التكافئية .

٢ - تزداد متانة الرابطة الاسهامية كلما ازداد تداخل الغمامات الالكترونية المتفاعلة .

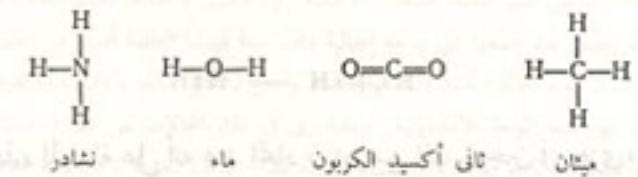
عند تقدير درجة تداخل الغمامات الالكترونية ينبغي أخذ إشارات الدوال الموجية للالكترونات بعين الاعتبار . وبما أن الالكترونات تنصف بخواص موجية ، لذا تتكون عند تفاعل الكترونين « موجة الكترونية » مشتركة . وعندما تكون سعات (amplitudes) للموجات الأصلية متساوية في الإشارة تحصل عند جمعها على موجة إيجابية ذات سعة قيمتها المطلقة أكبر من القيم المطلقة للسعات الأصلية . وبالعكس ، عندما تكون سعات الموجات الأصلية مختلفة في الإشارة تحصل عند جمعها على موجة إيجابية ذات سعة قيمتها المطلقة أصغر من القيم المطلقة للسعات الأصلية . فالوجات في هذه الحالة « تخمد » بعضها بعضا . ولكن كما أشرنا سابقا ، فإن الدالة الموجية ψ (راجع البند ٢٦) تلعب دور سعة الموجة الالكترونية . ولهذا نرى في تلك المجالات من الفراغ حيث الدوال الموجية للالكترونات المتفاعلة متساوية في الإشارة أن القيمة المطلقة للدالة الموجية للغمامة الالكترونية الحاصلة أكبر من قيم الدوال ψ عند الذرات المعزولة . وعندئذ سترداد قيمة ψ^2 ، أي كثافة الغمامة الالكترونية . وهنا يتم تداخل موجب للغمامات الالكترونية يؤدي إلى تجاذب النوى فيما بينها . أما في مجالات الفراغ التي تختلف فيها إشارات الدوال الموجية للالكترونات المتفاعلة ، فتكون القيمة المطلقة للدالة الموجية الاجمالية أقل منها عند الذرات المعزولة . وهنا ستتناقص قيمة ψ^2 وبالتالي كثافة الغمامة الالكترونية . ففي هذه الحالة يكون التداخل سالبا ويؤدي إلى تدافع النوى عن بعضها بعضا .

وعندما تتحد ذرتان من النتروجين في جزيء واحد تظهر ثلاثة أزواج مشتركة من الالكترونات (الرابطة الثلاثية) . وبفضل ذلك تمتلئ الطبقة الخارجية في كل ذرة وتصبح كالطبقة الخارجية في ذرة النيون (طبقة ثابتة ومؤلفة من ثمانية الكترونات) .
ونورد أدناه مخططات لبناء جزيئات بعض المواد المعقدة كالنشادر والماء وثاني أكسيد الكربون والميثان :



ففي جزيء النشادر ترتبط كل ذرة من ذرات الهيدروجين الثلاثة مع ذرة النتروجين بزواج من الالكترونات المشتركة (الكترون واحد من ذرة الهيدروجين والثاني من ذرة النتروجين) . وعليه تصبح الطبقة الخارجية في ذرة النتروجين مؤلفة من ثمانية الكترونات كما تصبح نواة كل ذرة من الهيدروجين محاطة بالكترونين بشكلان طبقة ثابتة « هليومية » (نسبة إلى الهليوم) . وهناك طبقات كهذه عند ذرات الهيدروجين في جزيئات الماء والميثان . وفي جزيء ثاني أكسيد الكربون . حيث تكون ذرة الكربون مرتبطة بكل ذرة من الأوكسيجين بزواجين من الالكترونات (الرابطة الثنائية) ، توجد في الذرات الثلاثة طبقة خارجية تتضمن ثمانية الكترونات .

يظهر من المخططات السابقة أن كل زوج من الالكترونات يربط بين ذرتين يقابله خط واحد يعبر عن الرابطة التكافئية في الصيغ البنوية :



هذا ويسمى عدد الأزواج الالكترونية المشتركة التي تربط ذرة العنصر المعنى بذرات أخرى ، أو بعبارة أخرى ، عدد الروابط الإسهامية المتكونة في الذرة بتكافؤ العنصر في المركب . وهكذا يساوي تكافؤ النتروجين في جزيئات N_2 و 3NH_3 ويساوي تكافؤ الأوكسيجين في جزيئات H_2O و 2CO_2 وتكافؤ الكربون في جزيئات CH_4 و 4CO_2 .

٤٠ - الروابط الإسهامية (المشتركة) القطبية واللاقطبية . عندما يتألف جزيء ثنائي الذرة من ذرات عنصر واحد ، كالجزيئات H_2 و N_2 و Cl_2 ، مثلاً ، فإن كل غمامة الكترونية متكونة من الزوج الالكتروني المشترك ومشكلة رابطة إسهامية تتوزع حول نواتي الذرتين بصورة متماثلة . عندئذ تسمى هذه الرابطة بالرابطة الإسهامية اللاقطبية . وعندما يتألف جزيء ثنائي الذرة من ذرات عناصر مختلفة ، تكون الغمامة الالكترونية المشتركة متزاحة نحو إحدى الذرتين بحيث يظهر عدم تماثل (asymmetry) في توزيع الشحنة . ففي هذه الحالات تكون الرابطة الإسهامية قطبية .

تستخدم قيمة السالبة الكهربائية (الكهرسالية) النسبية في تعيين قدرة ذرة عنصر ما على جذبها للزوج الالكتروني المشترك . فكلما ازدادت السالبة الكهربائية للذرة اشتد جذبها للزوج الالكتروني . وبعبارة أخرى ، فإنه عندما تتشكل رابطة إسهامية بين ذرتين لعنصرين مختلفين ، تتزاح الغمامة الالكترونية المشتركة نحو الذرة ذات السالبة الكهربائية الأكبر . وتزداد نسبة هذا الانزياح كلما ازداد الفرق في السالبة الكهربائية للذرتين المتفاعلتين . هذا وتدرج في الجدول ٦ قيم السالبة الكهربائية لذرات بعض العناصر وذلك بالنسبة إلى السالبة الكهربائية للفلور التي تعتبر مساوية ٤ .

الجدول ٦

السالبة الكهربائية النسبية عند بعض الذرات

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,53	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,8	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 1,8	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

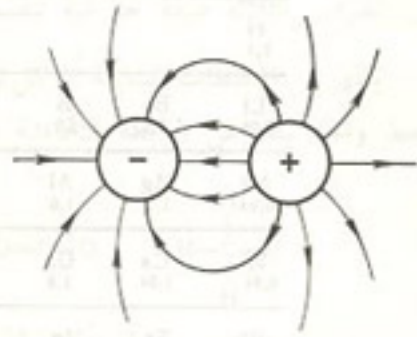
* ليست السالبة الكهربائية النسبية للذرة مقدارا ثابتا : فهي تتعلق سواء بتكافؤ الذرة في المركب الموافق أو بنوع العناصر التي تتحد ذراتها مع الذرة اللعبة . ولهذا فإن الأرقام المدرجة في الجدول ٦ تستخدم فقط لتقدير مدى انزياح الالكترونات أثناء تشكل الجزيئات .

تدل معطيات الجدول ٦ على أن السالبية الكهربائية تتغير تبعاً لموقع العنصر في الجدول الدوري . ففي بداية كل دور توجد العناصر ذات السالبية الكهربائية الدنيا وهي الفلزات العادية . بينما ينتهي كل دور (قبل الغازات النادرة) بالعناصر ذات السالبية الكهربائية العليا . أى اللافلزات العادية . ويلاحظ عند عناصر الفصيلة الواحدة أن السالبية الكهربائية تظهر ميلاً نحو التناقص كلما ازدادت شحنة النواة . إذن ، كلما ازدادت فلزية العنصر انخفضت ساليته الكهربائية وكلما ازدادت لافلزية العنصر ازدادت ساليته الكهربائية .

يؤدى ازدياد الغامة الالكترونية المشتركة أثناء تشكل الرابطة الإسهامية القطبية إلى أن متوسط كثافة الشحنة الكهربائية السالبة يزداد بالقرب من الذرة ذات السالبية الكهربائية الأكبر وينخفض بالقرب من الذرة ذات السالبية الكهربائية الأصغر . ونتيجة لذلك ، نحصل الذرة الأولى على شحنة سالبة فائضة . بينما نحصل الذرة الثانية على شحنة فائضة موجبة . ولقد اتفق على تسمية هذه الشحنات بالشحنات الفعالة للذرات في الجزىء .

وهكذا نجد في جزىء كلوريد الهيدروجين أن الزوج الإلكتروني المشترك متزاح نحو ذرة الكلور ذات السالبية الكهربائية الأكبر ، مما يؤدي إلى ظهور شحنة سالبة فعالة عند

هذه الذرة تساوى ٠,١٧ من شحنة الإلكترون ، بينما تظهر عند ذرة الهيدروجين شحنة موجبة فعالة تعادل الشحنة الأولى بالقيمة المطلقة . إذن ، فالجزىء HCl يعتبر جزئياً قطبياً . ويمكن النظر إليه على أنه جملة مؤلفة من شحنتين متساويتين في القيمة المطلقة وبخلافتي في الإشارة وتفصل بينهما مسافة معينة . وتسمى مثل هذه الجمل بثنائيات الأقطاب الكهربائية (أو الثنائيات القطبية



الشكل ٢٩ : مجال الكهربائي لثنائي القطب . تشير الأسهم إلى اتجاهات خطوط القوى . الأقطاب الكهربائية (أو الثنائيات القطبية

الكهربائية dipole) . وبالرغم من أن الشحنة الإجمالية لثنائي القطب (الثنائية القطبية) تساوى الصفر ، إلا أنه يتكون في الوسط المحيط به مجال كهربائي ممثل على

الشكل ٢٩ . ويتناسب توتر هذا المجال مع عزم ثنائي القطب (الثنائية القطبية) μ للجزىء الذى يساوى حاصل ضرب القيمة المطلقة لشحنة الإلكترون e في المسافة l بين مركزي الشحنتين الموجبة والسالبة في الجزىء :

$$\mu = el$$

يستخدم عزم ثنائي القطب كمقياس كمي لقطبية الجزىء . وتقاس عادة عزم ثنائيات الأقطاب للجزئيات بالديباي (D) وهو يساوى : $10^{-30} \times 3.33$ كولون . متر .

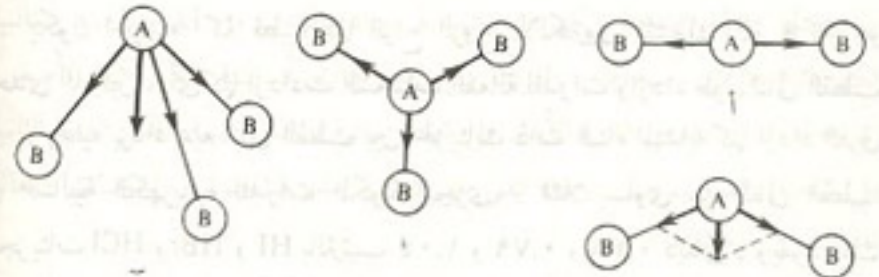
يكون الجزىء أكثر قطبية كلما ازاح الزوج الإلكتروني المشترك أكثر فأكثر نحو إحدى الذرتين ، أى كلما ازدادت الشحنات الفعالة للذرات وازداد طول ثنائي القطب l . وعليه يزداد عزم ثنائي القطب بين الجزئيات ذات البناء المتشابه كلما ازداد الفرق في السالبية الكهربائية للذرات المكونة للجزىء . فمثلاً يساوى عزم ثنائي القطب للجزئيات HCl و HBr و HI بالترتيب ١,٠٤ و ٠,٧٩ و ٠,٣٨ ديباي . ويعود ذلك إلى تناقص الفرق في السالبية الكهربائية للذرات أثناء الانتقال من HCl إلى HBr و HI (راجع الجدول ٦) .

تكون الجزئيات المتعددة الذرات لاقطبية عندما تتوزع الشحنات بصورة متماثلة ، وتكون قطبية في حال توزع الشحنات توزعاً لا متماثلاً . ففي الحالة الأخيرة لن يساوى عزم ثنائي القطب للجزىء الصفر . ويمكن أن ينسب إلى كل رابطة في الجزىء المتعدد الذرات عزم معين لثنائي القطب يعبر عن قطبية الجزىء . وهنا يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار ليس فقط قيمة عزم ثنائي القطب وإنما اتجاهه أيضاً . أى ينظر إلى عزم ثنائي القطب لكل رابطة على أنه متجه . عندئذ يمكن اعتبار عزم ثنائي القطب الإجمالى للجزىء كله مساوياً محصلة عزوم ثنائيات الأقطاب للروابط . ولقد اتفق على أن يكون عزم ثنائي القطب متجهاً من الطرف الموجب إلى الطرف السالب في ثنائي القطب .

أطلق على هذه الوحدة اسم الديباي تخليداً لذكر الفيزيائي الفولندي ديباي الذى اشتهر بأبحاثه في مجال فيزياء الجسم الصلب والتحليل البنوي بأشعة رونتجن ونظرية السوائل القطبية .

يمكن أن تعين تجريبيا عزوم ثنائيات الأقطاب للجزيئات عن طريق قياس بعض الخواص الدقيقة للمادة المعينة . كثابت العزل الكهربائي dielectric constant مثلا . هذا وتتضمن قيم عزوم ثنائيات الأقطاب المحسوبة بهذه الطريقة معلومات هامة حول البنية الهندسية للجزيئات .

وهكذا يمثل الشكل ٣٠ احتمالان لبناء جزيء من النوع AB_2 حيث يرمز لمتجهه عزم ثنائي القطب للرابطة $A - B$ بسهم يتجه من A إلى B . ففي حالة البناء الخطي (شكل ٣٠ ، أ) يكون عزم ثنائي القطب المتساويان في القيمة للرابطين $A - B$ متعاكسين في الاتجاه . وعليه يساوى عزم ثنائي القطب لهذا الجزيء الصفر . وفي حالة البناء الزاوي



الشكل ٣١ : عزوم ثنائيات الأقطاب للروابط في

جزيئات من النوع AB_2 :

(أ) مثلث مستو : (ب) هرم : يدل السهم الغليظ

على متجهة العزم الإجمالي لثنائي القطب في الجزيء .

الشكل ٣٠ : عزوم ثنائيات الأقطاب

للروابط في جزيئات من النوع AB_2 :

فات بناء مختلف :

(أ) بناء خطي : (ب) بناء زاوي . يدل

السهم المتوسط على متجهة العزم الإجمالي

لثنائي القطب في الجزيء .

(شكل ٣٠ ، ب) لا تساوى محصلة عزوم ثنائي القطب للرابطين $A - B$ الصفر . لذا يتمتع مثل هذا الجزيء بعزم ثنائي القطب . كما يعتبر الجزيء قطبيا . وعليه فإن وجود أو عدم وجود عزم ثنائي القطب عند جزيء من النوع AB_2 يعطى فكرة عن بنائه الهندسي . فمثلا يدل كون الجزيء CO_2 لا قطبيا على بنائه الخطي . كما أن تمتع الجزيء SO_2 بعزم ثنائي القطب ($\mu = 1.61 D$) يدل على البناء الزاوي له .

يعرف ثابت العزل الكهربائي (أو نفوذية العزل الكهربائي) للمادة بأنه عدد يدل على مقدار كون التفاعل بين الشحنات في وسط المادة المعينة أضعف منه في الفراغ .

يمثل الشكل ٣١ احتمالين لبناء جزيء من النوع AB_3 . فإذا كان الجزيء مبنيا على شكل مثلث مستو (شكل ٣١ ، أ) ، كانت محصلة عزوم ثنائيات الأقطاب للروابط مساوية الصفر ، وكان الجزيء لا قطبيا . وعندما يملك الجزيء بناء هرميا (الشكل ٣١ ، ب) ، فإن محصلة عزوم ثنائيات الأقطاب لا تساوى الصفر ويكون الجزيء عندئذ قطبيا . إذن يمكن القول بأن الجزيء BF_3 الذي يساوى عزم ثنائي القطب له الصفر ، ذو بناء مستو ، بينما يكون بناء الجزيء القطبي NH_3 ($\mu = 1.46 D$) هرميا .

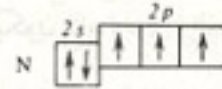
تؤثر قطبية الجزيئات تأثيرا واضحا على خواص المواد المتكونة منها . فالجزيئات القطبية تحدد مواقعها بالنسبة إلى بعضها بعضا عن طريق نهاياتها المختلفة الشحنات . وينجم عن هذا التأثير المتبادل بين ثنائيات الأقطاب حدوث تجاذب متبادل بين الجزيئات القطبية وتدعيم الروابط بينها . ولهذا ، فإن المواد المتكونة من جزيئات قطبية تتمتع ، كقاعدة عامة ، بدرجات انصهار وغليان أعلى منها عند المواد المتكونة من جزيئات لا قطبية .

عندما تذاب مادة مؤلفة من جزيئات قطبية أو تتمتع ببناء أبوني في سائل يتألف من جزيئات قطبية أيضا تنشأ بين ثنائيات الأقطاب الجزيئية للمذيب وجزيئات أو بلورات المادة المذابة قوى كهربائية استاتيكية للتأثير المتبادل بين ثنائيات الأقطاب أو بين الأيونات وثنائيات الأقطاب تساعد على تفكك المادة المذابة إلى أيونات (راجع البند ٨٣) . ولهذا تظهر السوائل المؤلفة من جزيئات قطبية خواص المذيبات المؤينة أي أنها تساعد على التفكك الالكتروليتي للمواد المذابة فيها . فكلوريد الهيدروجين مثلا يذوب في الماء والبتزين إلا أن محاليله في الماء توصل جيدا التيار الكهربائي مما يدل على أن جزيئات HCl تتفكك كلها تقريبا في الماء وتتحول إلى أيونات ، في حين أن محاليل HCl في البتزين لا تتمتع بموصلية كهربائية واضحة .

٤١ - طرائق تشكيل الروابط الإسهامية : لقد ذكرنا آنفا أن الزوج الالكتروني المشترك الذي تتكون منه الرابطة الإسهامية قد يتكون هو الآخر على حساب

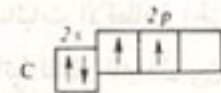
يجب الأخذ بعين الاعتبار أن قطبية الروابط وكذلك البنية الهندسية للجزيء لا تؤثر وحدها على قيمة عزم ثنائي القطب للجزيء . ولكن وجود أزواج الكترونية غير مشتركة في المدارات المجاورة يؤثر على هذه القيمة أيضا (راجع الصفحة ١٦١) .

الالكترونات الفردية (unpaired electrons) الموجودة في الذرات المتفاعلة غير المتهيبة . وهذا ما يحدث عند تشكل جزيئات مثل H_2 و HCl و Cl_2 . فهنا تملك كل ذرة الكترونا فرديا واحدا . وعندما تتفاعل ذرتان من هذه الذرات يتكون زوج الكتروني مشترك وتنشأ الرابطة الإسهامية . توجد في ذرة النتروجين غير المتهيبة ثلاثة الكترونات فردية :

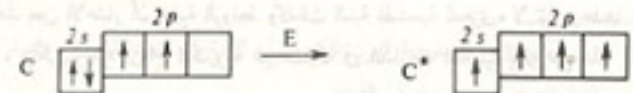


إذن تستطيع ذرة النتروجين الاشتراك في تكوين ثلاث روابط إسهامية وذلك على حساب الكتروناتها الثلاثة الفردية . وهذا ما يحدث فعلا في الجزيئات N_2 أو NH_3 حيث يساوي تكافؤ النتروجين ٣ .

يبد أن عدد الروابط الإسهامية قد يفوق عدد الالكترونات الفردية الموجودة عند الذرة غير المتهيبة . وهكذا نرى أن الطبقة الالكترونية الخارجية في ذرة الكربون تتمتع وهي في الحالة الطبيعية بالبنية التالية :

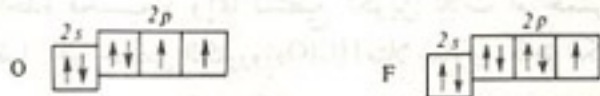


وعليه تستطيع ذرة الكربون تكوين رابطتين إسهاميتين وذلك على حساب الالكترونين الفرديين الموجودين فيها . وفي غضون ذلك هناك مركبات للكربون ترتبط فيها كل ذرة منه مع الذرات المجاورة بأربع روابط إسهامية (كما هو الحال في CO_2 و CH_4 ... الخ) . ولقد تبين أن هذا الأمر ممكن نظرا لأنه عند صرف كمية ما من الطاقة يمكن نقل الكترون واحد من الالكترونات $2s$ الموجودة في الذرة إلى الطبقة الفرعية $2p$. وتتحول الذرة من جراء ذلك إلى حالة متهيبة ، في حين يزداد عدد الالكترونات الفردية . ويمكن تمثيل عملية الإثارة هذه التي يرافقها فصل الزوج الالكتروني إلى الكترونات فردية بالمخطط التالي حيث يشار إلى الحالة المتهيبة بنجمة فوق رمز العنصر :



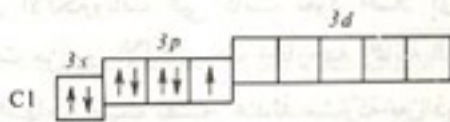
والآن توجد في الطبقة الالكترونية الخارجية من ذرة الكربون أربعة الكترونات فردية . وهذا يعني أن ذرة الكربون المتهيبة تستطيع الاشتراك في تكوين أربع روابط إسهامية . ويرافق هذا الازدياد في عدد الروابط الإسهامية انطلاق كمية من الطاقة تفوق الكمية التي صرفت على نقل الذرة إلى حالة متهيبة .

وعندما تتطلب عملية الإثارة ، التي تؤدي إلى زيادة عدد الالكترونات الفردية في الذرة ، صرف كمية كبيرة من الطاقة ، فإن هذه الكمية لن تعوض بالطاقة التي تنطلق عند تشكل الروابط الجديدة . عندئذ تكون هذه العملية برمتها غير ملائمة من حيث الطاقة . وهكذا نرى أن ذرات الأكسجين والفلور لا تحوي مدارات شاغرة في الطبقة الالكترونية الخارجية :

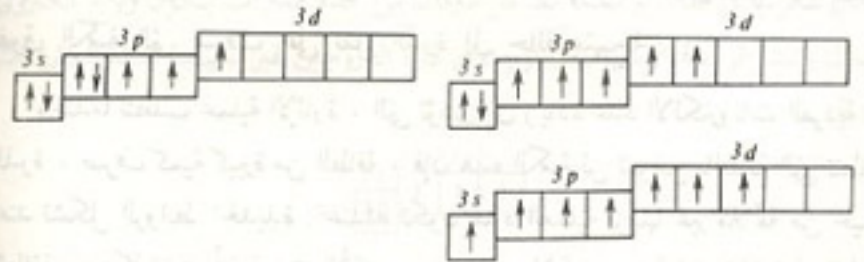


وعليه . فإن ازدياد عدد الالكترونات الفردية لا يتحقق هنا إلا عن طريق نقل أحد الالكترونات إلى سوية الطاقة التالية أي إلى الحالة $3s$. ولكن هذا الانتقال يتطلب كمية كبيرة جدا من الطاقة لا تعوضها الطاقة المنطلقة أثناء ظهور روابط جديدة . لذا تستطيع ذرة الأكسجين على حساب الالكترونات الفردية تشكيل رابطتين إسهاميتين على الأكثر بينما تستطيع ذرة الفلور تشكيل رابطة واحدة فقط . وبالفعل يتصف هذان العنصران بتكافؤ ثابت يساوي ٢ في حالة الأكسجين و ١ عند الفلور .

تحوي ذرات عناصر الدور الثالث والأدوار التي تليه في الطبقة الالكترونية الخارجية الطبقة الفرعية d التي تنتقل إليها أثناء الإثارة الالكترونات s و p العائدة للطبقة الخارجية . وعليه تظهر هنا إمكانيات أخرى لزيادة عدد الالكترونات الفردية . وهكذا نرى أن ذرة الكلور التي تملك في الحالة المستقرة الكترونا فرديا واحدا

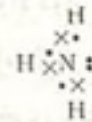


يمكن أن تتحول ، عند صرف كمية ما من الطاقة ، إلى حالات منبهة (Cl*)
تتصف بوجود ثلاثة أو خمسة أو سبعة إلكترونات فردية :



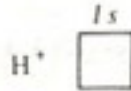
ولهذا لا تستطيع ذرة الكلور ، خلافاً لذرة الفلور ، الاشتراك في تكوين رابطة إسهامية واحدة فحسب ، وإنما تستطيع تكوين ثلاث أه خمس أو سبع روابط إسهامية أيضاً . ففي حمض الكلوروز HClO₂ مثلاً يساوى تكافؤ الكلور ٣ وفي حمض الكلوريك HClO₃ يساوى تكافؤ الكلور ٥ ويساوى تكافؤه ٧ في حمض فوق الكلوريك HClO₄ . وبصورة مماثلة ، تستطيع ذرة الكبريت ، التي تحوى طبقة فرعية d شاغرة أيضاً ، الانتقال إلى حالة منبهة تظهر فيها أربعة أو ستة إلكترونات فردية ، وبالتالي يمكنها الاشتراك في تكوين ليس فقط رابطتين إسهاميتين ، كما هو الحال عند الأكسجين ، وإنما تعطى أربع أو ست روابط إسهامية . ولهذا السبب بالذات توجد مركبات يساوى تكافؤ الكبريت فيها ٤ (SO₂ و SCl₂) أو ٦ (SF₆) .

وفي حالات عديدة تنشأ الروابط الإسهامية على حساب الإلكترونات الفردية الموجودة في الطبقة الإلكترونية الخارجية للذرة . ولندرس ، مثلاً ، البنية الإلكترونية لجزء النشادر :

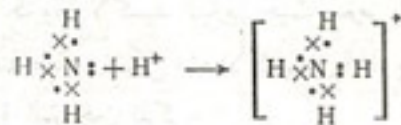


وهنا ترمز النقاط إلى الإلكترونات التي كانت تعود أصلاً إلى ذرة النتروجين بينما يرمز الخطان المتقاطعان إلى الإلكترونات التي كانت تعود أصلاً إلى ذرة الهيدروجين . وبإمكان ستة إلكترونات من بين الإلكترونات الخارجية اللغانية العائدة لذرة النتروجين تكوين ثلاث روابط إسهامية حيث تصبح عندئذ مشتركة بين ذرة النتروجين وذرات

الهيدروجين . ويبقى الكترونان يعودان إلى النتروجين فقط وبشكلان زوجا الكترونيا مستقلا . وبإمكان هذا الزوج الإلكتروني الاشتراك في تكوين رابطة إسهامية مع ذرة أخرى وذلك في حال وجود مدار شاغر في الطبقة الإلكترونية الخارجية لهذه الذرة . ففي أيون الهيدروجين H⁺ مثلاً الخالي من الإلكترونات يكون المدار 1s شاغراً :



ولهذا تظهر عند تفاعل الجزىء NH₃ مع أيون الهيدروجين رابطة إسهامية بينها وبيصبح الزوج الإلكتروني المستقل عند ذرة النتروجين مشتركاً بين الذرتين مما يؤدي إلى تشكل أيون الأمونيوم NH₄⁺ :



وهنا تتكون الرابطة الإسهامية على حساب الزوج الإلكتروني العائد أصلاً إلى إحدى الذرتين (المانحة للزوج الإلكتروني) والمدار الشاغر عند الذرة الأخرى (المتقبلة للزوج الإلكتروني) . ونسمى هذه الطريقة في تكوين الروابط الإسهامية بالطريقة المانحة المتقبلة للإلكترونات . وتلعب ذرة النتروجين في مثالنا هذا دور المانح (donor) للزوج الإلكتروني بينما تلعب ذرة الهيدروجين دور المتقبل لهذا الزوج (acceptor) .

ولقد بينت التجربة أن الروابط الأربعة N—H في أيون الأمونيوم متساوية من جميع النواحي . ومنه ينتج أن الرابطة المتكونة بالطريقة المانحة المتقبلة لا تختلف في خواصها عن الرابطة الإسهامية المتكونة على حساب الإلكترونات الفردية للذرات المتفاعلة* .

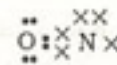
* نسمى أحياناً الرابطة الإسهامية المتكونة بالطريقة المانحة المتقبلة بالرابطة المانحة المتقبلة . ولكن لا يجوز فهم هذه العبارة على أنها نوع خاص للرابطة ، بل يقصد بها الإشارة إلى الطريقة التي تم بموجبها تكوين الرابطة الإسهامية .

وكمثال آخر على الجزيئات التي تحوى روابط تكونت بالطريقة المانحة المتقبلة
للالكترونات نخص بالذكر جزيء أكسيد النيتروز (N_2O).
كانت الصيغة البنوية لهذا المركب نكتب سابقا كما يلي :

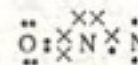


وبناء على هذه الصيغة ، تكون ذرة النتروجين المركزية مرتبطة مع الذرتين المجاورتين
بخمسة روابط إسهامية . وهذا يعنى وجود عشرة الكترونات (خمسة أزواج الكترونية) في
طبقتها الالكترونية الخارجية . بيد أن هذه النتيجة تتعارض مع البنية الالكترونية لذرة
النتروجين نظرا لأن الطبقة L الخارجية فيها تحوى أربعة مدارات فقط (مدار واحد من
النوع s وثلاثة من النوع p) لا تتسع إلى أكثر من ثمانية الكترونات . وعليه لا يجوز اعتبار
هذه الصيغة البنوية صحيحة .

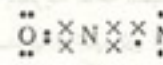
لندرس الآن البنية الالكترونية لأكسيد النيتروز حيث سنرمز بالتناوب إلى الكترونات
الذرات بنقاط أو خطوط متقاطعة . تشكل ذرة الأكسجين الحاوية على الكترونين فرديين
رابطينين إسهاميتين مع ذرة النتروجين المركزية :



وتشكل ذرة النتروجين المركزية رابطة إسهامية مع ذرة النتروجين الثانية وذلك على
حساب الالكترون الوحيد المتبقى لديها :



وبهذه الطريقة تمتلئ الطبقات الالكترونية الخارجية عند كل من ذرة الأكسجين وذرة
النتروجين المركزية : وهنا تظهر تشكيلات (configurations) ثابتة مؤلفة من ثمانية
الالكترونات ، إلا أن الطبقة الالكترونية الخارجية عند ذرة النتروجين الجانبية تحوى ستة
الالكترونات فقط . لذا تستطيع هذه الذرة استقبال زوج الكتروني آخر ، يمكن أن تقدمه
ذرة النتروجين المركزية المجاورة لها والحاوية على زوج الكتروني مستقل . وهذا يؤدي إلى
نشوء رابطة إسهامية أخرى بين ذرتي النتروجين وذلك حسب الطريقة المانحة المتقبلة
للالكترونات :



والآن تملك كل ذرة من الذرات الثلاثة المكونة للجزيء N_2O طبقة خارجية ذات بنية
ثابتة وحاوية على ثمانية الكترونات . وإذا رمزنا ، كما هو شائع ، إلى الرابطة الإسهامية
المكونة حسب الطريقة المانحة المتقبلة للالكترونات بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة
المتقبلة ، أمكن تمثيل الصيغة البنوية لأكسيد النيتروز على النحو التالي :



وعلى هذا يساوى تكافؤ ذرة النتروجين المركزية في أكسيد النيتروز 4 بينما يساوى تكافؤ
ذرة النتروجين الجانبية 2 .

ندل الأمثلة المدروسة أعلاه على أن الذرات تستطيع بطرائق مختلفة تشكيل الروابط
الإسهامية . فالرابطة الإسهامية قد تنشأ إما على حساب الالكترونات الفردية في ذرة غير
منهجة أو على حساب الالكترونات الفردية التي تظهر نتيجة إثارة الذرة (فصل الأزواج
الالكترونية إلى الكترونات فردية) . وقد تتكون الرابطة الإسهامية حسب الطريقة المانحة
المتقبلة للالكترونات . وبالرغم من ذلك ، فإن العدد الكلى للروابط الإسهامية التي
تستطيع الذرة المعنية تكوينها محدود . فهو مرتبط بالعدد الكلى للمدارات التكافئية أى تلك
المدارات التي يعتبر استخدامها في تشكيل الروابط الإسهامية ملائما من حيث الطاقة .
وتدل الحسابات الميكانيكية الكمية على أن المدارات s و p من الطبقة الالكترونية
الخارجية وكذلك المدارات d من الطبقة التي تليها تحقق هذا الشرط . وفي بعض الحالات
(كما رأينا في أمثلة ذرات الكلور والكبريت) يمكن أن تلعب المدارات d من الطبقة
الخارجية دور المدارات التكافئية .

تحتوى ذرات عناصر الدور الثاني في طبقتها الالكترونية الخارجية على أربعة مدارات
مع عدم وجود المدارات d في الطبقة التي تسبق الطبقة الخارجية . إذن تستطيع المدارات
التكافئية في هذه الذرات استيعاب ما لا يزيد عن ثمانية الكترونات . وهذا يعنى أن التكافؤ
الأعظمى لعناصر الدور الثاني يساوى 4 .

تستطيع ذرات عناصر الدور الثالث والأدوار التي تليه أن تستخدم لتشكيل الروابط
الإسهامية ليس فقط المدارات s و p وإنما المدارات d أيضا . إذ تعرف مركبات للعناصر
d مشتركة في تكوين الروابط الإسهامية فيها المدارات s و p من الطبقة الالكترونية

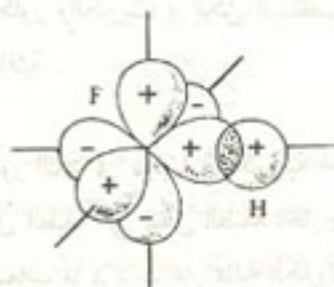
الخارجية وجميع المدارات الخمسة العائدة للطبقة الالكترونية التي تأتي قبل الطبقة الخارجية . ففي حالات كهذه يصل تكافؤ العنصر المعنى إلى ٩ .

وأخيرا نسمى قدرة الذرات على الاشتراك في تكوين عدد محدود من الروابط الإسهامية بقابلية الرابطة الإسهامية على التشعب .

٤٢ - توجيه الرابطة الإسهامية . لا تتعلق خواص الجزيء وقدرته على الدخول في تفاعل كيميائي مع جزيئات أخرى (القدرة التفاعلية) بمتانة الروابط الكيميائية فيه فحسب ، بل وتعلق إلى حد كبير ببنائه الفراغي أيضا . ويسمى فرع الكيمياء الذي يدرس البنية الهندسية للجزيئات ووضعهما في الفراغ بالكيمياء الفراغية أو الكيمياء الخمسة (stereo chemistry) .

لقد تحدثنا سابقا (البند ٣٩) عن أن الرابطة الإسهامية تتكون نتيجة تداخل الغمامات الالكترونية التكافؤية للذرات المتفاعلة . ولكن هذا التداخل ممكن فقط في حال وجود توجيه متبادل معين للغمامات الالكترونية . عندئذ يقع مجال التداخل في اتجاه معين بالنسبة إلى الذرات المتفاعلة . وبعبارة أخرى تحصل الرابطة الإسهامية على توجيه معين .

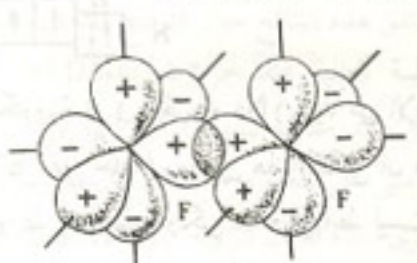
ونرى في جزيء الهيدروجين (شكل ٢٧) أن تداخل الغمامات الالكترونية s يتم بالقرب من المستقيم الذي يربط بين نواتي الذرتين المتفاعلتين (أى بالقرب من محور الرابطة) . ونسمى الرابطة الإسهامية المتكونة على هذا النحو بالرابطة σ (الرابطة سيجما) .



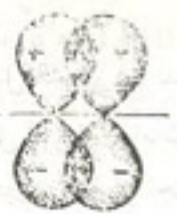
الشكل ٣٢ : تداخل الغمامة الالكترونية 2p لذرة الفلور مع الغمامة الالكترونية 1s لذرة الهيدروجين أثناء تشكل الرابطة σ في الجزيء HF : + و - إشارتا الدالة الموجية

تشارك في تكوين الرابطة σ الغمامات الالكترونية p الموجهة على طول محور الرابطة . ففي الجزيء HF (الشكل ٣٢) تنشأ الرابطة σ الإسهامية من جراء تداخل الغمامة

الالكترونية 1s لذرة الهيدروجين مع الغمامة الالكترونية 2p لذرة الفلور . كما أن الرابطة الكيميائية في جزيء F_2 (الشكل ٣٣) هي من النوع π وتتكون نتيجة تداخل الغمامات الالكترونية 2p لذرتي الفلور .

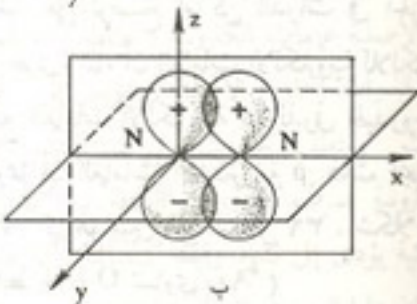
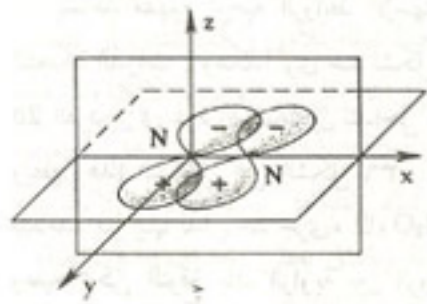
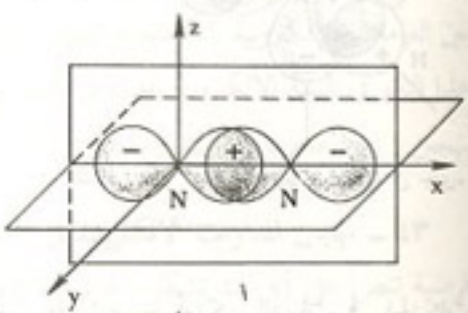


الشكل ٣٣ : تداخل الغمامات الالكترونية لذرات الفلور أثناء تشكل الرابطة 2p في الجزيء F_2



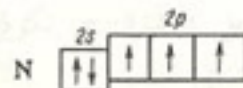
الشكل ٣٤ : تداخل الغمامتين الالكترونيتين p أثناء تشكل الرابطة π

وعندما تتفاعل الغمامات الالكترونية 2p ذات الاتجاه العمودي على محور الرابطة (الشكل ٣٤) يتكون مجالان للتداخل يقعان على جانبي هذا المحور . وتسمى مثل هذه الرابطة عندئذ بالرابطة π (الرابطة بي) .

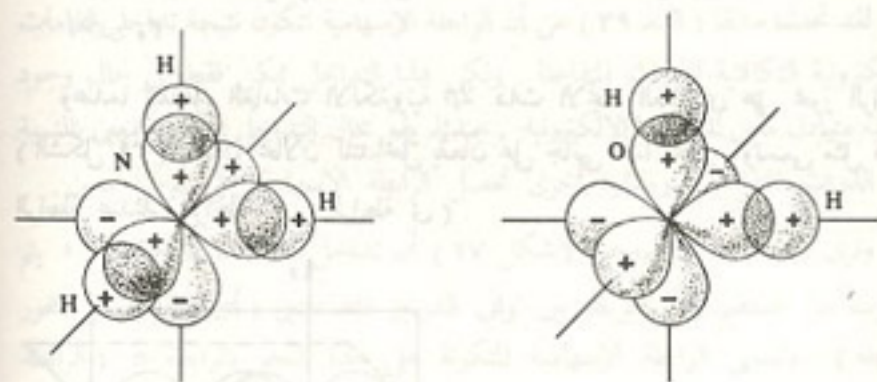


الشكل ٣٥ : تداخل الغمامات الالكترونية 2p في الجزيء N_2 : (أ) الرابطة σ : (ب و ج) الرابطة π

ولندرس الآن كيفية تشكل جزيء النروجين N_2 : تملك كل ذرة من النروجين ثلاثة الكترونات $2p$ فردية تتجه غماماتها الالكترونية في ثلاثة اتجاهات متعامدة فيما بينها



يمثل الشكل ٣٥ تداخل الغمامات الالكترونية p في الجزيء N_2 (لمزيد من الايضاح تم تمثيل تداخل الغمامات p_x و p_y و p_z كل على حدة) . ويبين هذا الشكل أن ذرات النروجين مرتبطة في الجزيء N_2 بثلاث روابط إسهامية . ولكن هذه الروابط ليست من نوع واحد (رابطة واحدة من نوع الرابطة σ و رابطتان من نوع الرابطة π) . وبما يؤكد أن الروابط في جزيء النروجين ليست من نوع واحد هو كون طاقة تفككها مختلفة .



الشكل ٣٧ : تشكل الروابط الكيميائية في جزيء

الماء .

غاز النشادر .

الماء .

تقع ذرة النروجين في قته بينا تتوضع ذرات الهيدروجين في رؤوس قاعدته . وهنا يمكن التوقع بأن الزوايا بين الروابط $N-H$ تساوى 90° أيضا .

تتفق هذه النتائج حول التوضع المتبادل للذرات في الجزيئات NH_3 و H_2O مع الواقع . فالقطبية العالية عند جزيئات الماء ($\mu = 1,84 D$) والنشادر ($\mu = 1,48 D$) وكذلك معطيات الدراسات البنوية تؤكد كلها على أن جزيء الماء H_2O ذو بنية زاوية وأن الجزيء NH_3 ميني على شكل هرم . الا أن الزوايا بين الروابط (الزوايا التكافئية) لا تساوى 90° . ففي جزيء الماء تعادل الزاوية HOH $104,3^\circ$ بينا تساوى الزاوية HNH في جزيء النشادر $107,8^\circ$.

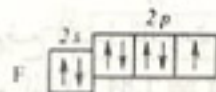
ولتعليل السبب في أن الزوايا التكافئية في الجزيئات H_2O و NH_3 لا تساوى 90° يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أن الحالة المستقرة للجزيء توافقها بنية هندسية معينة له وتوضع فراغى للغمامات الالكترونية في الطبقات الخارجية للذرات تكون فيها جهة الجزيء أصغر ما يمكن . وهذا يؤدي إلى أنه عند تشكل الجزيء تصبح أشكال الغمامات الالكترونية ووضوعها في الفراغ مختلفة عما كانت عليه في الذرات الحرة . ونتيجة لذلك يزداد التداخل بين الغمامات الالكترونية للتكافئية وبالتالي تتكون روابط إسهامية أكثر متانة . وتم دراسة هذا التغير في البنية الالكترونية للذرة في إطار طريقة الروابط الإسهامية اعتمادا على مفهوم تهجين (hybridization) المدارات في الذرة .

٤٣ - تهجين المدارات الالكترونية في الذرات . تنطلق طريقة تهجين المدارات من فرضية تنص على أنه عند تشكل الجزيء تتكون عوضا عن الغمامات الالكترونية s و p و d الأصلية غمامات الكترونية « مختلطة » أو هجينة مماثلة للأولى ولكنها تمتد (أو تحطط) باتجاه الذرات المحاورة الأمر الذي يؤدي إلى ازدياد التداخل مع الغمامات الالكترونية لهذه الذرات . ويتطلب حدوث مثل هذا التشويه (deformation) الذي يطرأ على الغمامات الالكترونية صرف كمية من الطاقة . بيد أن ازدياد التداخل بين الغمامات الالكترونية التكافئية يؤدي إلى نشوء رابطة كيميائية أكثر متانة وبالتالي يعطى ربعا إضافيا في الطاقة . فإذا كان هذا الربح في الطاقة كافيا للتعويض عن كمية الطاقة المصروفة على تشويه الغمامات الالكترونية الأصلية ، أدى التهجين المذكور ، في نهاية الأمر ، إلى انخفاض طاقة الجهد للجزيء المتكون وبالتالي زيادة ثباته .

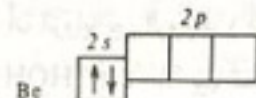
يساعد مفهوم توجيه الروابط الإسهامية على توضيح أماكن الذرات في الجزيئات المتعددة الذرات . وهكذا نرى عند تشكل جزيء الماء أن الغمامات الالكترونية للالكترونين $2p$ الفرديين في ذرة الأكسجين تتداخل مع الغمامات الالكترونية $1s$ لذرتي الهيدروجين . ويظهر هذا التداخل على الشكل ٣٦ . وبما أن الغمامات الالكترونية p ذات اتجاهات متعامدة فيما بينها لذا يأخذ جزيء الماء H_2O ، كما هو مبين على الشكل ٣٦ ، شكلا زاويا وعليه يمكن التوقع بأن الزاوية بين الروابط $O-H$ تساوى 90°)

يتكون الجزيء NH_3 من تفاعل ثلاثة الكترونات p تعود إلى ذرة النروجين مع الالكترونات s لثلاث ذرات من الهيدروجين (الشكل ٣٧) . وهو ذو بنية تشبه هرما

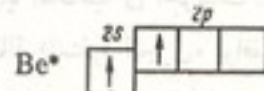
وسندرس ، كمثال على التهجين ، كيف يتشكل جزيء فلوريد البريليوم BeF_2 : تملك كل ذرة من الفلور تدخل في تركيب هذا الجزيء الكترونا فرديا واحدا يشترك في تكوين الرابطة الإسهامية



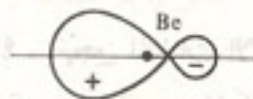
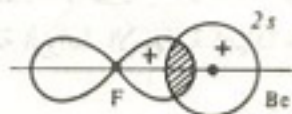
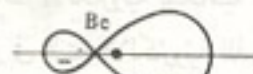
ولكن ذرة البريليوم لا تملك الكترونات فردية وهي في حالة مستقرة ($1s^2 2s^2$) :



فلكى تشترك ذرة البريليوم في تكوين الروابط الكيميائية يجب عليها أن تنتقل إلى حالة منبهجة ($1s^2 2s^1 2p^1$) :



وتملك ذرة Be^* المنبهجة الكترونين فرديين : توافق الغمامة الالكترونية للأول الحالة $2s$ وللثاني الحالة $2p$. وعند تداخل هاتين الغمامتين مع الغمامات الالكترونية p لذرتي الفلور تتكون الروابط الإسهامية (شكل ٣٨) .

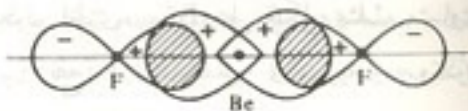
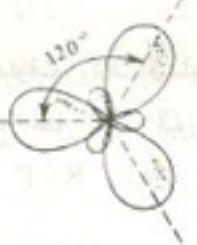


الشكل ٣٨ : تداخل الغمامات الالكترونية $2p$ لذرة الفلور مع الغمامات الالكترونية $2s$ و $2p$ لذرة البريليوم (كل رابطة على حدة) . تشير المنطقة المظلمة إلى مجال تداخل الغمامات الالكترونية .

الشكل ٣٩ : شكل وتوضع الغمامات الهجينة الالكترونية sp في ذرة البريليوم (كل مدار هجيني على حدة) .

ولكن ، كما ذكرنا آنفا ، فإنه عند صرف كمية ما من الطاقة قد يتشكل عوضا عن المدارين s و p الأصليين في ذرة البريليوم مداران هجينان (sp المدارات) متساويان . ويظهر الشكل ٣٩ شكل وتوضع هذين المدارين حيث نرى أن المدارات sp الهجينة مملوطة في اتجاهين متعاكسين .

يمثل الشكل ٤٠ تداخل الغمامات الالكترونية sp الهجينة في ذرة البريليوم مع الغمامات الالكترونية p في ذرة الفلور ، حيث نرى أن هذا التداخل يزداد بفضل الشكل



الشكل ٤١ . توضع الغمامات الهجينة الالكترونية sp^2 .

الشكل ٤٠ : مخطط تشكل الروابط الكيميائية في الجزيء BeF_2 . (لتبسيط الرسم لم نغفل كليا الغمامات الهجينة الالكترونية sp لذرة البريليوم) .

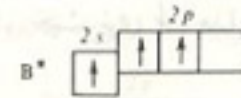
المطوط للمدارات الهجينة الأمر الذي يؤدي إلى تشكل روابط كيميائية أكثر متانة . وتكون الطاقة المنتشرة أثناء تشكل هذه الروابط أكبر من مجموع كميات الطاقة التي تصرف على إثارة ذرة البريليوم وتهجين مداراته . ولهذا فإن عملية تشكل الجزيء BeF_2 ملائمة من حيث الطاقة .

وتسمى الحالة المذكورة لتهجين مدار s واحد ومدار p واحد والمؤدية إلى تكوين مدارين sp بالتهجين sp . وكما يظهر على الشكل ٣٩ ، فإن المدارين sp مختلفان في الاتجاه مما يجعل بناء الجزيء خطيا . وبالفعل ، يكون الجزيء BeF_2 خطيا وتكون الرابطنان $\text{Be}-\text{F}$ فيه متساويتين من جميع النواحي .

وهناك حالات أخرى لتهجين المدارات ، إلا أن عدد المدارات الهجينة المتكونة يساوي دوما العدد الكلي للمدارات الأصلية المشتركة في عملية التهجين . فثلا نرى عند تهجين مدار s واحد ومدارين p (التهجين sp^2) أنه تتكون ثلاثة مدارات sp^2 متساوية . ففي هذه الحالة تتوضع الغمامات الالكترونية الهجينة في اتجاهات تقع في مستوى واحد وتبلغ الزاوية بين الواحدة والأخرى 120° (الشكل ٤١) . ومن الواضح أن هذا النوع من التهجين يعطي جزيئا مستويا مثلثي الشكل .

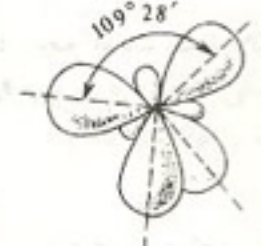
وكمثال على جزيء يتم فيه التهجين sp^2 نخص بالذكر جزيء فلوريد البورون BF_3 .

فهنا تتكون عوضا عن المدار s والمدارين p الأصليين في ذرة البورون المنهيجة

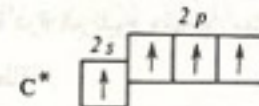


ثلاثة مدارات sp^2 متساوية. ولهذا يكون الجزيء BF_3 على شكل مثلث متساوي الأضلاع تحتل ذرة البورون مركزه بينما تقع ذرات الفلور في رؤوسه. وتكون الروابط $B-F$ الثلاثة في هذا الجزيء متساوية تماما.

وعندما يشترك في عملية التهجين مدار s واحد وثلاثة مدارات p (التهجين sp^3) تتكون نتيجة لذلك أربعة مدارات sp^3 هجينة ممحولة باتجاه رؤوس رباعي الوجوه أى تبلغ الزاوية بين كل مدار وآخر $109^\circ 28'$ (الشكل ٤٢) ويتحقق مثل هذا التهجين مثلا في ذرة الكربون المنهيجة وذلك عند تشكل جزيء الميثان CH_4 .

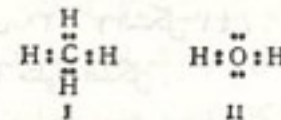


الشكل ٤٢. توزيع الغمامات الهجينة sp^3 .



ولهذا يأخذ جزيء الميثان شكل رباعي الوجوه وتكون جميع الروابط الأربعة $C-H$ في هذا الجزيء متساوية تماما.

نعود الآن إلى دراسة بنية جزيء الماء: تم عند تشكل هذا الجزيء عملية التهجين sp^3 لمدارات الأكسجين. ولهذا السبب بالذات تكون الزاوية التكافئية HOH في الجزيء H_2O (104.3°) قريبة من زاوية رباعي الوجوه (109.5°) وليست قريبة من الزاوية 90° . ويمكن فهم سبب الاختلاف البسيط لهذه الزاوية عن الزاوية 109.5° إذا أخذنا بعين الاعتبار عدم تساوى حالة الغمامات الإلكترونية المحيطة بذرة الأكسجين في جزيء الماء. وبالفعل، نجد في جزيء الميثان (1) أن جميع الإلكترونات الثمانية التى تشغل في ذرة الكربون المدارات sp^3 الهجينة تشترك في تكوين الروابط الاسهامية $C-H$.



وهذا يسبب توزعا متماثلا للغمامات الإلكترونية حول نواة ذرة الكربون. وفي غضون

ذلك نلاحظ في جزيء الماء (11) أن أربعة الكترونات فقط من بين الإلكترونات الثمانية التى تشغل المدارات sp^3 الهجينة في ذرة الأكسجين تشترك في تكوين الرابطين $O-H$ بينما يبقى الزوجان الإلكترونيان الآخرين دون اشتراك أى أنها ينتميان إلى ذرة الأكسجين فقط. وهذا يؤدي إلى حدوث عدم تماثل ما في توزيع الغمامات الإلكترونية المحيطة بذرة الأكسجين مما ينجم عنه انحراف الزاوية بين الرابطين $O-H$ عن القيمة 109.5° .

تحدث عند تشكل جزيء النشادر عملية التهجين sp^3 لمدارات الذرة المركزية (النتروجين). ولهذا السبب تكون الزاوية التكافئية HNH (107.8°) قريبة من زاوية رباعي الوجوه، ويعود الاختلاف البسيط هذه الزاوية عن الزاوية 109.5° كما في جزيء الماء، إلى عدم التماثل في توزيع الغمامات الإلكترونية حول نواة ذرة النتروجين: إذ تشترك ثلاثة أزواج من بين الأزواج الإلكترونية الأربعة في تكوين الروابط $N-H$ بينما يبقى زوج واحد دون اشتراك.

تدل الأشكال ٣٩ و ٤١ و ٤٢ على أن الغمامات الإلكترونية الهجينة متراحة بالنسبة إلى نواة الذرة. ولهذا، لا ينطبق مركز الشحنة الكهربائية للزوج الإلكتروني غير المشترك والموجود على المدار الهجين مع وضع نواة الذرة أى مع مركز الشحنة الموجبة الموجودة في الذرة. ويؤدي هذا الانزياح في شحنة الزوج الإلكتروني غير المشترك إلى ظهور عزم ثنائي قطب يلعب دورا في عزم ثنائي القطب الإجمالى للجزيء. ويتج من ذلك أن قطبية الجزيء لا تتعلق بقطبية كل رابطة ووضعها بالنسبة إلى الروابط الأخرى (راجع البند ٤٠) فحسب، بل وتتعلق بوجود الأزواج الإلكترونية غير المشاركة في المدارات الهجينة، وبالوضع الفراغى لهذه المدارات.

تستطيع المدارات d الاشتراك في تكوين الغمامات الإلكترونية الهجينة عند عناصر الدور الثالث والأدوار التى تليه. والمهم هنا بنوع خاص هو حالة التهجين sp^3d^2 حيث يشترك في تكوين المدارات الهجينة مدار s واحد وثلاثة مدارات p ومداران d . ففي هذه الحالة تتكون ستة مدارات هجينة متساوية تمتد باتجاه رؤوس ثماني الوجوه (مجسم ثماني octahedron). ولهذا تعود البنية الثمانية الوجوه للجزيء SF_6 والأيونين $[SiF_6]^{2-}$ و $[Fe(CN_6)]^{2-}$ وغيرها إلى عملية التهجين sp^3d^2 لمدارات الذرة المركزية.

٤٤ - الروابط المصدحة المراكز. لقد نوضح مع تطور طريقة الروابط التكافئية أن أى عطل من المضطبات التكافئية

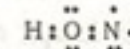
الممكنة لجزيء ما لا يتفق تماما في بعض الحالات مع خواص هذا الجزيء. التى تم التأكيد منها تجريبيا: فالخواص الحفيفية

للجزء. تأخذ مكانا وسطا بين تلك الخواص التي تستخلص من كل معطط على حدة. في هذه الحالات يمكن التعبير عن بنية الجزى بمجموعة من عدة معططات تكافئية. ولقد سميت هذه الطريقة في وصف الجزيئات بطريقة وضع المعططات التكافئية.

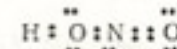
لندرس، مثلا، البنية الالكترونية لجزى حمض النيتريك وHNO₃ في هذا الجزى ترتبط ذرة الهيدروجين مع ذرة الأكسجين برابطة إسهامية:



وتشكل ذرة الأكسجين رابطة إسهامية مع ذرة النروجين وذلك على حساب الالكترون المفرد المتبقى لديها:



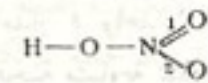
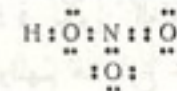
ويشارك الكترونا ذرة النروجين الفردان، بدورها، في تكوين رابطتين إسهاميتين مع ذرة الأكسجين الثانية:



وترى في الصيغة السابقة أن ذرة النروجين يثبت معططة بزوج الكتروني غير مشترك. وعليه يستطيع النروجين أن يلعب دور المانح لهذا الزوج الالكتروني وتكون رابطة إسهامية أخرى حسب الطريقة المائعة الثقيلة للالكترونات. وفي الجزى HNO₃ تلعب ذرة الأكسجين الثالثة دور المتقبل للزوج الالكتروني العائد لذرة النروجين. فهي تنتقل إلى حالة منيعة تحصل فيها على مدار 2p شاغر.

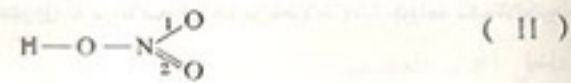


وبهذه الطريقة نحصل على المعطط التكافئي التالي لجزى حمض النيتريك



في هذه الحالة لا تحدث إثارة الذرة عن طريق فصل الزوج الالكتروني إلى كترونين فرديين، كما جرى في الحالات السابقة (راجع البند 41) وإنما عن طريق انتقال الالكترون الفردى إلى مدار يحوى الكترونا فرديا آخر. ويتطلب هذا الانتقال كمية من الطاقة. ونذكر هنا بأن قاعدة هوند (راجع البند 32) لا تنطبق حدوث حالات منيعة كهذه، وإنما تشير إلى أن ثبات هذه الحالات أقل من ثبات الحالة الأساسية (المستقرة) للذرة.

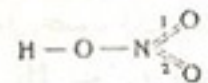
يظهر على المعطط الأخير (الذى رقت فيه رابطتا النروجين مع الأكسجين) أن الرابطتين، و2 في الجزى HNO₃ غير متساويتين: فالرابطة 1 ثابته والرابطة بسيطة. والحقيقة أنها متساويتان في جميع الوجوه (كطاقة الرابطة والمسافات بين النوى N-O... الخ). وهذا يعنى أن المعطط التكافئي التالي يعبر عن بنية الجزى HNO₃ أيضا:



لا يعبر كل من المعططين التكافئيين (I) و (II) تماما عن بناء وخواص جزى حمض النيتريك: فالبنية الحقيقية لهذا الجزى هي بنية وسطية بين المعططين (I) و (II) تنتج من جمع هذين المعططين.

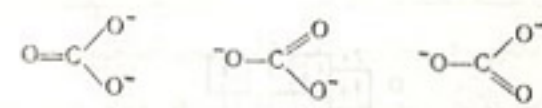
إن ما ذكر أعلاه لا يعنى أن حمض النيتريك يمكن أن يوجد حقا في شكلين مختلفين (I) و (II): ذلك أن كتابة الجزى HNO₃ بواسطة جمع المعططات التكافئية يعنى فقط أن كل معطط من المعططين المذكورين لا يوافق لوحده البنية الالكترونية الحقيقية للجزى.

بعض المعطط التالى صورة أدق لتوزيع الالكترونات في جزى حمض النيتريك:

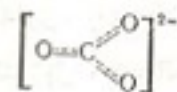


يعنى الخطان المنقطعان هنا أن أحد الزوجين الالكترونيين المشتركين لا يتسمى كليا إلى الرابطة (المعطط 1) ولا إلى الرابطة 2 (المعطط II) وإنما يتوزع بنسبة متساوية بين هاتين الرابطتين. وبعبارة أخرى فإن هذا الزوج الالكتروني لا يتسمى إلى ذرتين فقط، بل يتسمى إلى ثلاث ذرات هي ذرة النروجين وذرتا الأكسجين، كما أن الرابطة المتكونة منه ليست ثابته المركز بل ثلاثية المركز.

يمكن تمثيل البنية الالكترونية للأيون CO₃²⁻ بالمعططات التكافئية التالية:



بدل كل معطط من هذه المعططات على أن الروابط بين الكربون والأكسجين ليست متساوية. ولكن هذا لا يتفق مع الواقع: فالروابط C-O الثلاث والأيون CO₃²⁻ متساوية. ويمكن الحصول على البنية الحقيقية لهذا الأيون عن طريق جمع المعططات الثلاثة في معطط واحد كالتالى:



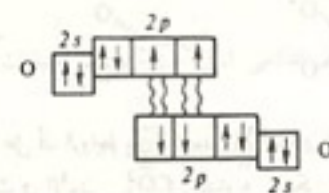
وهنا، كما في السابق، تبدل الخطوط المنقطعة على أن أحد الأزواج الالكترونية المشتركة يتوزع بنسبة متساوية بين الروابط الثلاث C-O. كما يتسمى هذا الزوج الالكتروني إلى الذرات الأربع الداخلة في تركيب الأيون CO₃²⁻. وتكون الرابطة الإسهامية التي يشكلها رباعية المركز.

وكمثال على الجزيئات ذات الروابط المتعددة المراكز نذكر أيضا جزيء البترين وجزيء البورويتان (ثنائي البوران boronane) .

وكما أشرنا في البند ٣٩ ، فإن أحد مبادئ طريقة الروابط التكافئية ينص على أن جميع الروابط الكيميائية هي روابط ثنائية المركز . بيد أن الأمثلة المدروسة أعلاه تشير إلى أنه من الأصح في عدد من الحالات اعتبار الروابط ثنائية الإلكترون روابط متعددة المراكز .

٤٥ - طريقة المدارات الجزيئية . أشرنا في البنود السابقة إلى أن طريقة الروابط التكافئية تفسر قدرة الذرات على تكوين عدد معين من الروابط الإسهامية وتوضح توجيه هذه الروابط كما تعطى وصفا مقبولا لبنية وخواص عدد كبير من الجزيئات . ولكن هذه الطريقة لا تستطيع في عدد من الحالات تفسير طبيعة الروابط الكيميائية المتكونة أو ربما أعطت نتائج خاطئة عن خواص الجزيئات .

وهكذا ، تنص طريقة الروابط التكافئية على أن جميع الروابط الإسهامية تتكون من زوج مشترك من الإلكترونات . وفي غضون ذلك ثبت في نهاية القرن الماضي وجود أيون جزيئي ثابت نوعا ما للهيدروجين H_2^+ تبلغ طاقة قطع الرابطة فيه ٢٥٦ كيلوجول/مول . ولكن لا وجود هنا لأي زوج الكتروني نظرا لأن تركيب الأيون H_2^+ يتضمن إلكترونا واحدا فقط . إذن فطريقة الروابط التكافئية لا تقدم تعليلا مقبولا . لوجود الأيون H_2^+ . والأكثر من ذلك أن طريقة الروابط التكافئية تعلق تشكل جزيء الأكسجين O_2 بأنه نتيجة ظهور زوجين الكترونيين مشتركين :



وبناء على هذا التعليل ، لا يحوى الجزيء O_2 إلكترونات غير متزاوجة (فردية) . بيد أن الخواص المغناطيسية للأكسجين تشير إلى وجود الكترونيين فرديين في الجزيء O_2 . يخلق كل إلكترون مجالا مغناطيسيا خاصا به وذلك بفضل وجود لف ذاتي عنده . ويتعين اتجاه هذا المجال باتجاه اللف الذاتي ، لذا فإن المجالين المغناطيسيين الناشئين عن الكترونيين متزاوجين يغنيان بعضها بعضا . وهذا يعني أن الجزيئات التي تدخل في تركيبها

الالكترونات متزاوجة فقط لا تخلق مجالا مغناطيسيا خاصا بها . وتعتبر المواد المؤلفة من جزيئات كهذه مواد ديامغناطيسية (diamagnetic) أى أنها تطرد من المجال المغناطيسي . وعلى العكس من ذلك ، فإن المواد التي تحوى جزيئاتها الكترونات غير متزاوجة تخلق حول نفسها مجالا مغناطيسيا وتعتبر مواد بارامغناطيسية (paramagnetic) . وهذه المواد تنجذب داخل المجال المغناطيسي .

والأكسجين مادة بارامغناطيسية الأمر الذي يؤكد وجود الكترونات غير متزاوجة في جزيئه .

ومن الصعب ، اعتمادا على طريقة الروابط التكافئية ، تفسير الحادثة التالية وهي أن فصل الإلكترونات من بعض الجزيئات يؤدي إلى تفتت الرابطة الكيميائية . فمثلا تساوى طاقة قطع الرابطة في الجزيء F_2 ١٥٥ كيلوجول/مول وفي الأيون الجزيئي F_2^+ ٣٢٠ كيلوجول/مول كما تساوى هذه الطاقة عند الجزيء O_2 والأيون الجزيئي O_2^+ بالترتيب ٤٩٤ و٦٤٢ كيلوجول/مول .

فهذه الحقائق والكثير غيرها نجد تعليلا مقبولا لها اعتمادا على طريقة المدارات الجزيئية ، (الطريقة MO) .

نعلم الآن بأن ميكانيكا الكم تصف حالة الإلكترونات في الذرة بأنها مجموعة من المدارات الالكترونية الذرية (الغمامات الالكترونية الذرية) ، وكل مدار من هذه المدارات يتصف بجملة معينة من الأعداد الكمية الذرية . وتنطلق طريقة المدارات الجزيئية من أن حالة الإلكترون في الجزيء يمكن أن توصف كمجموعة من المدارات الالكترونية الجزيئية (الغمامات الالكترونية الجزيئية) علما بأن كل مدار جزيئي (MO) يوافق جملة معينة من الأعداد الكمية الجزيئية . ويسرى مبدأ باولي (الصفحة ٨٦) على الجزيء ، كما يسرى على أية جملة أخرى متعددة الإلكترونات . وعليه ، لا يمكن أن يوجد في المدار الجزيئي أكثر من الكترونيين يجب أن يختلفا في اتجاه لفها الذاتي .

وقد تتركز الغمامة الالكترونية الجزيئية بالقرب من إحدى النوى الذرية الداخلة في تركيب الجزيء : فمثل هذا الإلكترون يسمى عمليا إلى إحدى الذرات ولا يشترك في تكوين الروابط الكيميائية . وفي حالات أخرى يقع القسم الأعظم من الغمامة الالكترونية في منطقة قريبة من النواتين الذريتين : وهذا يوافق عندئذ تكوين رابطة كيميائية ثنائية

المركز. إلا أن الغامة الالكترونية تنتمي في أعم الحالات إلى عدة نوى ذرية وتشارك في تكوين رابطة كيميائية متعددة المراكز. إذن فالرابطة الثنائية المركز هي من وجهة نظر طريقة المدارات الجزيئية حالة خاصة للرابطة الكيميائية المتعددة المراكز.

والمهمة الأساسية في طريقة المدارات الجزيئية هي إيجاد الدوال الموجية التي تصف حالة الالكترونات على المدارات الجزيئية. وفي النوع الأكثر انتشارا لهذه الطريقة والذي سمي اختصارا « بطريقة MO ، LCAO » (المدارات الجزيئية : المجموعة الخطية للمدارات الذرية) تحل هذه المهمة على النحو التالي : لنفرض أن المدارات الالكترونية للذرات المتفاعلة تتصف بالدوال الموجية $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ الخ. عندئذ يفترض أن الدالة الموجية ψ الموافقة للمدار الجزيئي يمكن أن تمثل بالمجموع التالي :

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots$$

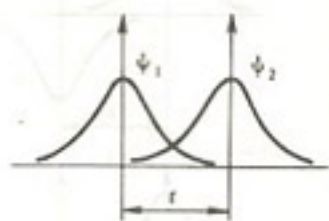
حيث C_1, C_2, C_3 معاملات عددية ما.

ولتوضيح المعنى الفيزيائي لهذا المنطلق نذكر أن الدالة الموجية ψ توافق سعة العملية الموجية التي تصف حالة الالكترون (راجع البند ٢٦). ومن المعروف أن الأمواج الصوتية أو الكهربائية المغنطيسية مثلاً تتجمع ساعتها عندما تتفاعل فيما بينها. وكما نرى فإن سعة «الموجة الالكترونية» الجزيئية (أي الدالة الموجية الجزيئية) تتكون، هي الأخرى، بتجمع سعرات «الأمواج الالكترونية» الذرية (أي بتجمع الدوال الموجية الذرية). ولكن الدالة الموجية لكل الكترون تتغير عندئذ تحت تأثير الكترونات الذرات المجاورة ومجالات القوى العائدة للنوى وتصبح مختلفة عن الدالة الموجية الأصلية لهذا الالكترون وهو في ذرة معزولة. وفي طريقة MO ، LCAO. تؤخذ هذه التغيرات بعين الاعتبار عن طريق إدخال المعاملات C_1 و C_2 و C_3 ... الخ لذا فإنه عند استخراج الدالة الموجية الجزيئية لا تجمع السعات الأصلية وإنما تجمع السعات المتغيرة $C_1\psi_1$ و $C_2\psi_2$... الخ.

ولنوضح الآن شكل الدالة الموجية الجزيئية ψ التي تتكون نتيجة تفاعل الدالتين الموجيتين (ψ_1 و ψ_2) للمدارين 1s في ذرتين متساويتين. ولهذا الغرض نحسب المجموع $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$. وبما أن الذرتين المتساويتين متساويتان هنا، لذا يكون المعاملات C_1 و C_2 متساويين بالقيمة ($C_1 = C_2 = C$)، وتقتصر المهمة عندئذ

على تعيين المجموع $C(\psi_1 + \psi_2)$. وطالما أن المعامل الثابت C لا يؤثر على شكل الدالة الموجية الجزيئية المطلوبة وإنما يغير قيمتها المطلقة فقط، لذا سنكتفي بحساب المجموع ($\psi_1 + \psi_2$)

ولتحقيق ذلك، نضع نواتي الذرتين المتفاعلتين بحيث تكون المسافة بينهما هنا (r) كالمسافة التي تفصلها في الجزيء. ونرسم الدالتين الموجيتين للمدارين 1s في هاتين الذرتين



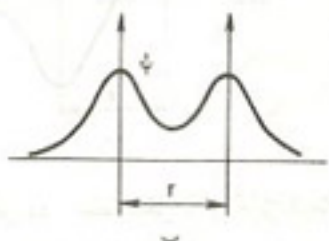
(الشكل ٤٣، أ) حيث يكون شكل كل

دالة منها كالشكل المبين على الشكل ٩،

أ. ولإيجاد الدالة الموجية الجزيئية ψ

نجمع القيمتين ψ_1 و ψ_2 فنحصل

بالنتيجة على المنحنى المبين على الشكل



٤٣، ب. حيث يظهر فيه أن قيم الدالة

الموجية الجزيئية ψ في المنطقة الواقعة

بين النواتين أكبر من قيم الدوال الموجية

الذرية الأصلية. أما مربع الدالة الموجية،

فيعبر عن احتمال وجود الالكترون في

المنطقة المناسبة من الفراغ أي يعبر عن

كثافة الغامة الالكترونية (راجع البند

الشكل ٤٣. يحفظ شكل المدار الجزيئي الرابط من المدارات 1s الذرية.

٢٦) إذن، فازدياد قيمة ψ بالمقارنة مع قيمتي ψ_1 و ψ_2 تعني أنه عند تشكل المدار الجزيئي تزداد كثافة الغامة الالكترونية في المجال الواقع بين النواتين. ونتيجة لذلك تظهر قوى تجذب النواتين المشحونتين بشحنة موجبة نحو هذا المجال، أي تتكون الرابطة الكيميائية. ولهذا يسمى المدار الجزيئي من النوع المذكور أعلاه بالمدار الجزيئي الرابط

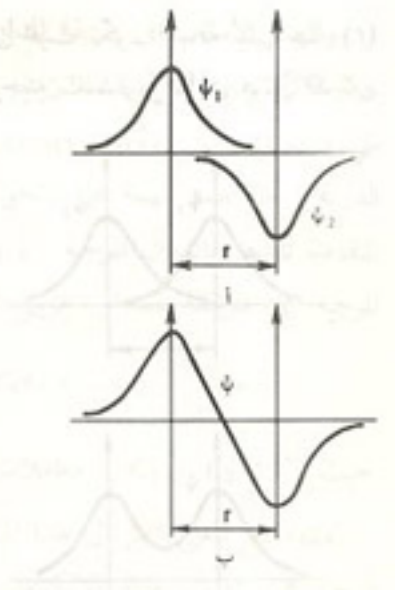
في هذه الحالة يقع مجال الكثافة الالكترونية المرتفعة بالقرب من محور الرابطة، لذا يسمى المدار الجزيئي المتكون إلى النوع σ . وبموجب ذلك يرمز إلى المدار الجزيئي الرابط المتكون نتيجة تفاعل مدارين 1s ذريين بالرمز σ_{1s} .

وتسمى الالكترونات الموجودة على المدار الجزيئي الرابط بالالكترونات الرابطة.

لقد أشرنا على الصفحة ٨٨ أن الدالة الموجية للمدار 1s ذات إشارة ثابتة. ويكون

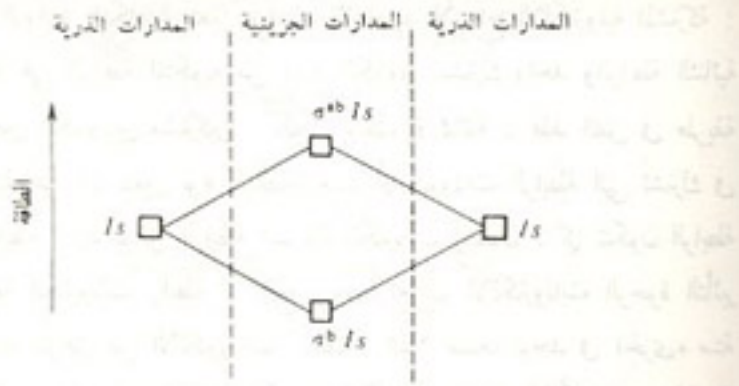
اختيار هذه الإشارة بالنسبة إلى ذرة مستقلة تلقائياً : إذ اعتبرناها حتى الآن موجبة . ولكن قد يظهر عند تفاعل ذرتين ما أن تكون إشارتا الدالتين الموجبتين لمداريهما $1s$ مختلفتين . وهذا يعني أنه إلى جانب الحالة الممثلة على الشكل ٤٣ . أ ، حيث تكون إشارتا الدالتين الموجبتين متساويتين ، يحتمل حدوث حالة أخرى تكون فيها إشارتا الدالتين الموجبتين للمدارين $1s$ المتفاعلين مختلفتين . وهذه الحالة ممثلة على الشكل ٤٤ ، أ ، حيث تظهر الدالة الموجية للمدار $1s$ موجبة في إحدى الذرتين وسالبة في الذرة الأخرى . ونحصل بجمع هاتين الدالتين على المنحنى الممثل على الشكل ٤٤ ، ب . ويتصف المدار الجزيئي المتكون من جراء تفاعل كهذا بأن القيمة المطلقة للدالة الموجية في المجال الواقع بين نواتي الذرتين أقل منها في الذرات الأصلية : حتى إنه تظهر على محور الرابطة نقطة تكون فيها قيمة الدالة الموجية ، وبالتالي مربع هذه القيمة ، مساوية الصفر . وهذا يعني أن كثافة الغامة الالكترونية في المجال الكائن بين الذرتين تنخفض في هذه الحالة : ونتيجة لذلك يصبح جذب كل نواة ذرية في اتجاه المجال الواقع بين النواتين أضعف منه في الاتجاه المعاكس أى تنشأ عندئذ قوى تؤدي إلى تدافع النواتين . وهنا لن تكون الرابطة الكيميائية ويسمى المدار الجزيئي المتكون في هذه الحالة بالمدار الجزيئي الرخو ($\sigma^{ab}1s$) . ويطلق على الالكترونات الموجودة عليه اسم الاولكترونات الرخوة .

الشكل ٤٤ . مخطط شكل المدار الجزيئي الرخو من المدارات $1s$ الذرية .

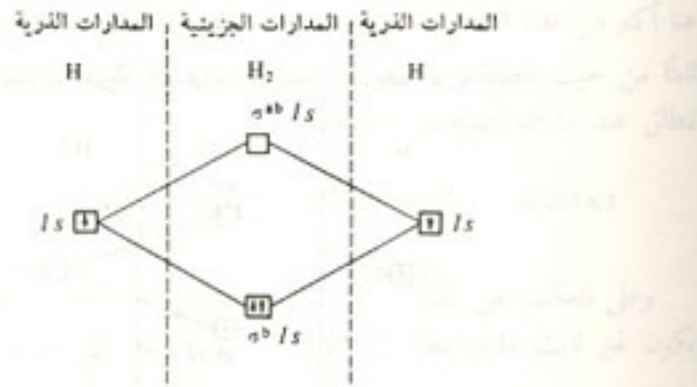


إن انتقال الالكترونات من المدارات $1s$ إلى المدار الجزيئي الرابطة يؤدي إلى نشوء الرابطة الكيميائية ، ويرافق هذا الانتقال انطلاق كمية من الطاقة . وبالعكس ، يتطلب انتقال الالكترونات من المدارات $1s$ الذرية إلى المدار الجزيئي الرخو صرف كمية من الطاقة . إذن ، فطاقة الالكترونات على المدارات ($\sigma^{ab}1s$) (σ^{b} في الشكل) أقل منها على المدارات $1s$ الذرية ، وهي أعلى في المدارات $\sigma^{ab}1s$ منها في المدارات $1s$

الذرية أيضاً . وتظهر العلاقة المذكورة بين الطاقات على الشكل ٤٥ حيث يمثل فيه المداران $1s$ الأصليان لذرتي الهيدروجين والمداران الجزيئيان $\sigma^{ab}1s$. ويمكن القول تقريباً بأنه تنطلق عند انتقال الالكترون $1s$ إلى المدار الجزيئي الرابطة كمية من الطاقة تعادل الكمية اللازمة لنقله إلى المدار الجزيئي الرخو .

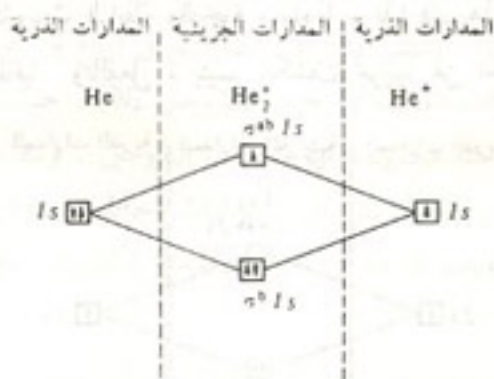
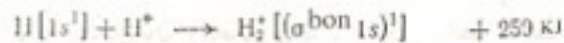


الشكل ٤٥ . مخطط الطاق لتشكيل المدار الجزيئي أسماء تفاعل المدارات $1s$ لذرتين متساويتين .



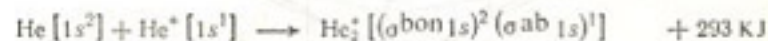
الشكل ٤٦ . مخطط الطاق لتشكيل جزيء الهيدروجين .

نحن نعلم أنه في الحالة الأكثر ثباتاً (الحالة غير المنهيجة) للذرة تشغل الالكترونات المدارات الذرية التي تتمتع بأقل طاقة ممكنة . وكذلك تماماً ، تتحقق الحالة الأكثر ثباتاً للجزيء عندما تشغل الالكترونات المدارات الجزيئية الموافقة للطاقة الصغرى . ولهذا ، فإنه عند تشكيل جزيء هيدروجين ينتقل الالكترونان من المدارين $1s$ الذريين إلى المدار الجزيئي الرابطة ($\sigma^{ab}1s$) (شكل ٤٦) . ووفقاً لمبدأ باولي يجب أن تتمتع الالكترونات



الشكل ٤٨ . المخطط الطاقى لتشكيل الأيون الجزيئي للهليوم He_2^+

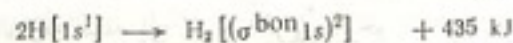
توجد في الأيون الجزيئي He_2^+ (الشكل ٤٨) ثلاثة إلكترونات . وبإمكان المدار الجزيئي الرابط $\sigma_{\text{bon}} 1s$ أن يستوعب ، حسب مبدأ باولي ، إلكترونين منها فقط بينما يشغل الإلكترون الثالث المدار الرخو $\sigma_{\text{ab}} 1s$. وعليه يكون عدد الإلكترونات الرابطة هنا أكبر من عدد الإلكترونات الرخوة بالإلكترون واحد . إذن يجب أن يكون الأيون He_2^+ ثابتاً من حيث الطاقة . وبالفعل ، فقد تأكد تجريبياً وجود الأيون He_2^+ . وثبت أنه تنطلق عند تشكله كمية من الطاقة :



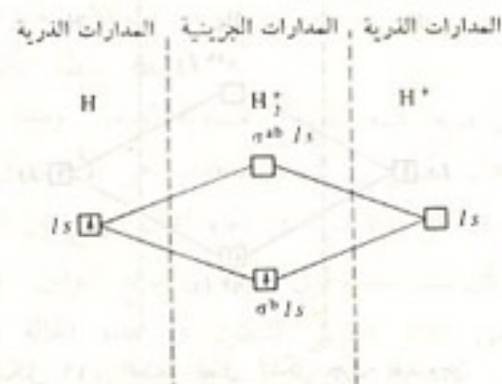
وعلى العكس من ذلك ، فإن الجزيء الفرضي (hypothetical) He_2 يجب أن يكون غير ثابت طاقياً نظراً لأن الإلكترونات الأربعة التي يجب أن تشغل المدارات الجزيئية تتوزع بالتساوي بين المدارين الجزيئيين الرابط والرغو (الإلكترونات على المدار الرابط والإلكترونات على المدار الرغو) . إذن ، لن يرافق تشكل الجزيء He_2 انطلاق كمية من الطاقة . وبالفعل ، لم نكتشف الجزيئات He_2 تجريبياً .

تتكون المدارات الجزيئية في جزيئات عناصر الدور الثاني من جراء التفاعل المتبادل بين المدارات 2s والمدارات 2p الذرية . ونادراً ما تشترك هنا الإلكترونات 1s الداخلية في تكوين الرابطة الكيميائية . وهكذا يمثل الشكل ٤٩ المخطط الطاقى لتشكيل الجزيء

الواقعة على مدار جزيئي واحد بلقوف ذاتية متعاكسة في الاتجاه . وإذا استخدمنا الرموز التي تشير إلى وضع الإلكترونات على المدارات الذرية والجزيئية أمكن تمثيل تشكل جزيء الهيدروجين بالمخطط التالي :



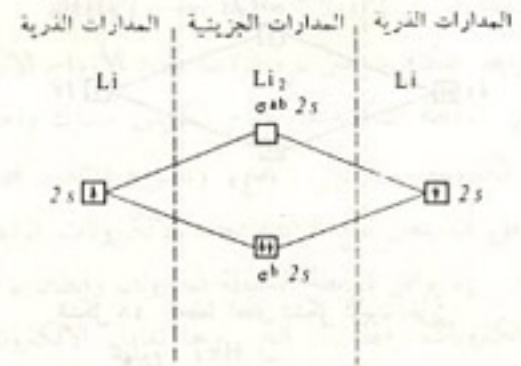
وفي طريقة الروابط التكافئية يتعين نوع الرابطة بعدد الأزواج الإلكترونية المشتركة : فالرابطة البسيطة هي الرابطة المتكونة من زوج إلكترون مشترك واحد والرابطة الثنائية تتكون من زوجين إلكترونين مشتركين .. الخ . وبصورة مماثلة ، فقد اتفق في طريقة المدارات الجزيئية على أن يتعين نوع الرابطة بعدد الإلكترونات الرابطة التي تشترك في تكوين هذه الرابطة : إذ يوافق الرابطة البسيطة إلكترونان رابطان ، كما تتكون الرابطة الثنائية من أربعة إلكترونات رابطة ... الخ . وهنا تعادل الإلكترونات الرخوة التأثير الناتج عن العدد الموافق من الإلكترونات الرابطة . فمثلاً عندما توجد في الجزيء ستة إلكترونات رابطة وإلكترونان رغوون يكون الفرق بين عدد الإلكترونات الرابطة والإلكترونات الرخوة مساوياً ٤ وهذا يوافق تشكل الرابطة الثنائية . إذن فالرابطة الكيميائية المتكونة من إلكترونين رابطتين في جزيء الهيدروجين يجب اعتبارها من وجهة نظر طريقة المدارات الجزيئية رابطة بسيطة .



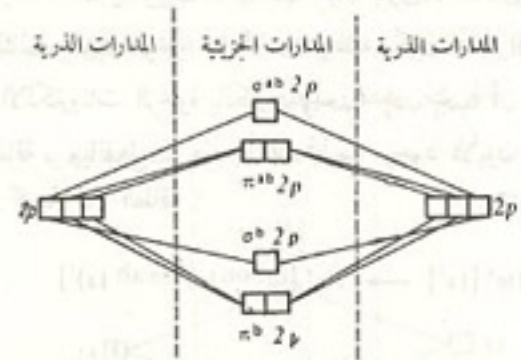
الشكل ٤٧ . المخطط الطاقى لتشكيل الأيون الجزيئي للهيدروجين H_2^+

والآن تصبح إمكانية وجود الأيون الجزيئي الثابت H_2^+ أمراً مفهوماً . فعند تشكل هذا الأيون ينتقل الإلكترون الوحيد من المدار الذري 1s إلى المدار الرابط $\sigma_{\text{bon}} 1s$ حيث يرافق ذلك انطلاق كمية من الطاقة (الشكل ٤٧) ويمكن تمثيل هذه العملية بالمخطط التالي :

Li₂ . فهنا يوجد الكترولونان رابطان يوافقان تشكل رابطة بسيطة . وفي الجزىء Be₂ يكون عدد الالكترولونات الرابطة والرخوة متساويًا ، لذا فإن هذا الجزىء ، كالجزىء He₂ غير ثابت طاقيًا . وبالفعل لم يتيسر الكشف تجريبيا عن الجزىء Be₂



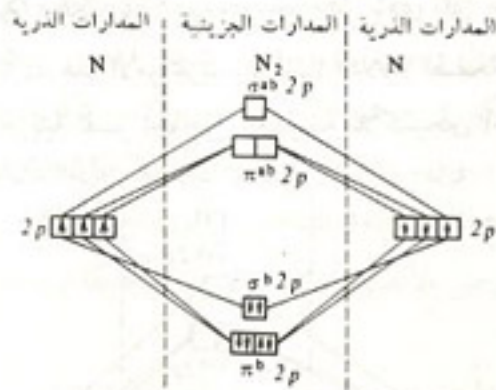
الشكل ٤٩ . المخطط الطاقى لشكل جزىء الليثيوم Li₂



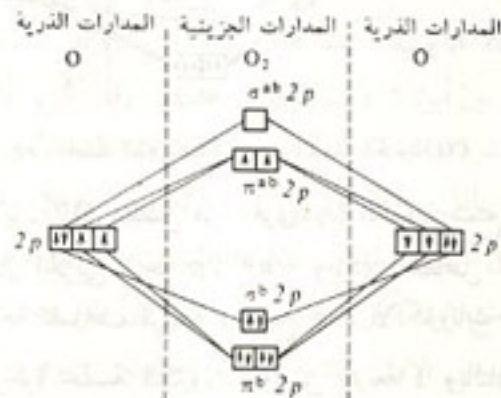
الشكل ٥٠ . المخطط الطاقى لشكل المدارات الجزيئية أثناء تفاعل المدارات 2p لذرتين متساويتين .

يمثل الشكل ٥٠ مخطط تشكل المدارات الجزيئية أثناء تفاعل المدارات 2p الذرية وكما هو واضح على هذا الشكل فإنه تتكون من المدارات 2p الستة الأصلية ستة مدارات جزيئية : ثلاثة منها رابطة والأخرى رخرة . عندئذ يسمى مدار رابط واحد (σ^{bond} 2p) ومدار رخوا واحد (σ^{antibond} 2p) إلى النوع σ نظراً لأنها تشكل من تفاعل المدارات 2p الذرية المتوجهة على طول محور الرابطة . وهناك مداران رابطان

(π^{bond} 2p) وآخرون رخواون (π^{antibond} 2p) تشكل من تفاعل المدارات 2p المتوجهة عمودياً على محور الرابطة . وتنتمى مثل هذه المدارات إلى النوع π . ويظهر على الشكل ٥١ مخطط ملء المدارات الجزيئية فى جزىء النتروجين N₂ . حيث ينبغي أن تتوضع على المدارات الجزيئية ستة الكترولونات 2p من ذرتى النتروجين ، وتغلب هذه الالكترولونات ثلاثة مدارات جزيئية رابطة بينما تبقى جميع المدارات الجزيئية الرخرة شاغرة . ويساوى العدد الإجمالى للالكترولونات الرابطة فى الجزىء N₂ ستة الكترولونات توافق تشكل رابطة ثلاثية .



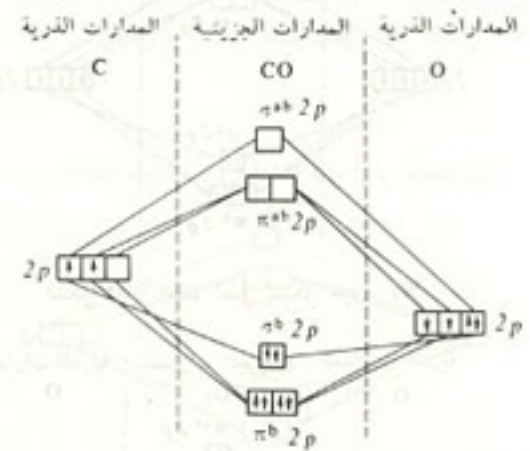
الشكل ٥١ . المخطط الطاقى لشكل جزىء N₂



الشكل ٥٢ . المخطط الطاقى لشكل جزىء الأكسجين O₂

فى جزىء الأكسجين O₂ (الشكل ٥٢) تشترك أربعة الكترولونات 2p من كل ذرة فى تكوين الروابط الكيميائية وهذا يعنى أنه يجب أن تنتقل إلى المدارات الجزيئية ثمانية

الالكترونات تشغل ستة إلكترونات منها ثلاثة مدارات جزيئية رابطة بينما يتوضع الالكترونان الباقيان على المدارين الجزيئيين الرخوين $\pi^{ab}2p$ ، وهنا يفوق عدد الالكترونات الرابطة عدد الالكترونات الرخوة بأربعة إلكترونات أى أن الرابطة المتكونة هنا رابطة ثنائية . ويكون المداران $\pi^{ab}2p$ متساويين طاقياً ، كما يجب أن تتوضع الالكترونات هنا وفقاً لقاعدة هوند (الصفحة ٩٠) التى تسرى على الجزيئات أيضاً . ولهذا يستوعب كل من المدارين $\pi^{ab}2p$ إلكترونًا واحدًا بحيث أن اللغين الذاتيين لهذين الالكترونين متساويان فى الاتجاه . ويتبع من المخطط المعروض على الشكل ٥٢ أنه يوجد فى الجزيء O_2 إلكترونان غير متزاوجين مما يؤدي إلى جعل هذا الجزيء بارامغناطيسياً . ولقد تأكد هذا الأمر تجريبياً كما أشرنا أعلاه (الصفحة ١٤٢) . إذن ، فالطريقة المدارات الجزيئية تفسر الخواص المغناطيسية للأكسجين الجزيئى .



الشكل ٥٣ . المخطط الطاقى لشكل جزيء أكسيد الكربون CO .

عندما يتشكل الأيون O_2^+ يفصل من الجزيء O_2 إلكترون يتسع بطاقة عظمى ، أى أنه يقع على المدار الجزيئى الرخو $\pi^{ab}2p$. ويؤدي انخفاض عدد الالكترونات الرخوة إلى زيادة درجة تضاعف الرابطة (يصبح عدد الالكترونات الرابطة أكبر من عدد الالكترونات الرخوة بخمسة إلكترونات وليس بأربعة ، وبالتالي ، إلى تشكيل جزيء أشد متانة . ولهذا السبب بالذات تكون طاقة تفكك الأيون الجزيئى O_2^+ أعلى من طاقة تفكك الجزيء O_2 (راجع الصفحة ١٦٤) .

وبصورة مماثلة تعالج من وجهة نظر طريقة المدارات الجزيئية مسألة تشكل الجزيئات المولفة من ذرات مختلفة . فمثلاً يظهر على الشكل ٥٣ المخطط الطاقى لشكل جزيء

أكسيد الكربون CO . وهنا تنتقل إلى المدارات الجزيئية أربعة إلكترونات $2p$ من ذرة الأكسجين والإلكترونات $2p$ من ذرة الكربون . وتكون طاقة الالكترونات $2p$ عند الذرتين المتحدتين غير متساوية : إذ أن شحنة نواة ذرة الأكسجين أعلى من شحنة نواة ذرة الكربون ، ولهذا يكون جذب النواة للالكترونات $2p$ فى ذرة الأكسجين أشد منه عند ذرة الكربون . وعليه يوافق وضع المدارات $2p$ لذرة الأكسجين على الشكل ٥٣ طاقة أقل من الطاقة الموافقة لوضع المدارات $2p$ لذرة الكربون . وكما يدل المخطط فإن الالكترونات الستة المشتركة فى تكوين الرابطة تتوزع على ثلاثة مدارات جزيئية رابطة . إن وجود ستة إلكترونات رابطة فى الجزيء CO وانعدام الالكترونات الرخوة فيه يوافق ، كما هو الحال فى جزيء النروجين (الشكل ٥١) ، تشكل رابطة ثلاثية . وهذا ما يفسر التشابه الكبير فى خواص النروجين الحر وأكسيد الكربون كتفاريهما مثلاً فى طاقة تفكك الجزيئات (تساوى هذه الطاقة فى الجزيء N_2 ٩٤٥ كيلوجول/مول وفى الجزيء CO ١٠٧٦ كيلوجول/مول) وفى المسافات بين نوى الجزيئات (٠,١١٣ و ٠,١١٠ نانومتر بالترتيب) وفى درجتي الانصهار (٦٣ و ٦٨ درجة مطلقاً) والغليان (٧٧ و ٨٢ درجة مطلقاً) .

وأخيراً نذكر الأمثلة المدروسة أعلاه على أن طريقة المدارات الجزيئية تفسر بنجاح بناء وخواص الجزيئات التى تتعذر دراستها بالاعتماد على طريقة الروابط التكافئية .

٤٦ - الرابطة الأيونية . ينشأ هذا النوع من الروابط نتيجة التجاذب الكهربائى الاستثنائى المتبادل بين أيونات ذات شحنات مختلفة . وقد تكون الأيونات المعبئة بسيطة ، أى تتألف من ذرة واحدة (كالكاتيونات Na^+ و K^+ والأيونات F^- و Cl^- مثلاً) أو معقدة ، أى تتألف من ذرتين أو أكثر (كالكاتيون NH_4^+ والأيونات OH^- و NO_3^- و SO_4^{2-}) . وفى أبسط الحالات تتكون الأيونات البسيطة ذات الشحنة الموجبة من ذرات عناصر تتمتع بمجهود تأين منخفض . وتنسب إلى مثل هذه العناصر فلزات الفصائل الفرعية من الفصيلتين الأولى والثانية (راجع الجدولين ٤ و ٥) . أما الأيونات البسيطة ذات الشحنة السالبة ، فتتكون عادة من ذرات اللافلزات الكلاسيكية التى تتمتع بألفة الكترونية عالية . ولهذا تنسب هاليدات الفلزات القلوية مثل $NaCl$ و CsF وغيرها إلى المركبات الحاوية على رابطة أيونية .

تختلف الرابطة الأيونية عن الرابطة الإسهامية فى أنها لا تتمتع بتوجيه معين فى

الفراغ . ويعزى هذا الأمر إلى أن المجال الكهربائي للأيون ذو تماثل كروي أى أنه يتخامد بصورة متأللة فى جميع الاتجاهات . ولهذا فإن التأثير المتبادل بين الأيونات يتم على نحو واحد بغض النظر عن الاتجاه . وكما أشرنا أعلاه (راجع الشكل ٢٩) فإن الجملة المؤلفة من شحنتين متساويتين فى القيمة المطلقة ومختلفتين فى الإشارة تخلق حول نفسها مجالاً كهربائياً . وهذا يعنى أنه عندما يقترّب أيونان مختلفان من بعضها فإن قدرة كل منهما على التفاعل كهربائياً وإستائياً مع الأيونات الأخرى تبقى سارية المفعول . وهنا يظهر اختلاف آخر بين الروابط الإسهامية والأيونية : فالرابطة الأيونية لا تتصف بالتشعب . وعليه يمكن أن ينضم إلى الأيون المعنى عدد مختلف من أيونات ذات إشارة معاكسة . ويتعين هذا العدد بالأبعاد النسبية للأيونات المتفاعلة وبأن قوى التجاذب بين الأيونات المختلفة الشحنة يجب أن تغلب على قوى التدافع المتبادل التى تنشأ بين أيونات ذات إشارة واحدة .

إن انعدام التوجيه والتشعب عند الرابطة الأيونية يخلق فى الجزئيات الأيونية ميلاً نحو التجمع (association) ، أى الاتحاد مع بعضها بعضاً . وفى درجات الحرارة العالية تتفوق الطاقة الحركية لحركة الجزئيات على طاقة التجاذب المتبادل بينها : ولهذا توجد المركبات الأيونية فى الحالة الغازية على شكل جزئيات غير متجمعة . ولكن تجمع المركبات الأيونية يظهر واضحاً لدى انخفاض درجة الحرارة وعند الانتقال إلى الحالة السائلة وبتزايد بوجه خاص عند الانتقال إلى الحالة الصلبة . فجميع المركبات الأيونية لا تملك فى الحالة الصلبة شبكة جزئية وإنما تملك شبكة بلورية أيونية (راجع الباب الخامس) يكون فيها كل أيون محاطاً بعدة أيونات ذات إشارة معاكسة . وهنا تكون جميع روابط هذا الأيون مع الأيونات المجاورة متساوية بحيث يمكن اعتبار البلورة كلها وكأنها «جزء» ، فصحح واحد .

لقد أشرنا فى البند ٣٤ إلى أن ذرات اللافلزات تتصف بألفة إلكترونية موجبة : إذ تنطلق كمية من الطاقة عندما ينضم الإلكترون إلى ذرة كهذه . بيد أن إلكترون ثان إلى ذرة اللافلز يتطلب كمية من الطاقة ، لذا فإن تشكيل أيونات بسيطة متعددة الشحنة (O^{2-} و N^{3-} مثلاً) يبدو غير ملائم من حيث الطاقة وهكذا نرى فى مركبات كالكاسيد مثلاً (BaO و Al_2O_3) أو الكبريتيدات (ZnS و CuS مثلاً) أنه لن تتكون رابطة أيونية «صرفة» : فالرابطة الكيميائية هنا تحمل دوماً طابعاً إسهامياً إلى حد ما .

وفى غضون ذلك يمكن أن تكون الأيونات المعقدة المتعددة الشحنة (SO_4^{2-} و CO_3^{2-} و غيرها) ثابتة طاقياً نظراً لأن الالكترولونات الفائضة فيها تتوزع بين عدة ذرات بحيث أن الشحنة الفعالة عند كل ذرة لن تزيد عن شحنة الإلكترون . ولكن يلاحظ حتى فى المركبات الأيونية الكلاسيكية ، كهاليدات الفلزات القلوية مثلاً ، أنه لا يحدث انفصال كامل بين الشحنتين السالبة والموجبة ، أى انتقال كامل للإلكترون من ذرة إلى أخرى . فمثلاً ، لا تشكل الشحنة السالبة الفعالة لذرة الكلور فى البلورة NaCl سوى ٠,٩٤ من شحنة الإلكترون ، كما تملك ذرة الصوديوم شحنة موجبة تساوى الشحنة السابقة فى القيمة المطلقة .

يعود الانفصال غير الكامل بين الشحنات فى المركبات الأيونية إلى الاستقطاب المتبادل بين الأيونات ، أى التأثير فيما بينها . ويؤدى هذا التأثير إلى حدوث تشوه فى الطبقات الالكترونية للأيونات . أما سبب الاستقطاب نفسه ، فيعزى دوماً إلى فعل

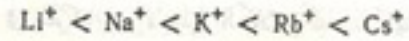
المجال الكهربائى (راجع مثلاً الشكل ٥٤) حيث يرمز بخط منقط إلى تشوه الطبقة الالكترونية للأيون فى المجال الكهربائى) الذى يحرف الكترولونات ونوى الذرات فى اتجاهات متعاكسة . ويعتبر كل أيون مصدرًا للمجال الكهربائى نظراً لأنه يحمل شحنة كهربائية . ولهذا تستقطب الأيونات ذات الشحنات المتعاكسة بعضها بعضاً عندما تتفاعل فيما بينها



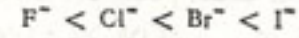
الشكل ٥٤ . استقطاب الأيون فى المجال الكهربائى .

يكون انحراف الكترولونات الطبقة الخارجية أثناء الاستقطاب أكبر ما يمكن . ويمكن الاعتقاد لأول وهلة بأن الطبقة الالكترونية الخارجية تتعرض وحدها فقط للتشوه . بيد أن الأيونات تشوه بنسب مختلفة تحت تأثير مجال كهربائى (واحد) . وبعبارة أخرى ، فإن الاستقطابية ، القابلية على الاستقطاب (polarizability) ليست واحدة عند مختلف الأيونات : إذ كلما ضعف ارتباط الالكترولونات الخارجية بالنواة ، سهل استقطاب الأيون واشتد تشوهه فى المجال الكهربائى . وترداد الاستقطابية عند الأيون ذات الشحنة الواحدة والمثلثة فى بناء طبقته الالكترونية الخارجية بازدياد أبعاد الأيون

نظراً لأن الالكترونات الخارجية تتباعد عندئذ أكثر فأكثر عن النواة وتنجب عنها بعدد أكبر من الطبقات الخارجية مما يضعف ارتباطها بالنواة. وهكذا تزداد الاستقطابية عند أيونات الفلزات القلوية حسب السلسلة التالية :

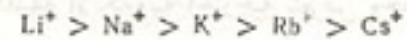


كما تتغير الاستقطابية عند أيونات الهالوجينات حسب الترتيب التالي :



تتناقص دائماً أبعاد الذرة (راجع الصفحة ١١٣) عندما تتحول إلى أيون ذي شحنة موجبة. وعلاوة على ذلك ، فإن الشحنة الموجبة الفائضة عند الكاثيون تعيق نشوء طبقاته الالكترونية الخارجية. وعلى العكس من ذلك ، تملك دوماً الأيونات ذات الشحنة السالبة أبعاداً أكبر من أبعاد الذرات المحايدة (المعتدلة). وتؤدي هنا الشحنة السالبة الفائضة إلى إضعاف ارتباطها مع النواة. ولهذا الأسباب كلها تكون الاستقطابية عند الأيونات ، بوجه عام ، أكبر بكثير من استقطابية الكاثيونات.

تتعلق القدرة على الاستقطاب عند الأيونات ، أي قدرة هذه الأيونات على القيام بتأثير مشوه على أيونات أخرى ، بشحنة الأيون وأبعاده أيضاً. فكلما ازدادت شحنة الأيون اشتد مجاله الكهربائي. وهذا يعني أن الأيونات المتعددة الشحنة تملك أعلى قدرة على الاستقطاب. وفي حال وجود شحنة واحدة ، يزداد تردد المجال الكهربائي بالقرب من الأيون كلما تناقصت أبعاد هذا الأيون. ولهذا تنخفض القدرة على الاستقطاب عند أيونات ذات شحنة واحدة وبناء الكتروني مشابه كلما ازداد نصف قطر الأيون. وهكذا تتغير القدرة على الاستقطاب عند سلسلة كاثيونات الفلزات القلوية حسب ترتيب معاكس لترتيب تغير الاستقطابية :



وكما ذكرنا أعلاه ، فإن أبعاد الأيونات أكبر ، بوجه عام ، من أبعاد الكاثيونات. ولهذا تملك الأيونات ، كقاعدة عامة ، قدرة على الاستقطاب أقل منها عند الكاثيونات.

إذن ، فالأيونات ، بالمقارنة مع الكاثيونات ، تتصف باستقطابية قوية وقدرة ضعيفة على الاستقطاب. ولهذا فإنه عند تفاعل أيونات مختلفة يتعرض الأيون السالب

بصورة رئيسية لعملية الاستقطاب بينما يمكن ، في معظم الحالات إهمال استقطاب الأيون الموجب.



الشكل ٥٥. تأثير الأيونات السالبة على الاستقطاب :

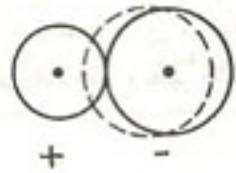
(أ) شحنة الأيون الموجب ؛ (ب) حجم الأيون الموجب ؛

(ج) حجم الأيون السالب.

يبين الشكل ٥٥ مدى التأثير الذي تحدثه أبعاد الأيون وكذلك أبعاد وشحنة الكاثيون على استقطاب الأيون.

تتراح الغمامة الالكترونية الخارجية للأنيون من جراء الأثر الاستقطابي للكاثيون (شكل ٥٦). ويبدو هنا وكأن قسماً من الشحنة الالكترونية ينتقل عكسياً من الأنيون

إلى الكاثيون. وهذا ما يؤدي إلى أن الشحنات الفعالة للذرات في المركب الأيوني تظهر أقل من الشحنة الكاملة للالكترين. وبدل الشكل ٥٦ على أن الاستقطاب يجعل الغمامات الالكترونية للكاثيون والأنيون غير منفصلة تماماً عن بعضها بعضاً وإنما تتداخل جزئياً ، لذا تتحول الرابطة بين الذرتين من رابطة أيونية صرفة إلى رابطة إسهامية قطبية وينتج



الشكل ٥٦. انزياح الغمامة الالكترونية للأنيون من

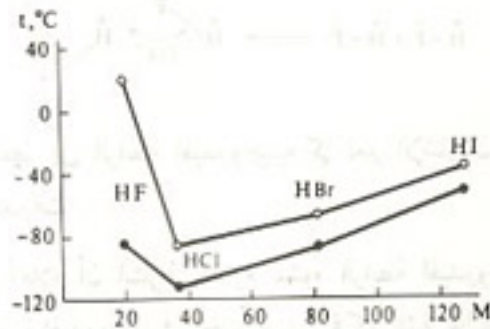
جاء الاستقطاب. يرمز الشكل المنقطع إلى

وضع الغمامة الالكترونية للشوكة.

من ذلك أنه لا يجوز اعتبار الرابطة الأيونية رابطة من نوع خاص وإنما ينظر إليها كحالة حدية للرابطة الإسهامية القطبية.

يؤثر استقطاب الأيونات تأثيراً ملموساً على خواص المركبات المكونة منها. وبما أن

المركبات . في سلسلة المركبات المتألفة لعناصر فصيلة ما تزداد عادة درجات الانصهار والغليان كلما ازدادت الكتلة الذرية للعنصر . ويعزى ذلك إلى اشتداد التجاذب المتبادل بين الجزيئات مما يتعلق ، بدوره ، بازدياد أبعاد الذرات وارتفاع التأثير المتبادل التشتتي بينها (راجع البند ٤٨) . وهكذا نرى في السلسلة $\text{HI} - \text{HBr} - \text{HCl}$ أن درجات الانصهار تساوى بالترتيب - ١١٤,٢ و - ٨٦,٩ و - ٥٠,٨ م° . وهناك علاقة مماثلة في السلسلة $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ أيضاً . ولكن بين الشكلان ٥٧ و ٥٨ أن فلوريد الهيدروجين والماء يتصهران ويغليان عند درجات حرارة عالية .



الشكل ٥٨ . علاقة درجتي الانصهار (●) والغليان (○) للمركبات الهيدروجينية للهالوجينات بالكتلة الجزيئية .

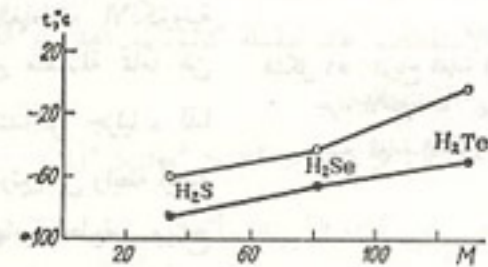
لقد ثبت في الوقت الحاضر أن هذه الخصائص وغيرها عند المركبات المذكورة أعلاه تعود إلى أن ذرة الهيدروجين المرتبطة مع ذرة عنصر ذي سالبية كهربائية قوية تستطيع تشكيل رابطة كيميائية أخرى مع ذرة ثانية من هذا العنصر . وتسمى هذه الرابطة بالرابطة الهيدروجينية .

يمكن ، لأول وهلة ، أن يعزى نشوء الرابطة الهيدروجينية إلى فعل القوى الكهربائية الاستاتيكية . وهكذا نرى عند تشكل رابطة إسهامية قطبية بين ذرة الهيدروجين وذرة الفلور الذي يتصف بسالبية كهربائية عالية أن الغامة الالكترونية التي كانت تعود في أول الأمر إلى ذرة الهيدروجين تتزاح كثيراً نحو ذرة الفلور . ونتيجة لذلك تحصل ذرة الفلور على شحنة سالبة فعالة كبيرة بينما تفقد تقريباً نواة ذرة الهيدروجين (البروتون) الغامة الالكترونية الواقعة على الجانب ، الخارجى ، بالنسبة إلى ذرة الفلور . وينشأ بين بروتون ذرة الهيدروجين وذرة الفلور ذات الشحنة السالبة والعائدة للجزيء ، المجاور III تجاذب كهربائي

درجة تكافؤ الرابطة تزداد بازدياد الاستقطاب لذا ينعكس ذلك على تفكك الأملاح في المحاليل المائية . وهكذا نرى أن كلوريد الباريوم BaCl_2 ينتمي إلى الالكتروليات القوية (راجع البند ٨٤) وهو يتفكك بأكمله تقريباً إلى أيونات في المحاليل المائية في حين أن كلوريد الزئبق HgCl_2 لا يتفكك عملياً إلى أيونات . ويعزى ذلك إلى الأثر الاستقطابي القوي للأيون Hg^{2+} الذي يقل نصف قطره (٠,١١٢ نانومتر) عن نصف قطر الأيون Ba^{2+} (٠,١٣٨ نانومتر) .

يتصف أيون الهيدروجين H^+ بأثر استقطابي مرتفع . وهو يتميز عن جميع الأيونات الأخرى بأبعاده الصغيرة جداً وبعدم احتوائه على الالكترونيات . ولهذا لا يتعرض أيون الهيدروجين لنبذ من قبل الأيون بل يستطيع الاقتراب منه حتى مسافة صغيرة جداً حيث يدخل في طبقته الالكترونية محدثاً تشوهاً شديداً فيها . فمثلاً ، يساوى نصف قطر الأيون Cl^- ٠,١٨١ نانومتر بينما تبلغ المسافة بين نواتي ذرتي الكلور والهيدروجين في الجزيء HCl ٠,١٢٧ نانومتر فقط . وسنرى فيما بعد أن معظم الأحماض تختلف في عدد من خواصها (كالثبات والقدرة على التفكك إلى أيونات في المحاليل المائية والقدرة على الأكسدة) اختلافاً قوياً عن خواص الأملاح المتشكلة منها . وهنا يعتبر الأثر الاستقطابي القوي لأيون الهيدروجين أحد الأسباب المؤدية لظهور مثل هذا الاختلاف .

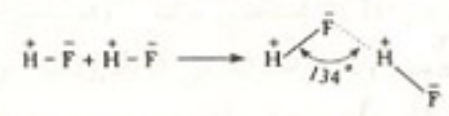
٤٧ - الرابطة الهيدروجينية لقد لوحظ منذ القرن التاسع عشر أن المركبات التي ترتبط فيها ذرة الهيدروجين مباشرة مع ذرات الفلور والأكسجين والنيتروجين تتمتع بعدد من الخواص الشاذة . ويظهر الشذوذ واضحاً مثلاً في قيم درجات الانصهار والغليان لهذه



الشكل ٥٧ . علاقة درجتي الانصهار (●) والغليان (○) للمركبات الهيدروجينية لعناصر الفة الرئيسية في الفصيلة السادسة بالكتلة الجزيئية .

استثنائي مما يؤدي إلى تشكل الرابطة الهيدروجينية. ويعزى سبب ذلك إلى أن أيون الهيدروجين (البروتون) يستطيع النفاذ داخل الطبقات الالكترونية للذرات الأخرى نظراً لأنه يتمتع بأبعاد صغيرة جداً ولأنه، خلافاً للكاثيونات الأخرى، لا يملك طبقات الكترونية داخلية تتدافع من قبل الذرات ذات الشحنات السالبة.

يمكن تمثيل عملية تشكل الرابطة الهيدروجينية أثناء تفاعل جزيئين من HF بالمخطط التالي:



وهنا يرمز الخط المنقط إلى الرابطة الهيدروجينية كما تعبر الإشارتان «+» و«-» عن الشحنات الفعالة للذرات.

يتضح مما ذكر أعلاه أن الشرط اللازم لنشوء الرابطة الهيدروجينية هو تمتع الذرة المرتبطة مباشرة مع ذرة الهيدروجين في الجزيء، بسالبية كهربائية عالية. ففي حال توفر هذا الشرط فقط تتزاح الغمامة الالكترونية للذرة الهيدروجينية كثيراً نحو الذرة المرافقة لها، بينما تحصل هذه الأخيرة على شحنة سالبة فعالة جداً. ولهذا السبب بالذات تختص الرابطة الهيدروجينية بمركبات العناصر ذات السالبية الكهربائية العالية، فهي تظهر على أشدها عند مركبات الفلور والأكسجين، وتكون ضعيفة عند مركبات النتروجين وأضعف منها عند مركبات الكبريت والكلور.

إن طاقة الرابطة الهيدروجينية أقل بكثير من طاقة الرابطة الإسهامية العادية (١٥٠ - ٤٠٠ كيلوجول/مول). فهي تساوي حوالي ٨ كيلوجول/مول عند مركبات النتروجين وتصل إلى ٤٠ كيلوجول/مول تقريباً عند مركبات الفلور. بيد أن هذه الطاقة تكفي لكي تتجمع الجزيئات وتتحد في ديمرات (جزيئات مضاعفة) أو بوليمرات لا توجد في الحالة السائلة للمادة فحسب بل وتبقى عند تحول هذه المادة إلى بخار. فهذا التجمع الحادث بين الجزيئات والذي يمنع انفصالها عن بعضها بعضاً هو السبب في كون درجات الانصهار والغليان كبيرة عند مواد كفلوريد الهيدروجين والماء والنشادر. هذا وستعرض فيما بعد لدى دراستنا للمركبات إلى الخصائص الأخرى لهذه المواد والناجمة عن تشكل الروابط الهيدروجينية وتجمع الجزيئات.

والرابطة الهيدروجينية هي السبب في ظهور بعض الخصائص الهامة عند الماء - المادة التي تلعب دوراً هاماً في العمليات الجارية في الأجسام الحية والطبيعة. وهي تعين إلى حد كبير خواص مواد هامة بيولوجيا كالبروتينات والأحماض النووية.

هذا ما يلي

هناك ما يلي

الباب الخامس

بناء المواد الصلبة والسائلة

٤٨ - التأثير المتبادل بين الجزيئات . عندما توجد المادة في حالة غازية تتحرك الدقائق المكونة لها - سواء كانت جزيئات أم ذرات - بصورة عشوائية وتقع معظم الأحيان على مسافات كبيرة (بالمقارنة مع أبعادها الخاصة) من بعضها البعض . ففي هذه الشروط تكون قوى التأثير المتبادل بينها صغيرة جدا .

ويختلف الأمر تمامًا عندما توجد المادة في حالة متكاثفة ، أى في حالة سائلة أو صلبة . فالمسافات بين دقائق المادة صغيرة هنا ، كما أن قوى التأثير المتبادل بينها كبيرة . وتحافظ هذه القوى على بقاء دقائق السائل أو الجسم الصلب قريبة من بعضها البعض . لذا تتمتع المواد في الحالة المتكاثفة ، خلافاً للغازات ، بحجم ثابت عند درجة حرارة معينة .

إن القوى التي تجعل دقائق السائل أو الجسم الصلب قريبة من بعضها البعض ذات طبيعة كهربائية . إلا أنها تختلف فيما بينها تبعاً لنوع الدقائق المعينة (هل هي ذرات فلز أو لا فلز أو أيونات أو جزيئات) .

عندما تكون المادة مبنية من ذرات وليست فلزاً ، فإن ذراتها ترتبط مع بعضها بروابط إسهامية . وعندما تكون المادة فلزاً يصبح قسم من الإلكترونات ذراتها مشتركة بين جميع الذرات . وعندئذ تتحرك هذه الإلكترونات بحرية بين الذرات وتربطها ببعضها البعض . وعندما تملك المادة بناء أيوني فإن الأيونات المكونة لها تتمسك ببعضها البعض بقوى التجاذب الكهربائي الاستثنائي . ولقد تحدثنا في الباب الرابع عن الروابط الإسهامية والأيونية . ومستطرق إلى الروابط بين الدقائق في الفلزات في الباب السادس عشر . وأخيراً يحدث في المواد ذات البنية الجزيئية تأثير متبادل بين الجزيئات .

إن قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات والمسماة بقوى فان ديرفالس أيضاً أضعف من القوى التكافئية ولكنها تظهر على مسافات أكبر . وتقوم هذه القوى على التأثير المتبادل الاستثنائي الكهربائي بين ثنائيات الأقطاب ، إلا أن آلية نشوء ثنائيات الأقطاب تختلف من مادة إلى أخرى .

وعندما تتألف المادة من جزيئات قطبية ، كالجزيئات H_2O أو HCl ، فإن ثنائيات الأقطاب الجزيئية المتجاورة تتوجه في الحالة المتكاثفة بأقطابها المتعاكسة الشحنة نحو بعضها البعض مما يؤدي إلى حدوث تجاذب متبادل فيما بينها . ويسمى مثل هذا النوع من التأثير المتبادل بين الجزيئات بالتأثير المتبادل الموجّه . وتعرقل الحركة الحرارية للجزيئات حدوث توجيه متبادل بينها ، لذا يضعف الأثر الموجه بارتفاع درجة الحرارة .

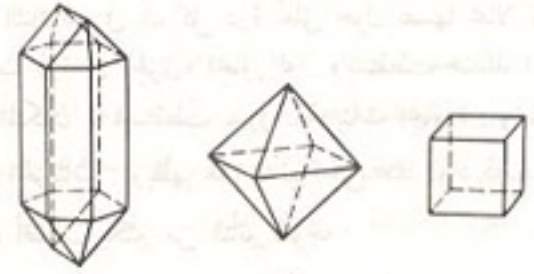
وفي حالة المواد المولفة من جزيئات لا قطبية ولكنها قادرة على الاستقطاب ، كـ CO_2 مثلاً ، يلاحظ ظهور ثنائيات أقطاب مستحثة أو محرّضة . ويتلخص عادة سبب ظهور هذه الثنائيات في أن كل ذرة تخلق حول نفسها مجالاً كهربائياً يؤثر تأثيراً استقطائياً على أقرب ذرة في الجزيء المجاور له . ويستقطب عندئذ الجزيء . أما ثنائي القطب المستحث المتكون ، فيستقطب بدوره الجزيئات المجاورة . ويحدث نتيجة لذلك تجاذب متبادل بين الجزيئات . ويظهر هذا التأثير الحثي عند المواد ذات الجزيئات القطبية أيضاً ولكنه يكون أضعف بكثير من التأثير الموجه .

وأخيراً ، فإن حركة الإلكترونات في الذرات ، وكذلك اهتزاز النوى وما ينجم عن ذلك من تغير مستمر في وضع الإلكترونات والنوى تسبب ظهور ثنائيات أقطاب خاطفة (لحظية أو فجائية) . وكما تدل ميكانيكا الكم فإن ثنائيات الأقطاب الخاطفة تظهر في الأجسام الصلبة والسوائل بصورة منسقة علمياً بأن تلك الأجزاء القريبة من بعضها والعائدة للجزيئات المتجاورة تصبح مشحونة بشحنات كهربائية مختلفة في الإشارة الأمر الذي يجعلها تتجاذب فيما بينها . وتحدث هذه الظاهرة المسماة بالتأثير المتبادل التشتتي في جميع المواد الموجودة في حالة متكاثفة . وهي تسبب بوجه خاص انتقال الغازات الخاملة إلى حالة سائلة عند درجات حرارة منخفضة .

تتعلق القيمة النسبية لأنواع المذكورة من القوى بين الجزيئات بقطبية واستقطابية جزيئات المادة . فكلما ازدادت قطبية الجزيئات اشتدت القوى الموجهة . وتشتد قوى التشتت كلما ازدادت التشوهية (deformability) وضعف ارتباطات الإلكترونات

الخارجية للذرة أى كلما تضخمت هذه الذرات . وعلى هذا الأساس يزداد التأثير التشتتي في سلسلة من المواد المتأثلة بازداد أبعاد الذرات المكونة لجزيئات هذه المواد . فمثلاً تبلغ نسبة قوى التشتت في حالة HCl ٨١٪ من مجموع التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات بينما تبلغ هذه النسبة عند HBr و HI على التوالي ٩٥٪ و ٩٩,٥٪ . أما قوى الحث ، فتكون ضعيفة دوماً .

٤٩ - الحالة البلورية للمادة . تملك معظم المواد في الحالة الصلبة بنية بلورية . ويمكن التأكد من ذلك بسهولة بكسر قطعة من المادة ثم فحص الأجزاء المكسورة الناتجة . وتظهر عادة على هذه الأجزاء المكسورة (كما في السكر والكبريت والغازات) وجوه البلورات وهي صغيرة جدا تقع تحت زوايا مختلفة وتلمع لأنها تعكس الضوء . وإذا كانت البلورات صغيرة جداً أمكن تعيين البناء البلورى لمادتها بواسطة المجهر (الميكروسكوب) .



الشكل ٥٩ . أشكال البلورات :
(أ) كلوريد الصوديوم ، (ب) الشب ،
(ج) نترات الصوديوم .

تعطى كل مادة ، عادة ، بلورات ذات شكل محدد تماماً . فكلوريد الصوديوم مثلاً يتبلور على شكل مكعبات (الشكل ٥٩ ، أ) ويتبلور الشب على شكل مجسم ثماني الوجوه (الشكل ٥٩ ، ب) بينما يتبلور نترات الصوديوم على شكل مواشير (الشكل ٥٩ ، ج) ... الخ . وهكذا يمكن اعتبار الشكل البلورى من الخواص المميزة للمادة .

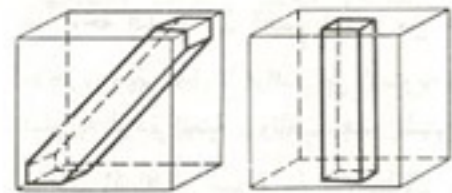
يعتمد تصنيف الأشكال البلورية على درجة تماثل (تناظر) البلورات . وتعالج كتب على البلورات بالتفصيل الحالات المختلفة لتماثل عديدات الوجوه البلورية . ونكتفي هنا

بالإشارة إلى أن جميع الأشكال البلورية المختلفة يمكن حصرها في سبع مجموعات أو جمل بلورية تقسم ، بدورها ، إلى فئات .

يتبلور العديد من المواد وخاصة الحديد والنيحاس والماس وكلوريد الصوديوم في جملة مكعبة . وأبسط أشكال هذه الجملة هو المكعب والمجسم ثماني الوجوه ورباعي الوجوه . أما المغنسيوم والزنك والجليد والكوارتز ، فتبلور في جملة سداسية (hexagonal system) تتضمن شكلين أساسيين هما المشور سداسى الوجوه والمهرم الثنائى . نادراً ما تتطابق البلورات الطبيعية ، وكذلك البلورات المخضرة اصطناعياً ، مع أشكالها النظرية . وعند تصلب المواد المصهورة تنمو البلورات عادة مع بعضها ، لذا يظهر شكل كل منها غير مطابق تماماً للشكل الصحيح . وعندما يتبلور بسرعة مادة ما من المحلول تتكون بلورات ذات شكل مشوه ناجم عن نموها غير المنتظم أثناء التبلور .

ولكن ، مهما كان نمو البلورة غير منتظم ، ومهما كان شكلها مشوهاً ، فإن الزوايا الكائنة بين وجوه بلورة المادة المعنية تبقى ثابتة دوماً . وهذا هو أحد القوانين الأساسية في علم البلورات المعروف باسم قانون ثبات الزوايا بين الوجوه . ولهذا يمكن ، بمعرفة قيمة الزوايا بين الوجوه الداخلية في البلورة ، تحديد الجملة البلورية والفئة التى تنتمى إليها البلورة المعنية .

لا تقتصر خصائص الأجسام البلورية على شكل البلورات فقط . فبالرغم من كون المادة في البلورة متجانسة تماماً إلا أن العديد من خواصها الفيزيائية كالمتانة أو التماسك والناقلية الحرارية وسلوكها تجاه الضوء وغيرها ليست متماثلة دوماً في مختلف الاتجاهات داخل البلورة . وتسمى هذه الخاصية الهامة عند المواد البلورية بتباين الخواص (anisotropy) .



الشكل ٦٠ . قضبان مقطوعة من بلورات الملح الحجرى (الصخرى) :
(أ) اللقطع عمودى على وجه المكعب ،
(ب) اللقطع باتجاه القطر العائد لأحد وجوه المكعب .

لنقطع مثلاً في اتجاهين مختلفين قضيبين لها نفس السمك من بلورة مكعبة من الملح العادى (شكل ٦٠) ونختبر مقاومة هذين القضيبين للقطع .

ف نجد أنه تلزم لقطع القضيب الثاني قوة أكبر بمرتين ونصف من القوة اللازمة لقطع القضيب الأول. فمن الواضح إذن أن متانة أو تماسك بلورات الملح العادي في الاتجاه العمودي على وجوه المكعب أضعف بمرتين ونصف المرة منه في اتجاه الأقطار.

وفي العديد من البلورات يكون التباين في التماسك في الاتجاهات المختلفة كبيراً لدرجة أنه عند طرقها أو كسرها تشقق وفق مستويات عمودية على المستويات التي يكون فيها التماسك أصغرياً. وتسمى خاصة البلورات هذه بالانقسام أو التصفح (cleavage) وكمثال على ظهور حادثة الانقسام نخص بالذكر بلورات الميكا التي تنقسم كما هو معروف إلى صفيحات أو قشور رقيقة جداً.

٥٠ - البناء الداخلي للبلورات. كان الاعتقاد سائداً لفترة طويلة أن الشكل الخارجي للبلورة يعكس بنيتها الداخلية حيث تتوزع بانتظام الدقائق المكونة للبلورة أي الجزيئات أو الذرات أو الأيونات. ويمكن تمثيل هذا التوزيع على شكل شبكة بلورية وهي هيكل فراغي يتكون من خطوط مستقيمة متقاطعة. وتقع مراكز الدقائق في نقاط تقاطع الخطوط أي ما يسمى بعقد الشبكة.

ولقد أصبحت دراسة البنية الداخلية للبلورات أمراً ممكناً في القرن العشرين بعدما اكتشفت في عام ١٩١٢ ظاهرة حيود (diffraction) الأشعة السينية (أشعة إكس أو أشعة رونتجن) التي تعتمد عليها طريقة التحليل بأشعة إكس.

عندما تسقط حزمة من أشعة إكس وحيدة الطول الموجي (monochromatic) على وجه البلورة فإن القسم الأكبر من هذه الحزمة يمر عبر البلورة بينما ينحرف القسم الآخر. ويتم هذا الانحراف عن المستويات التي تشكلها الدقائق التي تتألف منها الشبكة البلورية للمادة المعنية. وتلعب هذه المستويات دور خطوط شبكة الحيود أو الانحراف. وتكون المسافات بينها قريبة من أطوال موجات أشعة إكس. ولهذا تتداخل الأشعة المذكورة فيما بينها عند انعكاسها عن المستويات المتوازية. ويلاحظ عند سقوط حزمة الأشعة على سطح البلورة تحت زاوية معينة اشتداد الشعاع المنعكس الذي يسجل على شريط (فيلم) صوتي ونحصل عندئذ على صورة البلورة المعنية. وتؤدي دراسة هذه الصورة عند معرفة طول موجة الإشعاع المستخدم إلى تحديد المسافات بين المستويات المتجاورة وهي نفسها المسافات بين الذرات (الأيونات) المتجاورة في بلورة المادة المعنية.

يعتبر تحليل البنية بأشعة إكس الطريقة الأساسية في دراسة بناء الأجسام الصلبة. وفي بعض الحالات تستخدم طريقة الالكترونات (التحليل بالتخطيط الإلكتروني) والنيوترونات أيضاً. وفي الوقت الحاضر تمت بواسطة طرائق تحليل البنية بأشعة إكس دراسة بنية عشرات الآلاف من المواد العضوية واللاعضوية ذات الأهمية العلمية والتطبيقية. كما أحرزت نجاحات كبرى في مجال دراسة بنى المواد الهامة بيولوجياً (كالهيموجلوبين مثلاً). ويجري الآن بفضل تطبيق طرائق تحليل البنية بأشعة إكس توضيح البنية الجزيئية للمادة الوراثية في الأجسام الحية.

هذا ويميز بين الشبكات الجزيئية والذرية والأيونية والفلزية وذلك تبعاً لطبيعة الدقائق الموجودة في عقد الشبكة البلورية ولتنوع قوى التأثير المتبادل بينها السائدة في البلورة المعنية.

تحتل الجزيئات عقد الشبكات الجزيئية. وهي مرتبطة فيما بينها بقوى جزيئية. وفي عقد الشبكات الذرية تتوضع الذرات التي ترتبط فيما بينها بروابط إسهامية بينما تتعاقب الأيونات الموجبة والسالبة في عقد الشبكات الأيونية. وترتبط هذه الأيونات مع بعضها البعض بقوى التجاذب الكهربائي الاستاتي. أما الشبكات الفلزية، فتحتوي في عقدها على ذرات الفلز حيث تتحرك بحرية الالكترونات المشتركة بين هذه الذرات في الفراغ الكائن بينها. وستعرض إلى الشبكات الفلزية في الباب السادس عشر.

تختص الشبكات الجزيئية والذرية بالمواد ذات الرابطة الإسهامية بينما تتصف المركبات الأيونية بشبكات أيونية أيضاً. أما الشبكات الفلزية، فتختص الفلزات وسبائكها.

والمواد ذات الشبكات الذرية قليلة نسبياً، ينتمي إليها الماس والسليكون وبعض المركبات اللاعضوية. وتتصف هذه المواد بقساوة عالية وهي صعبة الانصهار ولا تذوب عملياً في أي من المذيبات المعروفة. وتعزى مثل هذه الخواص إلى متانة الرابطة الإسهامية.

وهناك عدد كبير من المواد ذات الشبكة الجزيئية. وتنتمي إليها اللافلزات، باستثناء الكربون والسليكون، وجميع المركبات العضوية الحاوية على روابط لا أيونية وكذلك العديد من المواد اللاعضوية. وبما أن قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات أضعف بكثير من قوى الرابطة الإسهامية لذا تكون البلورات الجزيئية ذات قساوة منخفضة وسهلة الانصهار والتطاير.

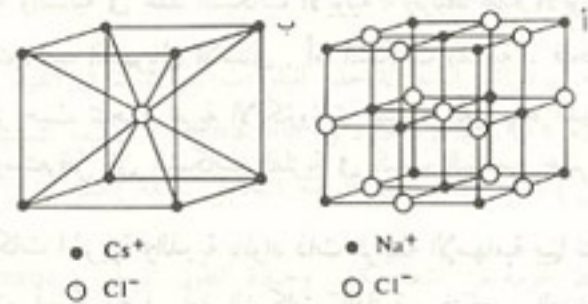
فعدد التنسيق لكل من الأيونين Na^+ و Cl^- في بلورة $NaCl$ يساوي ٦ بينما يساوي ٨ لكل من الأيونين Cs^+ و Cl^- في البلورة $CsCl$. وتكون جميع روابط كل أيون مع الأيونات المجاورة له ذات الإشارة المعاكسة متساوية في بلورات هذين المالحين والمركبات الأيونية الأخرى. ومن هنا ينتج أن مفهوم الجزيء لا ينطبق على المواد البلورية ذات الرابطة الأيونية، كما لا ينطبق على البلورات ذات البنية الذرية أو البنية الذرية الأيونية المختلطة. وفي مواد كالماس والكريوروندم (كربيد السليكون) SiC تملك شبكة ذرية، وكذلك في مواد مثل ZnS و Al_2O_3 تملك بنية وسطية ذرية أيونية، تكون جميع روابط كل ذرة مع الذرات المجاورة لها متساوية.

٥١- البلورات الحقيقية. إن البنية الداخلية للبلورة المذكورة في البند ٥٠ والتي تنصف بتناوب فراغي محدد عبارة عن صورة كإلية معروفة. فلقد بينت دراسة بناء البلورات الحقيقية أن هذا التناوب غير ثابت بل يطرأ عليه خلل ما في كل بلورة. إذ تلاحظ في البلورات الحقيقية تشوهات في البنية. ويؤثر عدد هذه التشوهات ونوعها على بعض خواص المواد البلورية. ويكون هذا التأثير قويا جدا في عدد من الحالات. كما أن بعضاً من هذه الخواص البنوية الحساسة يتبع بأهمية عملية كبيرة.

تختلف التشوهات التي تطرأ على بنية البلورات الحقيقية. ويميز قبل كل شيء بين التشوهات النقطية والحطية والسطحية. إن أبسط التشوهات النقطية وأكثرها أهمية في الوقت نفسه هي وجود عقد فارغة في الشبكة أو أماكن شاغرة وذرات تقع بين العقد. ويعزى وجود مثل هذه التشوهات إلى أن طاقة ذرات أو أيونات الشبكة تزيد عن القيمة المتوسطة للطاقة عند درجة الحرارة المعينة. ويكون اهتزاز أو تذبذب مثل هذه الذرات أشد منه عند الذرات الأخرى، وبإمكانها الانتقال من مكان إلى آخر كأن تنتقل مثلاً من عقدة الشبكة إلى المنطقة الواقعة بين العقد. وتسمى الذرة الخارجية من العقدة بالذرة المزاحة أو المخلوعة ويسمى المكان الفارغ الذي كانت تشغله هذه الذرة بالشاغر. وبإمكان الذرة المجاورة للمكان الشاغر أن تنتقل إليه في أية لحظة حيث يتكون من جراء ذلك شاغر جديد، وعلى هذا الأساس تنتقل الشواغر من مكان إلى آخر. هذا وتؤثر التشوهات النقطية تأثيراً كبيراً على خواص المواد شبه الموصلية (semi-conductors). وتسمى التشوهات الحطية في بنية البلورة بالإزاحات (dislocations). وأبسط

تسمى معظم الأملاح وكذلك عدد قليل من الأكاسيد إلى المركبات الحاوية على رابطة أيونية والتي تكون شبكات أيونية. وتختلف الشبكات الأيونية عن الشبكات الذرية من حيث المتانة، إلا أنها تتفوق على الشبكات الجزيئية في هذا المجال. وتتمتع المركبات الأيونية بدرجات انصهار عالية نسبياً بيد أن تطايرتها ليست كبيرة في معظم الحالات.

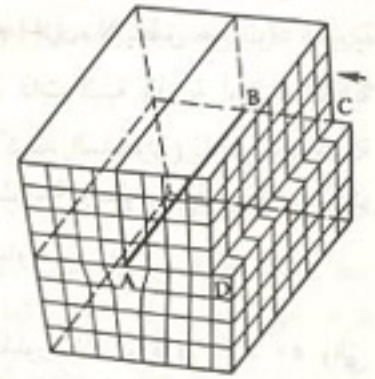
وهناك مواد بسيطة في بلورتها نوعان من التأثيرات المتبادلة بين الدقائق. ففي الجرافيت مثلاً ترتبط ذرات الكربون فيما بينها برابطة إسهامية في أحد الاتجاهات بينما ترتبط برابطة فلزية في الاتجاهات الأخرى. ولهذا يمكن اعتبار شبكة الجرافيت ذرية وفلزية على حد سواء. وفي العديد من المركبات اللاعضوية، كما في BeO و ZnS و $CuCl$ مثلاً، تكون الرابطة بين الدقائق الواقعة في عقد الشبكة أيونية جزئياً وإسهامية جزئياً. ولهذا يمكن النظر إلى شبكات مثل هذه المركبات على أنها شبكات وسطية بين الشبكات الأيونية والذرية.



الشكل ٦١ الشبكة البلورية لكل من كلوريد الصوديوم (أ) وكلوريد السيزيوم (ب).

لا يقتصر الفرق بين شبكات مختلف المواد على طبيعة الدقائق المكونة لها فحسب، بل يرجع إلى وضع الدقائق في الفراغ، أي إلى بنائها أيضاً. فكل شبكة تنصف بحلقة أساسية وهي أصغر جزء من البلورة يملك جميع خصائص بنية الشبكة المعينة (راجع الشكل ٦١). وكما نرى في بلورة $NaCl$ ، فإن كل أيون محاط بستة أيونات مجاورة ذات إشارة معاكسة بينما يبلغ هذا العدد في بلورة $CsCl$ ثمانية أيونات. ويسمى هذا العدد من الدقائق المجاورة بالنسبة إلى هذه الدقيقة أو تلك في البلورة بعدد التنسيق. إذن

نوع منها هي الإزاحة الجانبية وهي عبارة عن جانب لأحد المستويات الذرية المتقطعة داخل البلورة. وتنشأ الإزاحات سواء أثناء نمو البلورات أو نتيجة تأثيرات ميكانيكية وحرارية على أماكن محددة في البلورات (راجع مثلاً الشكل ١٤٢ ، أ و ب). ويمثل الشكل ٦٢ إزاحة جانبية (الخط AB) تنشأ من جراء انزياح قسم من البلورة في المستوى $ABCD$ بالاتجاه الموافق للسهم.



الشكل ٦٢ . إزاحة جانبية .

والإزاحات ، كالتشوهات النقطية ، ليست ثابتة وإنما تنتقل من مكان إلى آخر وتكون حركتها كبيرة بنوع خاص في البلورات الفلزية .

وتتوقف الخواص الميكانيكية للفلزات إلى حد كبير على كثافة الإزاحات (أى عددها في وحدة الحجم) وقدرتها على التنقل في البلورة .

وأخيراً نلاحظ التشوهات السطحية على سطح الجسم البلورى أو على الحد الفاصل بين البلورات ، وهي مجموعة من عدد كبير من التشوهات النقطية والخطية المختلفة .

٥٢ - الحالة اللابلورية للمادة . تصادف بين الأجسام الصلبة أجسام لا تتوفر على سطوح أجزائها المتكسرة أية دلالات تشير إلى وجود البلورات . فإذا كسرنا مثلاً قطعة من الزجاج العادى وجدنا أن سطوح أجزائها المتكسرة ملساء منحنية وليست مستوية كما في حالة سطوح الأجزاء المتكسرة من البلورات . ونلاحظ الصورة نفسها عند كسر قطع من الراتينج أو الصمغ أو بعض المواد الأخرى . ونسمى حالة المادة هذه بالحالة اللابلورية (amorphous) .

يتضح الفرق بين المواد البلورية واللابلورية بشكل خاص في سلوكها أثناء التسخين . فبينما تنصهر بلورات كل مادة في درجة حرارة محددة بدقة ثم تعود ثانية من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة نجد أن المواد اللابلورية ليس لها درجة انصهار ثابتة . فعندما تسخن مادة لا بلورية فإنها تلين تدريجياً ثم تبدأ بالذوبان حتى تسيل تماماً . كما تتصلب تدريجياً عند التبريد أيضاً .

وللمواد اللابلورية صفة مميزة أخرى لها علاقة بعدم ثبات درجة انصهارها . فالعديد من هذه المواد مائع كالسوائل تماماً ، أى أنه قادر على تغيير شكله تدريجياً عند التأثير عليه لفترة طويلة بقوى صغيرة نسبياً . فإذا وضعت قطعة من الراتينج مثلاً على سطح مسطح في غرفة دافئة فإنها تسيل خلال عدة أسابيع وتأخذ شكل القرص .

يتلخص التباين في البناء الداخلى بين الحالتين البلورية واللابلورية للمادة فيما يلى : إن الترتيب المنظم للدقائق في البلورة والممثل بالخلية الأساسية يسرى على قطعات كبيرة من البلورة وهو يتشتر في جميع أرجائها عندما تكون البلورة جيدة . بينما نرى في الأجسام اللابلورية أن الترتيب المنظم للدقائق لا يلاحظ إلا في قطاعات صغيرة جداً . وعلاوة على ذلك فإن هذا الترتيب المحلى يأخذ طابعاً تقريبياً في بعض الأجسام اللابلورية . ويمكن التعبير عن هذا التباين باختصار على النحو التالى : تتصف بنية البلورات بنظام بعيد بينما تتصف بنية الأجسام اللابلورية بنظام قريب .

والحالة اللابلورية صفة مميز عند أنواع الزجاج السليكاتية (راجع البند ١٨٢) . كما يمكن لبعض المواد أن يوجد في الحالتين البلورية واللابلورية ، فثنائى أكسيد السليكون SiO_2 مثلاً يوجد في الطبيعة على شكل بلورات من الكوارتز جيدة التكوين كما يوجد في حالة لا بلورية أيضاً (معدن الفلران أو الفلينت flint) وهنا تكون دوماً الحالة البلورية أكثر ثباتاً . ولهذا ، فإن انتقال المادة تلقائياً من حالة بلورية إلى حالة لا بلورية أمر مستحيل في حين أن التحول العكسى ، أى الانتقال تلقائياً من حالة لا بلورية إلى حالة بلورية ، ممكن ويلاحظ حدوثه أحياناً . وكمثال على هذا التحول نذكر ظاهرة فقدان التزجج (devitrification) أى التبلور التلقائى للزجاج مع تحطمه عند درجات حرارة مرتفعة .

٥٣ - السوائل . تحتل الحالة السائلة مكاناً وسطاً بين الحالتين الغازية والبلورية . فالسوائل قريبة في بعض خواصها من الغازات بينما تتقارب من الأجسام الصلبة في البعض الآخر . ويبرز تشابه السوائل مع الغازات قبل كل شيء في توحد خواصها (isotropy) وتطابريتها وتعزى الظاهرة الأخيرة إلى قدرة السائل على تغيير شكله الخارجى بسهولة . ولكن الكثافة العالية للسوائل وانضغاطيتها (compressibility) الضعيفة تقربها من الأجسام الصلبة .

إن قدرة السوائل على تغيير شكلها بسهولة تؤكد انعدام القوى القاسية للتأثير المتبادل بين الجزيئات فيها . وفي الوقت نفسه ، تدل الانضغاطية الضعيفة للسوائل والتي تؤمن حجماً ثابتاً لها عند درجة حرارة معينة على وجود قوى تأثير متبادل بين الدقائق لا بأس بها .

تتصف كل حالة تجميعية للمادة بعلاقة خاصة بين طاقة الجهد والطاقة الحركية لجسيمات هذه المادة . فطاقة الجهد المتوسطة للدقائق في الأجسام الصلبة أكبر من طاقتها الحركية المتوسطة . ولهذا تختل الدقائق في الأجسام الصلبة أوضاعاً محددة بالنسبة إلى بعضها البعض ولا تتذبذب إلا بالقرب من هذه الأوضاع . وتلاحظ في الغازات علاقة عكسية بين هاتين الطاقتين مما يجعل جزيئات الغاز في حركة عشوائية دائمة ، كما تنعدم عملياً قوى التماسك بين جزيئاتها ولهذا تملأ الغازات دوماً الحجم الذي توضع فيه . ولكن نرى في حالة السوائل أن طاقة الجهد تتساوى تقريباً مع الطاقة الحركية للدقائق وهذا يعني أن هذه الدقائق مرتبطة مع بعضها ارتباطاً غير قوى . ولهذا تكون السوائل سيالة إلا أنها تشغل حجماً ثابتاً عند درجة حرارة معينة .

وكان من نتيجة تطبيق طرائق التحليل البنيوي على السوائل أن تبين أن بنية السائل شبيهة ببنية الجسم اللابلوري . إذ يلاحظ النظام القريب في معظم السوائل وهذا يعني أن عدد الجزيئات المجاورة لكل جزيء وكذلك وضعها بالقرب منه واحد تقريباً في جميع أرجاء السائل المعنى .

تختلف درجة ترتيب الدقائق من سائل إلى آخر . وهي ، بالإضافة لذلك ، تتغير بتغير درجة الحرارة . ففي درجات الحرارة المنخفضة التي تفوق قليلاً درجة انصهار المادة المعينة تكون درجة ترتيب أوضاع دقائق السائل عالية . ثم تنخفض بارتفاع درجة الحرارة . وإذا استمر التسخين بعد ذلك اقتربت خواص السائل أكثر فأكثر من خواص الغاز حيث يتعدى الفرق بينها لدى بلوغ درجة حرارة حدية (راجع البند ٧١) .

وبالنظر إلى تشابه البنية الداخلية للسوائل والأجسام اللابلورية ، فإن هذه الأخيرة غالباً ما تعتبر كسوائل ذات لزوجة عالية جداً ، بينما تنسب إلى الأجسام الصلبة المواد الموجودة في حالة بلورية فقط . وبعد تشبيهاً للأجسام اللابلورية بالسوائل يجب ألا ننسى أن دقائق الأجسام اللابلورية تختلف عن دقائق السوائل العادية في كونها ذات حركة ضعيفة كحركة الدقائق في البلورات .

الباب السادس

القوانين الأساسية لسير التفاعلات الكيميائية

٥٤ - تحولات الطاقة أثناء التفاعلات الكيميائية . يرافق حدوث التفاعلات

الكيميائية انطلاقاً أو امتصاص الطاقة التي تظهر عادة على شكل حرارة . فعملية الاحتراق مثلاً وانحلال الفلزات مع الكبريت أو الكلور وكذلك تعادل الأحماض بالقلويات يرافقتها انطلاق كميات كبيرة من الحرارة . وعلى العكس : فهناك تفاعلات . كتفكك كربونات الكالسيوم مثلاً . وتشكل أكسيد النيتريك من النيتروجين والأكسجين . نحتاج إلى تموين مستمر بالحرارة من الخارج ، وهي تتوقف فوراً في حال انقطاع التسخين . وواضح أن هذه التفاعلات يرافقتها امتصاص حرارة .

وانطلاق الحرارة أثناء تفاعل المواد المختلفة يدفع إلى الاعتراف بأن هذه المواد كانت تملك قبل حدوث التفاعل كمية من الطاقة الكامنة فيها . ويسمى هذا الشكل من الطاقة الكامنة في المواد والمتحررة أثناء العمليات الكيميائية وبعض العمليات الفيزيائية أيضاً (أثناء تكاثف البخار إلى سائل أو عند تبلور السائل مثلاً) بالطاقة الداخلية للمادة (راجع البند ٦٦ أيضاً) .

يتحرر قسم من الطاقة الموجودة في المواد أثناء التحولات الكيميائية . ومن الممكن الحكم على مدى تغير هذا الاحتياطي من الطاقة بقياس كمية الحرارة المنطلقة أثناء التفاعل (ما يسمى بالأثر الحراري للتفاعل) .

يلاحظ في بعض التفاعلات انطلاقاً أو امتصاص طاقة شعاعية . وفي حال انتشار الضوء أثناء التفاعل لا تتحول عادة الطاقة الداخلية إلى إشعاع مباشرة وإنما عن طريق الحرارة . فمثلاً يعزى الضوء الذي ينتشر أثناء احتراق الفحم إلى أن الحرارة المنطلقة أثناء التفاعل تجعل الفحم يتوهج ثم يبدأ بالضيء . ولكن هناك عمليات أخرى تتحول أثناءها

الطاقة الداخلية إلى طاقة شعاعية مباشرة . ويطلق على هذه العمليات اسم الضياء البارد أو الضيائية (luminescence) . وتحتل عمليات التحول المتبادل بين الطاقتين الداخلية والكهربائية مكانة كبيرة (راجع البند ٩٨) . وفي التفاعلات التي تحدث مع انفجار تتحول الطاقة الداخلية إلى طاقة ميكانيكية قسم منها يتحول مباشرة والقسم الآخر يتحول إلى حرارة في أول الأمر .

وهكذا يحدث أثناء التفاعلات الكيميائية تحول متبادل بين الطاقة الداخلية للمواد من جهة والطاقة الحرارية أو الشعاعية أو الكهربائية أو الميكانيكية من جهة أخرى . وتسمى التفاعلات التي يصحبها انطلاق الطاقة بالتفاعلات الاكسوتيرمية أو الناشرة للحرارة (exothermic) . أما التفاعلات التي يرافقها امتصاص الطاقة ، فتسمى بالتفاعلات الاندوتيرمية أو الماصة للحرارة (endothermic) .

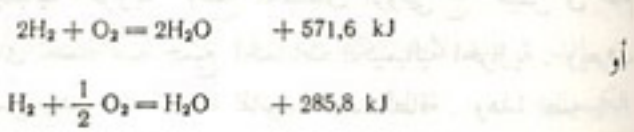
٥٥ - الكيمياء الحرارية . تحتل التغيرات الطاقة التي ترافق سير التفاعلات الكيميائية أهمية عملية كبرى ، لدرجة أنها أحياناً أهم بكثير من عملية تشكل المواد الجديدة في التفاعل نفسه . ويكفي كمثال على ذلك ، أن نتذكر تفاعلات احتراق الوقود . ولهذا تخضع الآثار الحرارية للتفاعلات لدراسة دقيقة منذ زمن طويل . ويسمى ذلك الفرع من الكيمياء الذي يختص بدراسة الآثار الحرارية للتفاعلات كيميا بالكيمياء الحرارية .

ثبت في نهاية القرن الثامن عشر أنه إذا انتشرت (أو امتصت) كمية معينة من الحرارة أثناء تشكل مركب ما ، فإن الكمية ذاتها تمتص (أو تنتشر) لدى تفكك هذا المركب في الشروط نفسها . ويأتى هذا القول من مفهوم قانون حفظ الطاقة . ومنه ينتج أنه كلما ازدادت كمية الحرارة المنتشرة أثناء تشكل هذا المركب أو ذاك ، ازدادت الطاقة اللازمة لتفكيك هذا المركب . وعليه تكون المواد تنتشر أثناء تشكلها كمية كبيرة من الحرارة أكثر ثباتاً وأصعب تفككاً من غيرها .

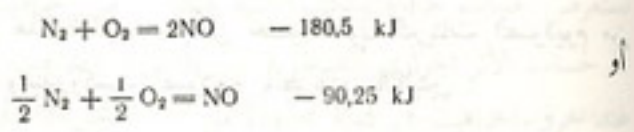
تنسب نتائج القياسات الكيميائية الحرارية - الآثار الحرارية للتفاعلات - إلى مول (جزء جرامى) واحد من المادة المشكلة . وتسمى كمية الحرارة المنتشرة أثناء تشكل مول واحد من مركب كيميائى بدءاً من مواده البسيطة بجمارة تشكل هذا المركب . فالعبارة التالية مثلاً «تساوى حرارة تشكل الماء ٢٨٥,٨ كيلوجول/مول» تعنى أنه ينطلق ٢٨٥,٨ كيلوجول أثناء تشكل ١٨ جراماً من الماء السائل بدءاً من ٢ جم هيدروجين و ١٦ جم أكسجين .

وعندما يوجد العنصر على شكل عدة مواد بسيطة فإن حساب حرارة التشكل يتم بأخذ هذا العنصر على شكل المادة البسيطة الأكثر ثباتاً في الشروط المعينة . وتتخذ درجات تشكل المواد البسيطة الأكثر ثباتاً في الشروط المعينة مساوية الصفر . أما درجات تشكل المواد البسيطة الأقل ثباتاً ، فتساوى درجات تشكلها من مواد ثابتة . فمثلاً ، يكون الشكل الأكثر ثباتاً للأكسجين في الشروط العادية هو الأكسجين الجزيئى O₂ الذى تعتبر حرارة تشكله مساوية الصفر . وتساوى حرارة تشكل الأوزون O₃ - ١٤٢ كيلوجول/مول نظراً لأنه يمتص ١٤٢ كيلوجول أثناء تشكل مول واحد منه بدءاً من الأكسجين الجزيئى .

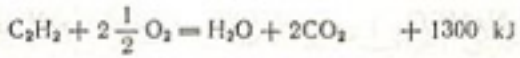
يمكن إدخال الآثار الحرارية في معادلات التفاعلات . وتسمى المعادلات الكيميائية التي تدل أيضاً على كمية الحرارة المنتشرة أو الممتصة بالمعادلات الكيميائية الحرارية . وتكتب عادة قيمة الأثر الحرارى في الطرف الأيمن من المعادلة مسبوقه بإشارة موجبة في حالة التفاعل الناشر للحرارة وإشارة سالبة في حالة التفاعل الماص للحرارة . فنكتب مثلاً المعادلة الكيميائية الحرارية لتفاعل تشكل الماء على النحو التالى :



إن حرارة تشكل أكسيد النيتريك سالبة وتساوى -٩٠,٢٥ كيلوجول/مول . ولذلك تكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لتشكله كما يلى :

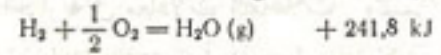


إن حرارة الاحتراق أهم صفة للمواد المستخدمة كوقود . وتنسب هذه القيمة إلى مول واحد من المادة أيضاً . وعليه تتفق العبارة التالية «تساوى حرارة احتراق الأستيلين ١٣٠٠ كيلوجول/مول» مع المعادلة الكيميائية الحرارية التالية :



تتعلق قيمة الأثر الحرارى بطبيعة المواد الأصلية والمواد الناتجة من التفاعل كما تتعلق بالحالة التجمعية لهذه المواد وبدرجة الحرارة أيضاً . ولتسهيل المقارنة بين مختلف

التفاعلات إنطلاقاً من قيم آتالها الحرارية تؤخذ هذه القيم عادة عندما تساوى درجة حرارة المواد الأصلية ونواتج التفاعل ٢٥°م . وعندئذ يقصد بذلك أن المواد المشتركة في التفاعل توجد في تلك الحالة التجميعية التي تكون ثابتة عند هذه الدرجة المسماة بالدرجة القياسية . ولكن عندما يكون اهتمامنا بجملة المادة وهي في حالة تجميعية أخرى أكثر منه في حالتها الثابتة عن الدرجة ٢٥°م فإنه يشار عندئذ إلى هذه الحالة في معادلة التفاعل . وبناء على ذلك يرمز إلى الحالة البلورية بالحرف (c) وإلى الحالة السائلة بالحرف (l) والحالة الغازية بالحرف (g) وتوضع هذه الأحرف ضمن قوسين بالقرب من صيغة المادة . وهكذا تساوى حرارة تشكل بخار الماء ٢٤١,٨ كيلوجول/مول وتكتب المعادلة الكيميائية الحرارية الموافقة لذلك على النحو التالي :



ومن الواضح أن الفرق بين حرارة تشكل كل من الماء السائل (٢٨٥,٨ كيلوجول/مول) وبخار الماء (٢٤١,٨ كيلوجول/مول) تعبر عن حرارة تبخر الماء في الدرجة ٢٥°م منسوبة إلى مول واحد .

٥٦- الحسابات الكيميائية الحرارية . وضع الكيميائي الروسي ج . هيس في عام ١٨٤٠ المبدأ الأساسي الذي تعتمد عليه جميع الحسابات الكيميائية الحرارية . ويعرف هذا المبدأ باسم قانون هيس وهو حالة خاصة لقانون حفظ الطاقة . وهذا نصه :

يتعلق الأثر الحراري للتفاعل بالحالتين الابتدائية والنهائية فقط ولا يتعلق بالمرحلة الوسطية في هذه العملية .

وفيما يلي مثال يوضح هذا القانون : يمكن تحضير محلول كبريتات الصوديوم من محلولي حمض الكبريتيك وهيدروكسيد الصوديوم بالطريقتين التاليتين :

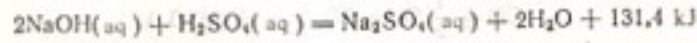
١- يخلط محلول بحوي مولين من NaOH مع محلول يحوي مولا واحداً من H₂SO₄ .

٢- يخلط محلول يحوي مولا واحداً من NaOH مع محلول يحوي مولا واحداً من H₂SO₄ كما يضاف إلى المحلول الناتج من الملح الحمضي (NaHSO₄) محلول يحوي مولا واحداً من NaOH أيضاً .

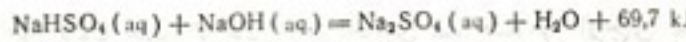
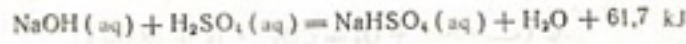
تعطى جميع الآثار الحرارية الواردة في هذا الكتاب بما في ذلك حرارات تشكل المواد في الدرجة ٢٥°م .

تكتب المعادلات الكيميائية الحرارية لهذه التفاعلات :

الطريقة الأولى :



الطريقة الثانية :



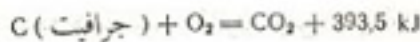
وبدل الرمز (aq) على أن المادة مأخوذة في محلول مائي .

وبناء على قانون هيس ، يجب أن يكون الأثر الحراري واحداً في الحالتين . وبالفعل ، إذا جمعنا الأثرين الحراريين العائدين للمرحلتين في الطريقة الثانية ، حصلنا على الأثر الحراري الإجمالي الملاحظ في الطريقة الأولى : ٦١,٧ + ٦٩,٧ = ١٣١,٤ كيلوجول .

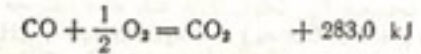
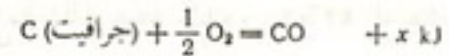
إذن ، فالمعادلات الكيميائية الحرارية يمكن جمعها كالمعادلات العادية للتفاعلات الكيميائية .

ويساعد قانون هيس على حساب الآثار الحرارية للتفاعلات في الحالات التي يتعذر فيها لسبب من الأسباب قياس هذه الآثار مباشرة . وكمثال على هذا النوع من الحسابات نستعرض حساب حرارة تشكل أكسيد الكربون من الجرافيت والأكسجين : فالمعلوم أن حساب الأثر الحراري للتفاعل $CO = \frac{1}{2} O_2 + C$ (جرافيت) صعب جداً نظراً لأنه عند حرق الجرافيت في كمية محدودة من الأكسجين لا يتكون أكسيد الكربون وإنما يتكون خليط منه مع ثاني أكسيد الكربون . ولكن حرارة تشكل CO يمكن حسابها إذا علمنا حرارة احتراقه (٢٨٣ كيلوجول/مول) وحرار تشكل ثاني أكسيد الكربون (٣٩٣,٥ كيلوجول/مول) .

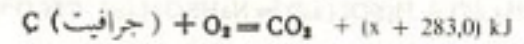
يعبر عن احتراق الجرافيت بالمعادلة الكيميائية الحرارية التالية :



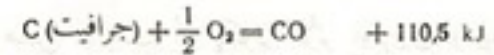
فحساب حرارة تشكل CO نكتب هذا التفاعل على مرحلتين :



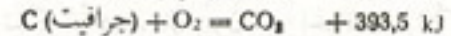
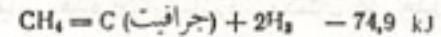
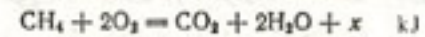
فبجمع هاتين المعادلتين نحصل على المعادلة الإجمالية التالية :



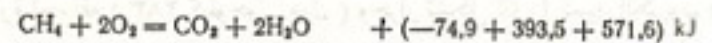
وبناء على قانون هيس ، فإن الأثر الحرارى لهذا التفاعل الإجمالى يساوى الأثر الحرارى لتفاعل الاحتراق المباشر للجرافيت أى $x + 283 = 393,5$ ومنه $x = 110,5 \text{ kJ}$ أو



لندرس مثلاً آخر يبين كيفية استخدام قانون هيس : يطلب حساب الأثر الحرارى لتفاعل احتراق الميثان CH_4 بعد معرفة حرارة تشكله ($74,9$ كيلوجول/مول) وحرارة تشكل ناغى احتراقه وهما ثانى أكسيد الكربون ($393,5$ كيلوجول/مول) والماء ($285,8$ كيلوجول/مول) . ولهذا الغرض نكتب أولاً معادلة احتراق الميثان مباشرة ثم نقسم هذه العملية إلى عدة مراحل . فنحصل على المعادلات الكيميائية الحرارية التالية :



إذا جمعنا المعادلات الثلاث الأخيرة الموافقة لسير التفاعل على مراحل ، حصلنا على المعادلة الإجمالية لاحتراق الميثان :



وبناء على قانون هيس نكتب أن $x = -74,9 + 393,5 + 571,6$ ومنه تساوى حرارة احتراق الميثان $x = 890,2 \text{ kJ}$.

ويوضح هذا المثال نتيجة هامة عملياً لقانون هيس : يساوى الأثر الحرارى للتفاعل

الكيميائى الفرق بين مجموع درجات تشكل المواد الناتجة ومجموع درجات تشكل المواد الأصلية . ويتم جمع درجات الحرارة فى الحالتين مع الأخذ بعين الاعتبار عدد مولات المواد المشتركة فى التفاعل والواردة فى المعادلة الكيميائية .

٥٧ - سرعة التفاعل الكيميائى . تجرى التفاعلات الكيميائية بسرعات مختلفة . فالبعض منها ينتهى خلال أجزاء من الثانية والبعض الآخر يستمر دقائق أو ساعات أو أيام . وهناك تفاعلات تستمر عدة سنوات ومئات بل وآلاف السنين . وعلاوة على ذلك ، فإن التفاعل الواحد يمكن أن يجرى بسرعة فى بعض الشروط (عند درجات حرارة عالية مثلاً) وببطء فى شروط أخرى (أثناء التبريد مثلاً) . وهنا يمكن أن يكون الاختلاف فى سرعة التفاعل الواحد كبيراً جداً .

إن معرفة سرعات التفاعلات الكيميائية شرط هام جداً فى المجالات العلمية والصناعية ، وهكذا نرى عند إنتاج مادة ما فى الصناعة الكيميائية أن حجم وإنتاجية الجهاز وكذلك كمية المادة المصنعة تتعلق بسرعة التفاعل ولدى دراسة سرعة التفاعل لا بد من التمييز بين التفاعلات التى تجرى فى جملة متجانسة (التفاعلات المتجانسة homogeneous) والتفاعلات الجارية فى جملة لامتجانسة (التفاعلات اللامتجانسة heterogeneous) . يطلق اسم الجملة (system) فى الكيمياء على المادة أو مجموعة المواد المدروسة . وهنا يقابل الجملة الوسط الخارجى وهو المواد المحيطة بالجملة . وتعتبر الجملة عادة معزولة فيزيائياً عن الوسط الخارجى .

ويميز بين الجمل المتجانسة واللامتجانسة . فالجملة المتجانسة هى جملة مؤلفة من طور واحد ، بينما تتألف الجملة اللامتجانسة من عدة أطوار . ويعرف الطور (phase) بأنه جزء من الجملة مفصول عن الأجزاء الأخرى بسطح فاصل ما تختلف الخواص على جانبيه .

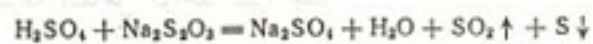
يعتبر أى خليط غازى كخليط النروجين مع الأكسجين مثلاً على الجملة المتجانسة (تمتزج جميع الغازات مع بعضها بصورة غير محدودة تحت ضغوط غير كبيرة) .

ونذكر مثلاً آخر على هذه الجملة وهو محلول من عدة مواد فى مذيب واحد ، كمحلول كلوريد الصوديوم وكبريتات المغنسيوم والنروجين والأكسجين فى الماء . فى

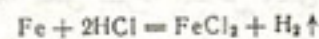
هذين المثالين تتألف الجملة من طور واحد فقط هو الطور الغازي في المثال الأول والحلول المائي في المثال الثاني .

وكمثال على الجملة اللامتجانسة نخص بالذكر الجملة التالية : الماء مع الجليد ؛ محلول مشبع مع راسب ؛ الكربون والكبريت في الهواء . ففي الحالة الأخيرة تتألف الجملة من ثلاثة أطوار : طوران صلبان وطور غازي واحد .

يجرى التفاعل في الجملة المتجانسة في جميع أرجائها . فمثلاً ، عندما يمزج (مع الخلط) محلولاً حمض الكبريتيك وثيوكبريتات الصوديوم ، ينتشر العكر الناتج عن تشكل الكبريت في جميع أرجاء المحلول :



إن التفاعل بين المواد المكونة للجملة اللامتجانسة لا يمكن أن يجرى إلا على السطح الفاصل بين الأطوار المكونة للجملة . وهكذا نرى أن ذوبان الفلز في الحمض



لا يتم إلا على سطح الفلز نظراً لأن هذا السطح هو المكان الوحيد الذي تتلامس فيه المادتان المتفاعلتان . ولهذا السبب يختلف تعريف سرعة التفاعل المتجانس عن تعريف سرعة التفاعل اللامتجانس .

تعرف سرعة التفاعل المتجانس بأنها كمية المادة المتفاعلة أو المتكونة خلال وحدة الزمن وفي وحدة حجم الجملة .

أما سرعة التفاعل اللامتجانس ، فتعرف بأنها كمية المادة المتفاعلة أو المتكونة خلال وحدة الزمن على وحدة سطح الطور . ومن الممكن كتابة هذين التعريفين في صيغة رياضية بعد اعتماد الرموز التالية v_{hom} - سرعة التفاعل في الجملة المتجانسة و v_{het} - سرعة التفاعل في الجملة اللامتجانسة و n - عدد مولات مادة ما من المواد المتكونة أثناء التفاعل و V - حجم الجملة و t - الزمن و S - مساحة سطح الطور الذي يجرى

* ليس من السهل دوماً قياس سطح الجسم الصلب . ولهذا تسب أحياناً سرعة التفاعل اللامتجانس إلى وحدة كتلة أو حجم الطور الصلب وليس إلى وحدة السطح .

التفاعل عليه و Δ - إشارة الازدياد ($\Delta t = t_2 - t_1$ و $\Delta n = n_2 - n_1$) . وعندئذ يكون :

$$v_{\text{hom}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t}$$

$$v_{\text{het}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

يمكن تبسيط المعادلة الأولى آخذين بعين الاعتبار أن النسبة بين عدد مولات (n) المادة وحجم (V) الجملة ما هو إلا التركيز الحجمي الجزئي (C) للمادة المعنية

$$\frac{n}{V} = C$$

ومنه

$$\frac{\Delta n}{V} = \Delta C$$

وأخيراً

$$v_{\text{hom}} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

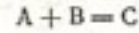
والمعادلة الأخيرة هي تعبير رياضي عن تعريف آخر لسرعة التفاعل في جملة متجانسة : تقاس سرعة التفاعل في جملة متجانسة بتغير تركيز إحدى المواد الداخلة في التفاعل أو المتكونة منه في وحدة الزمن .

لقد تحدثنا أعلاه أنه من المهم جداً أثناء استخدام التفاعلات الكيميائية في المجال العملي معرفة سرعة التفاعل في هذه الشروط أو تلك وكيف ينبغي تغيير هذه الشروط كي يجرى التفاعل بالسرعة المطلوبة . ويسمى ذلك الفرع من الكيمياء الذي يدرس سرعات التفاعلات الكيميائية بالكيمياء الحركية (الكينيتيكا الكيميائية chemical kinetics) .

وفيما يلي أهم العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل : طبيعة وتركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة ووجود الحوافز في الجملة . كما تتعلق سرعة بعض التفاعلات اللامتجانسة بشدة حركة السائل أو الغاز بالقرب من السطح الذي يجرى التفاعل عليه .

٥٨ - علاقة سرعة التفاعل بتراكيز المواد المتفاعلة . إن الشرط اللازم لحدوث تفاعل كيميائي بين دقائق (جزيئات أو أيونات) المواد الأصلية هو اصطدام هذه الدقائق مع بعضها بعضاً . وبتعبير أدق ، فإن الدقائق يجب أن تقترّب من بعضها مسافة معينة بحيث تقع ذرات إحدى هذه الدقائق تحت تأثير المجالات الكهربائية العائدة لذرات الدقائق الأخرى . ففي هذه الحالة فقط يمكن أن تنتقل الإلكترونات وبعاد ترتيب الذرات ،

وهذا بدوره يؤدي إلى تشكيل جزيئات لمواد جديدة هي نواتج التفاعل . ولهذا تتناسب سرعة التفاعل مع عدد الاصطدامات التي تتعرض لها جزيئات المواد المتفاعلة .
يبد أن عدد الاصطدامات يزداد ، بدوره ، كلما ازداد تركيز المواد الأصلية ، أو بعبارة مماثلة ، كلما ازداد حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة . وهكذا تتناسب سرعة التفاعل التالي :



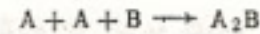
مع حاصل ضرب تركيز المادة A في تركيز المادة B . فإذا رمزنا إلى تركيزي المادتين A و B بـ [A] و [B] على التوالي استطعنا كتابة ما يلي :

$$v = k [A] [B]$$

حيث k معامل التناسب ويسمى بثابت سرعة التفاعل المعنى .

نعبر العلاقة الناتجة عن قانون فعل الكتل للتفاعل الكيميائي الذي يحدث لدى اصطدام دقيقتين : تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي في درجة حرارة ثابتة طردياً مع جداء (حاصل ضرب) تراكيز المواد المتفاعلة . ولقد اكتشف هذا القانون تجريبياً من قبل العالمين النرويجيين جولدمبرج وواغ عام ١٨٦٧ .

إن تحقيق التفاعل الكيميائي عن طريق اصطدام ثلاث دقائق متفاعلة أقل حدوثاً منه في الحالة الأولى (اصطدام دقيقتين) . إذ نرى مثلاً أن التفاعل $2A + B = A_2B$ يمكن أن يحدث حسب آلية الاصطدام الثلاثي :



ففي هذه الحالة يمكن أن نكتب ، بناء على قانون فعل الكتل أن :

$$v = k [A] [A] [B]$$

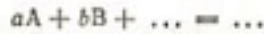
$$v = k [A]^2 [B]$$

يظهر هنا أن تركيز كل مادة من المواد المتفاعلة يدخل في عبارة سرعة التفاعل مرفوعاً إلى قوة تساوي مثل هذه المادة في معادلة التفاعل .

إن اصطدام أكثر من ثلاث دقائق في آن واحد أمر ضعيف الاحتمال . ولهذا ينظر إلى التفاعلات المعقدة . التي تحوي معادلاتها عدداً كبيراً من الدقائق . على أنها جملة من

العمليات المتتابعة أو المتوازية تحدث كل منها ، كقاعدة عامة ، عند اصطدام دقيقتين أو من جراء تفكك دقيقة مستقلة . ففي مثل هذه الحالات ينطبق قانون فعل الكتل على كل مرحلة من المراحل فقط وليس على التفاعل ككل .

ولاستخراج معادلة قانون فعل الكتل نكتب معادلة التفاعل الكيميائي بشكلها العام :



عندئذ يكتب قانون فعل الكتل كما يلي :

$$v = k [A]^a [B]^b \dots$$

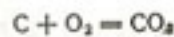
وهنا نعبر الأحرف الكبيرة عن صيغ المواد بينما ترمز الأحرف الصغيرة إلى المعاملات الواردة في معادلة التفاعل .

تتعلق قيمة ثابت السرعة k بطبيعة المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة ووجود الحواجز ولكنها لا تتعلق بتراكيز المواد .

يصلح قانون فعل الكتل مباشرة من أجل التفاعلات البسيطة . أما في حالة التفاعلات المعقدة التي تتألف من مجموعة عمليات متوازية أو متتابعة ، فيطبق هذا القانون على كل عملية على حدة وليس على التفاعل ككل . وكمثال على ذلك ندرج فيما يلي معادلة علاقة سرعة تفاعل أكسدة أكسيد النيتريك $2NO + O_2 = 2NO_2$ بتركيز كل من NO و O_2 :

$$v = k [NO]^2 [O_2]$$

وفي حالة التفاعلات اللامتجانسة لا تدخل في معادلة قانون فعل الكتل سوى تراكيز المواد الموجودة في طور غازي أو في محلول . أما تراكيز المواد الموجودة في طور صلب ، فنأخذ عادة كقيمة ثابتة تدخل في ثابت السرعة . فمن أجل تفاعل احتراق الكربون مثلاً :



يكتب قانون فعل الكتل على النحو التالي :

$$v = k' \cdot \text{const} [O_2] = k [O_2]$$

حيث $k = k' \cdot \text{const}$.

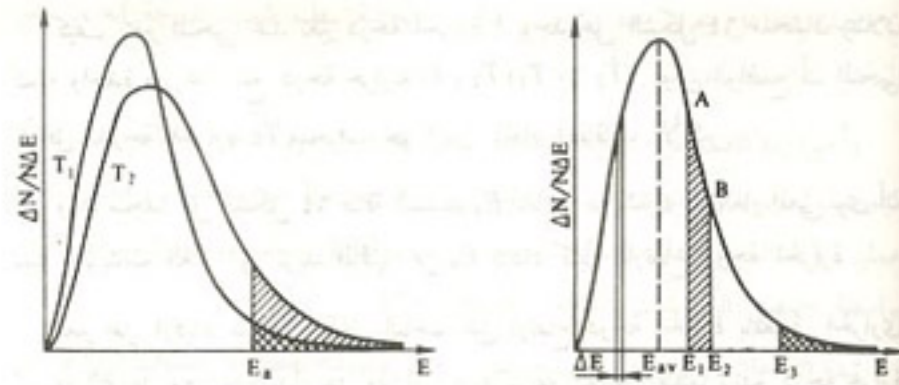
٥٩ - علاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة وطبيعة المواد المتفاعلة . تسمح النظرية الحركية الجزيئية للغازات والسوائل بحساب عدد الاصطدامات بين جزيئات هذه المواد أو تلك في شروط محددة . فإذا استخدمنا نتائج هذه الحسابات تبين لنا أن عدد الاصطدامات بين جزيئات المواد في الشروط العادية كبير جدًا بحيث أن جميع التفاعلات يجب أن تنتهي خلال لحظة عمليًا . ولكن الواقع يؤكد أن التفاعلات لا تنتهي كلها بسرعة . ولا يمكن تفسير هذا التناقض إلا إذا افترضنا بأنه ليس من المحتم أن يؤدي كل تصادم بين جزيئات المواد المتفاعلة إلى تشكيل ناتج التفاعل . فليحدث التفاعل ، أي تشكيل جزيئات جديدة ، ينبغي أولاً قطع أو إضعاف الرابطة بين الذرات في جزيئات المواد الأصلية . ولكن ذلك يتطلب صرف طاقة معينة . فإذا كانت الجزيئات المتصادمة لا تملك مثل هذه الطاقة ، كان الاصطدام غير فعال ولن يؤدي إلى تشكيل جزيء جديد . أما إذا كانت الطاقة الحركية للجزيئات المتصادمة تكفي لإضعاف أو قطع الروابط ، فإن الاصطدام قد يؤدي عندئذ إلى إعادة بناء الذرات وتشكيل جزيء من مادة جديدة .

وتسمى الطاقة الإضافية التي يجب أن تملكها الجزيئات كي يؤدي اصطدامها إلى تشكيل مادة جديدة بطاقة التنشيط (activation energy) للتفاعل المعنى . ويعبر عن طاقة التنشيط بالكيلوجول/مول . أما الجزيئات التي تملك هذه الطاقة ، فتسمى بالجزيئات النشطة أو الفعالة .

يزداد عدد الجزيئات النشطة بارتفاع درجة الحرارة . ومن هنا يتبع أن سرعة التفاعل الكيميائي يجب أن تزداد أيضًا بارتفاع درجة الحرارة . وبالفعل تزداد سرعة التفاعلات الكيميائية كلما ارتفعت درجة الحرارة .

ولكى نفهم على نحو أفضل هذا التأثير لدرجة الحرارة على التفاعلات الكيميائية نستعرض كيف تتوزع جزيئات المادة حسب قيمة طاقتها . وكمثال على ذلك نأخذ الشكل ٦٣ الذي يظهر هذا التوزيع بالنسبة إلى غاز درجة حرارته ثابتة . وتدرج على المحور الأفقي من هذا الشكل قيمة الطاقة E لجزيء واحد من الغاز . كما تدرج على المحور الشاقولي نسبة العدد الكلي للجزيئات ذات الطاقة الواقعة في مجال ضيق من E حتى $E + \Delta E$ مقسومة على مقدار هذا المجال ΔE . فإذا رمزنا إلى العدد الكلي لجزيئات الغاز بـ N ورمزنا إلى نسبة هذه الجزيئات ذات الطاقة الواقعة في المجال المذكور بـ $\Delta N/N$ فإن المقدار المدرج على المحور الشاقولي يساوي عندئذ $\Delta N/N\Delta E$.

لندرس الآن عمودًا عرضه ΔE وارتفاعه يساوي ارتفاع المحور الاحداثي للمنحنى . (انظر الشكل ٦٣) . تساوى مساحة هذا العمود $\Delta N/N = \Delta E \cdot \Delta N/N\Delta E$ أي



الشكل ٦٣ . توزيع جزيئات الغاز حسب الطاقة الحركية .

تساوى مساحة القطاع E_1ABE_2 نسبة الجزيئات التي تقع طاقتها بين E_1 و E_2 . وتساوى مساحة القطاع المغطى بخطوط متقاطعة نسبة الجزيئات التي تزيد طاقتها عن E_0 .

الشكل ٦٤ . توزيع جزيئات الغاز حسب الطاقة الحركية عند الدرجتين T_2 و T_1 ($T_2 > T_1$) . E_0 طاقة التنشيط . نبر مساحتا القطاعين المغطيين عن نسبي الجزيئات النشطة عند الدرجتين T_2 و T_1 .

تساوى نسبة الجزيئات التي تقع طاقتها في المجال ΔE . وبصورة مماثلة فإن المساحة المحصورة بين المنحنى وعمودين (كالعمودين الموافقين للقيمتين E_1 و E_2) والمحور الأفقي (أي القطاع E_1ABE_2 على الشكل ٦٣) تساوى نسبة جزيئات الغاز التي تقع طاقتها ضمن المجال المعنى وهو المجال بين E_1 و E_2 في مثالنا هذا . كما أن المساحة الواقعة تحت المنحنى ، والمحددة من اليسار بعمود يوافق القيمة E_0 ، تساوى نسبة الجزيئات التي تزيد طاقتها عن E_0 (القسم المغطى بخطوط متقاطعة على الشكل ٦٣) . أما المساحة المحددة بالمنحنى والمحور الاحداثي الأفقي ، فتساوى الواحد .

بدل المنحنى المبين على الشكل ٦٣ على أن جزيئات الغاز الموجود في درجة حرارة ثابتة تملك طاقة مختلفة . فالقسم الأعظم منها ذو طاقة تساوى قيمة وسطى ما E_{av} أو قريبة منها .

ولكن هناك جزيئات تزيد أو تقل طاقتها عن E_{av} . وكلما ازداد الفرق بين هذه الطاقة والطاقة E_{av} ابتعدت نقطة المنحنى الموافقة لها عن النهاية العظمى وانخفضت نسبة جزيئات الغاز التي تملك هذه الطاقة .

كيف يتغير المنحنى عند تغير درجة الحرارة ؟ يوجد على الشكل ٦٤ منحنيان يمثلان كمية واحدة من غاز تبلغ درجة حرارته T_1 و T_2 ($T_2 > T_1$) . ومن الواضح أن المنحنى الموافق لدرجة الحرارة T_2 منحرف نحو اليمين باتجاه الطاقات الأكبر .

وإذا سجلنا على الشكل ٦٤ طاقة التنشيط E_a لتفاعل ما يشترك فيه الغاز المعنى نرى أن نسبة جزيئات الغاز التي تزيد طاقتها عن E_a تزداد كثيراً بارتفاع درجة الحرارة .

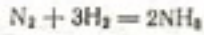
يعبر عن ازدياد سرعة التفاعل الناجم عن ارتفاع درجة الحرارة بالمعامل الحرارى لسرعة التفاعل وهو عدد يدل على مقدار ازدياد سرعة التفاعل عندما ترتفع درجة حرارة الجملة عشر درجات مئوية . ويختلف المعامل الحرارى من تفاعل إلى آخر . وتتراوح قيمته عند درجات الحرارة العادية بالنسبة إلى معظم التفاعلات من ٢ إلى ٤ . وهذه القيمة ، التي تبدو صغيرة لأول وهلة ، تسبب ازدياداً كبيراً في سرعة التفاعل عندما ترتفع كثيراً درجة الحرارة . فمثلاً إذا كان المعامل الحرارى يساوى ٢.٩ ، فإن ارتفاع درجة الحرارة ١٠٠ درجة مئوية يجعل سرعة التفاعل تزداد بمقدار 2.9^{100} أى حوالى ٥٠٠٠٠ مرة .

وتختلف طاقة التنشيط من تفاعل إلى آخر أيضاً . وتعتبر قيمتها عاملاً يجعل طبيعة المواد المتفاعلة تؤثر على سرعة التفاعل . وتكون طاقة التنشيط صغيرة عند بعض التفاعلات وكبيرة عند البعض الآخر . عندما تكون طاقة التنشيط صغيرة جداً (أقل من ٤٠ كيلوجول/مول) يعنى ذلك أن القسم الأعظم من الاصطدامات بين دقائق المواد المتفاعلة يؤدي إلى التفاعل . وتكون سرعة هذا التفاعل كبيرة عندئذ .

وكمثال على التفاعلات التي تكون طاقة تنشيطها صغيرة جداً نخص بالذكر التفاعلات الأيونية في المحاليل التي تلخص عادة في تفاعل الأيونات ذات الشحنات المختلفة . وتدل التجربة على أن مثل هذه التفاعلات يتم في لحظة عملياً .

وبالعكس ، عندما تكون طاقة تنشيط التفاعل كبيرة جداً (أعلى من ١٢٠ كيلوجول/مول) يعنى ذلك أن هناك عدداً قليلاً فقط من الاصطدامات بين الدقائق المتفاعلة يؤدي إلى حدوث التفاعل الكيميائى . وتكون سرعة مثل هذا التفاعل صغيرة

جدا . ويعتبر تفاعل تخليق النشادر مثلاً على التفاعلات التي تتمتع بطاقة تنشيط كبيرة :

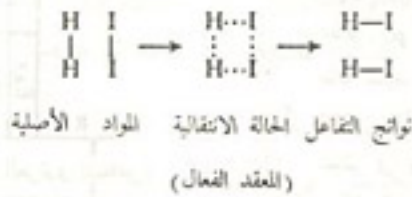


فهذا التفاعل يجرى عند درجات الحرارة العادية ببطء شديد لدرجة أنه من غير الممكن ملاحظته عملياً .

وأخيراً إذا كانت طاقة تنشيط التفاعل ليست كبيرة جداً ولا صغيرة جداً (٤٠ - ١٢٠ كيلوجول/مول) فإن سرعته لن تكون عندئذ كبيرة جداً ولا صغيرة جداً . ويمكن قياسها عملياً . وكمثال على هذه التفاعلات نخص بالذكر تفاعل تفكك ثيوكبريتات الصوديوم بواسطة حمض الكبريتيك (راجع الصفحة ٢٠٢) .

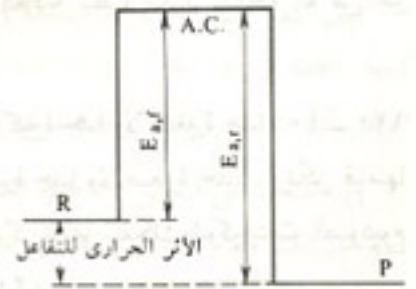
تبدأ التفاعلات التي يتطلب سيرها طاقة تنشيط ملموسة بقطع أو إضعاف الروابط بين الذرات في جزيئات المواد الأصلية . وعندئذ تنتقل المواد إلى حالة وسطية غير ثابتة تتمتع باحتياطي كبير من الطاقة . وتسمى هذه الحالة بالمعقد النشط أو الفعال . وطاقة التنشيط ضرورية لتشكيل هذا المعقد بالذات . ويستمر بقاء المعقد الفعال غير الثابت فترة قصيرة جداً يتفكك بعدها مكوناً نواتج التفاعل كما تنطلق كمية من الطاقة أثناء ذلك .

وفي أبسط الحالات يكون المعقد الفعال عبارة عن تشكل configuration للذرات تضعف فيه الروابط القديمة وتتكون روابط جديدة . وكمثال على ذلك نذكر فيما يلي تفاعل تخليق بوديد الهيدروجين :



ينشأ المعقد الفعال كحالة وسطية أثناء التفاعلين المباشر والعكوس . وهو يختلف طاقياً عن المواد الأصلية بقيمة طاقة تنشيط التفاعل المباشر كما يختلف عن المواد الناتجة بقيمة طاقة تنشيط التفاعل العكوس . ويمثل الشكل ٦٥ هاتين العلاقتين حيث نرى أن الفرق بين طاقتي تنشيط التفاعلين المباشر والعكوس يساوى الأثر الحرارى للتفاعل .

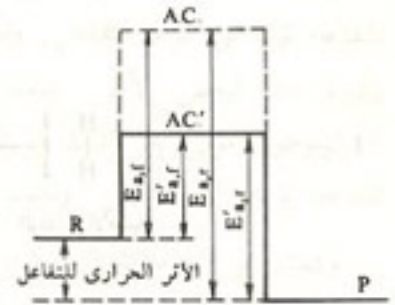
٦٥ - الحفز . تسمى المواد التي لا تستهلك نتيجة التفاعل وإنما تؤثر على سرعته بالحوافز أو المواد الحفازة . كما تطلق تسمية الحفز على ظاهرة تغير سرعة التفاعل تحت تأثير هذه المواد . وتسمى التفاعلات التي تجري تحت تأثير الحوافز بالتفاعلات الحفزية .



الشكل ٦٥ . انخفاض الطاقة للتفاعل :
 A.C. - المواد الأصلية : R - العقد
 الفعالي . p - نواتج التفاعل . E_a -
 طاقة تنشيط التفاعل المباشر . E_a' -
 طاقة تنشيط التفاعل العكسي .

ويفسر تأثير الحفز في معظم الحالات بأنه يخفف طاقة تنشيط التفاعل . ويمر التفاعل في وجود الحوافز بمراحل وسطية تختلف عن المراحل التي يمر بها في حال غياب الحوافز علماً بأن المراحل الأولى أكثر من الأولى من حيث الطاقة . وبعبارة أخرى تنشأ في وجود الحوافز معدلات فعالة أخرى يحتاج تشكيلها إلى طاقة أقل من الطاقة اللازمة لتشكيل المعقدات الفعالة المتكونة في حال غياب الحفز . إذن تنخفض طاقة تنشيط التفاعل وتصبح بعض الجزيئات فعالة بعد أن كانت طاقتها غير كافية لحدوث اصطدامات فعالة .

الشكل ٦٦ . انخفاض الطاقة لتفاعل يجري باشتراك الحفز :
 A.C. - المواد الأصلية . R -
 العقد الفعال في حال غياب الحفز ،
 A.C. - المعقد الفعال في حال وجود
 الحفز . p - نواتج التفاعل . E_a -
 طاقة تنشيط التفاعل المباشر في حال غياب
 الحفز . E_a' - طاقة تنشيط التفاعل
 المباشر في وجود الحفز . E_a'' - طاقة
 تنشيط التفاعل العكسي في حال غياب
 الحفز . E_a''' - طاقة تنشيط التفاعل
 العكسي في وجود الحفز .

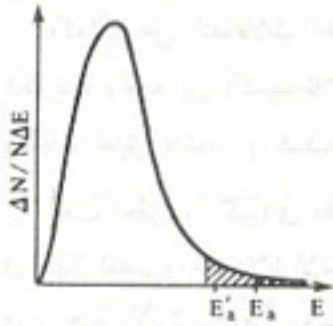


يمثل الشكل ٦٦ العلاقة بين طاقات تنشيط التفاعلات في وجود الحفز أو بدونه ، حيث نرى بوضوح أن الحفز يخفف طاقة تنشيط كل من التفاعل المباشر والعكوس بمقدار واحد . ومن هنا ينتج أن الحفز يجعل التفاعلين المباشرين والعكوسيين بعدد متساو من المرات .

وتظهر على الشكل ٦٧ العلاقة بين عدد الجزيئات الفعالة أثناء وجود أو غياب الحفز . ولقد درست المركبات الوسطية في عدد من التفاعلات حيث تبين أنها ، بوجه عام ، نواتج غير ثابتة وفعالة جداً .

الشكل ٦٧ . تأثير الحفز على عدد الجزيئات الفعالة :

E₀ - طاقة التنشيط في حال غياب
 الحفز . E₀' - طاقة التنشيط في حال
 وجود الحفز . تساوى مساحة القطاع المنخفض
 الواقع إلى يمين E₀ نسبة الشرنقات الفعالة في
 حال غياب الحفز . بينما تساوى مساحة
 القطاع الواقع إلى يمين E₀' نسبة الجزيئات
 الفعالة في حال وجود الحفز .



تستخدم الحوافز على نطاق واسع في الصناعة الكيميائية . ويمكن أن تتعجل التفاعلات تحت تأثير الحوافز بعدة ملايين من المرات أو أكثر . وفي بعض الحالات يمكن تحت تأثير الحوافز أن تثار التفاعلات التي لا تجري عملياً بدونها في الشروط المعينة . ويميز بين الحفز المتجانس والحفز اللامتجانس . ففي الحفز المتجانس يشكل الحفز مع المواد المتفاعلة طوراً واحداً (غاز أو محلول) . أما في الحفز اللامتجانس ، فيوجد الحفز في الحالة على شكل طور مستقل . وكمثال على الحفز المتجانس نخص بالذكر التفكك الحفزي لثاني أكسيد (بيروكسيد) الهيدروجين إلى ماء وأكسجين في محلول مائي . فالأيونات $Cr_2O_7^{2-}$ و WO_4^{2-} و MoO_4^{2-} التي تحفز تفكك فوق أكسيد الهيدروجين تشكل مع هذا الأخير (أي فوق أكسيد الهيدروجين) مركبات وسطية تتفكك فيها بعد مطلقاً الأكسجين .

يستخدم الحفز اللامتجانس على نطاق واسع في الصناعة الكيميائية . فالقسم الأكبر من منتجات هذه الصناعة في الوقت الحاضر يصنع عن طريق الحفز اللامتجانس . ويجري التفاعل في الحفز اللامتجانس على سطح الحفز . ومن هنا ينتج أن فاعلية الحفز تتوقف على مقدار هذا السطح وخواصه . فلكي يكون السطح كبيراً يجب أن يتمتع الحفز ببنية مسامية أو بوجود في حالة مفتتحة جداً (عالية النشت) . وأثناء التطبيق العملي يحمل الحفز عادة على حامل ذي بنية مسامية (كحجر الخفاف أو الأسبستوس أو غيرها) .

يجرى التفاعل أثناء الحفز اللامتجانس ، كما في حالة الحفز المتجانس ، عن طريق المركبات الوسطية الفعالة . ولكن هذه المركبات هنا هي المركبات السطحية المتكونة من تفاعل المواد المتفاعلة مع الحافز . فبعدما يمر التفاعل بعدد من المراحل التي تشترك فيها هذه المركبات الوسطية ينتهي بشكل النواتج النهائية ، ولن يستهلك الحافز نتيجة لذلك .
وكمثال على التفاعلات الحفزية اللامتجانسة نخص بالذكر أكسدة ثاني أكسيد الكبريت وتحويله إلى أكسيد ثلاثي أثناء الطريقة التلامسية لصناعة حمض الكبريتيك وكذلك تخليق النشادر وأكسدته أثناء صناعة حمض النيتريك .

يلعب الحفز دوراً كبيراً في الجمل البيولوجية . فمعظم التفاعلات الكيميائية التي تجري في جهاز الهضم ودم وخلايا الإنسان والحيوان هي تفاعلات حفزية . ونسمى الحواجز في هذه الحالة بالإنزيمات وهي بروتينات بسيطة أو معقدة . وهكذا يحتوي اللعاب على أنزيم البتيالين الذي يحفز تحول النشا إلى سكر . كما يحفز الأنزيم الموجود في المعدة ، وهو البيسين ، تفكك البروتينات . هذا ويوجد في جسم الإنسان حوالي ٣٠٠٠٠ من مختلف الأنزيمات التي يلعب كل منها دور الحافز الفعال في التفاعل المناسب .

٦١ - سرعة التفاعل في الجمل اللامتجانسة . تلعب التفاعلات اللامتجانسة دوراً هاماً في الصناعة . ويكفي أن نتذكر أن احتراق الوقود الصلب وتفاعلات تآكل الفلزات والسبائك مثلاً تنتمي إلى هذه التفاعلات .

نلاحظ بسهولة لدى دراستنا للتفاعلات اللامتجانسة أن هذه التفاعلات مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بعمليات نقل المادة . وبالفعل فإنه لكي يحدث تفاعل احتراق الكربون مثلاً لا بد من أن يتفصل باستمرار ثاني أكسيد الكربون المتكون أثناء التفاعل من على سطح الكربون وذلك للسماح لكميات جديدة من الأكسجين من الاقتراب إلى هذا السطح . وتحقق هاتان العمليتان (أي فصل CO_2 من على سطح الكربون وتوصيل O_2 إلى هذا السطح) عن طريق الحمل $convection$ (انتقال كتلة الغاز أو السائل) والانتشار ($diffusion$) .

إذن يمكن أثناء سير التفاعل اللامتجانس فرز ثلاث مراحل على الأقل :

١ - إيصال المادة المتفاعلة إلى السطح .

٢ - التفاعل الكيميائي على السطح .

٣ - فصل ناتج التفاعل من على السطح .

تجري المراحل الثلاث بسرعات متساوية عندما يتحقق نظام ثابت للتفاعل . وهنا تكون طاقة تنشيط التفاعل صغيرة في العديد من الحالات ، ولكن من الممكن أن تجري المرحلة الثانية (التفاعل الكيميائي) بسرعة كبيرة لو أن توصيل المادة المتفاعلة إلى السطح وأبعاد الناتج عنه يبان بسرعة كافية . إذن فسرعة تفاعلات كهذه تتعين بسرعة نقل المادة . ويمكن التوقع بأن سرعة هذه التفاعلات تزداد باشتداد عملية الحمل . وهذا ما تؤكدته التجربة . فتفاعل احتراق الكربون مثلاً $C + O_2 = CO_2$ الذي تتطلب مرحلته الكيميائية طاقة تنشيط صغيرة يجري بسرعة أكبر كلما اشتد توصيل الأكسجين (أو الهواء) إلى الكربون .

يبد أن سرعة التفاعل اللامتجانس لا تتعين في جميع الحالات بسرعة نقل المادة . فالمرحلة الثانية ، أي مرحلة التفاعل الكيميائي ، هي المرحلة المحددة للتفاعلات التي تكون طاقة تنشيطها كبيرة . ومن الطبيعي أن سرعة سير مثل هذه التفاعلات لن تزداد باشتداد عملية النقل . فتفاعل أكسدة الحديد بأكسجين الهواء الرطب مثلاً لن يتعجل في حال ازدياد دفع الهواء إلى سطح الفلز نظراً لأن طاقة تنشيط المرحلة الكيميائية من العملية كبيرة هنا .

تسمى المرحلة التي تعين سرعة سير التفاعل بالمرحلة المحددة وهي في المثال الأول مرحلة نقل المادة وفي المثال الثاني مرحلة التفاعل الكيميائي .

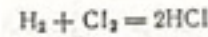
٦٢ - التفاعلات المتسلسلة . كانت دراستنا حتى الآن مقتصرة على التفاعلات الكيميائية التي تجري بسهولة نسبية . ففي مثل هذه التفاعلات يجري كل فعل أساسي في التفاعل (أي كل اصطدام بين الجزيئات الفعالة للمواد المتفاعلة) بغض النظر عن نتائج الأفعال الأساسية السابقة له . ويؤدي هنا العدد الكبير لهذه الأفعال المستقلة عن بعضها إلى تشكل كمية محسوسة من ناتج التفاعل .

ولكن هناك مجموعة واسعة من التفاعلات التي تجري على نحو أعقد من ذلك . إذ ترتبط إمكانية حدوث كل فعال أساسي في هذه التفاعلات بما حققه الفعل السابق وهو يؤمن ، بدوره ، حدوث الفعل التالي . ويعتبر هنا تشكل كمية محسوسة من ناتج التفاعل محصلة لسلسلة من الأفعال الأساسية في هذا التفاعل . وتسمى هذه التفاعلات عندئذ بالتفاعلات المتسلسلة .

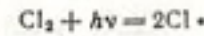
تجرى التفاعلات المتسلسلة باشتراك المراكز الفعالة كالذرات أو الأيونات أو الشقوق (أقسام من الجزيئات) التي تملك الكثرونات غير متزاوجة وتظهر من جراء ذلك فاعلية عالية جدا. ومن الممكن أن تلعب الذرات مثل $H \cdot$ و $\cdot Cl$ و $\cdot O$ أو مجموعة من الذرات $H \cdot \overset{\cdot}{C} : H$ و $\cdot \overset{\cdot}{O} : H$ دور المراكز الفعالة.

ولدى تفاعل المراكز الفعالة مع جزيئات المواد الأصلية تتكون جزيئات ناتج التفاعل وتظهر جسيمات فعالة جديدة تقوم بدور المراكز الفعالة الفادرة على الدخول في تفاعل جديد. وعلى هذا الأساس تقوم المراكز الفعالة بخلق سلاسل من التحولات المتتابعة للمواد.

وكمثال بسيط على التفاعل المتسلسل نذكر تفاعل تخليق كلوريد الهيدروجين



يحدث هذا التفاعل بالضوء ويثار جزيء الكلور لدى امتصاصه كما من الطاقة الشعاعية $h\nu$ أي تظهر عند ذراته اهتزازات طاقية. ويتفكك الجزيء عندما تزيد طاقة الاهتزاز على طاقة الرابطة بين الذرات. ويمكن التعبير عن عملية التفكك الكيميائي الضوئي هذه بالمعادلة التالية:



وتتفاعل بسهولة ذرات الكلور الناتجة مع جزيئات الهيدروجين:



وتتفاعل ذرة الهيدروجين بدورها مع جزيء الكلور بسهولة:



ويستمر تتابع العمليات هذا فيما بعد: إذ يمكن أن يصل عدد الحلقات في هذا المثال إلى ١٠٠٠٠٠. ويتعبير آخر فإن كما متصلا واحداً من الضوء يؤدي إلى تشكيل حوالي مائة

عند كتابة الحسابات الفعالة توضع النقاط عادة للإشارة إلى الإلكترونات غير المتزاوجة فقط مثلاً: $H \cdot$ و $Cl \cdot$ و $\cdot OH$ و $\cdot Cl_2$

ألف جزيء من HCl . وتنتهي السلسلة عند اصطدام الذرة الحرة بجدار الوعاء الذي يجري فيه التفاعل. ويمكن أن تنتهي السلسلة عند اصطدام جسيمين فعالين بجسم واحد غير فعال مما يؤدي إلى اتحاد الجسيمات وتحويلها إلى جزيء. بينما يحمل الجسيم غير الفعال معه الطاقة المنتشرة. ويتم في مثل هذه الحالات ما يسمى بقطع السلسلة.

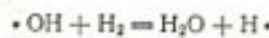
إذن فهذه هي آلية التفاعل المتسلسل غير المتفرع: في كل فعل أساسي يشكل المركز الفعال، بالإضافة إلى جزيئات نواتج التفاعل، مركزاً فعالاً جديداً.

وفي العشرينات من هذا القرن، وبينما كان ن. سيميونوف يقوم مع مساعديه بدراسة حركية العمليات المختلفة اكتشف ظواهر لا يمكن تفسيرها استناداً إلى المفاهيم التي كانت سائدة في ذلك الوقت والمتعلقة بآلية التفاعلات الكيميائية. ولقد اقترح سيميونوف عندئذ نظرية التفاعلات المتسلسلة المتفرعة التي يؤدي فيها تفاعل الشق الحر مع جزيء المادة الأصلية إلى تشكل مركزين أو أكثر من المراكز الفعالة الجديدة. ويتابع أحد المراكز نحو السلسلة القديمة بينما تبدأ المراكز الأخرى بتشكيل سلاسل جديدة. وعندئذ تنفرع السلسلة ويتعجل التفاعل كثيراً.

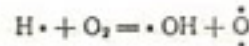
ينسب إلى التفاعلات المتسلسلة المتفرعة تفاعل تشكل الماء من المواد البسيطة. ولقد أثبتت التجربة كما أكدت الحسابات الآلية التالية لهذا التفاعل: عند تسخين أو إمرار شحنة كهربائية في خليط من الهيدروجين والأكسجين تتفاعل جزيئات هذين الغازين مكونة شقين هيدروكسيليبيين:



وتتفاعل الشقوق $\cdot OH$ بسهولة مع جزيء الهيدروجين

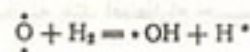


حيث يتكون نتيجة لذلك جزيء من الماء وذرة هيدروجين حرة. وتتفاعل هذه الأخيرة مع الجزيء O_2 مكونة جسيمين فعالين جديدين:



• نيفولاي سيميونوف (١٨٩٦-١٩٨٦) أكاديمي حائز على جائزة لينين وجائزة الدولة وجائزة نوبل وعمل العمل الاشتراكي. وهو أول من وضع نظرية التفاعلات المتسلسلة وبرهن عليها تجريبياً ثم أوجد اعتماداً عليها نظرية الاشتعال والاضغابات ذات الأهمية العملية الكبيرة.

كما تعطى ذرة الأكسجين بتفاعلها مع الجزيء H_2 مركزين فعالين جديدين :



وعليه يزداد عدد الجسيمات الفعالة وترتفع سرعة التفاعل كثيراً إذا لم تحدث عمليات قطع السلاسل .

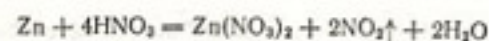
تجرى حسب الآلية المتسلسلة تفاعلات كيميائية هامة مثل تفاعل الاحتراق والانفجار وعمليات أكسدة الهيدروكربونات (الحصول على الكحولات والألدهيدات والكيثونات والأحماض العضوية) وتفاعلات البلمرة (polymerization). ولهذا تشكل نظرية التفاعلات المتسلسلة القاعدة العلمية لعدد من مجالات الصناعة والتكنولوجيا الكيميائية الهامة .

وتتنمى إلى العمليات المتسلسلة أيضاً التفاعلات المتسلسلة النووية التي تجري في المفاعلات النووية أو أثناء انفجار القنبلة الذرية . ويلعب النيوترون دور الجسيم الفعال هنا حيث يؤدي نفوذه داخل نواة الذرة إلى تفكك هذه النواة فتنتقل عندئذ كمية كبيرة من الطاقة وتتكون نيوترونات حرة جديدة تتابع سلسلة التحولات النووية .

٦٣ - التفاعلات العكوسة واللاعكوسة . التوازن الكيميائي . تقسم جميع التفاعلات الكيميائية إلى فئتين : تفاعلات لا عكوسة وعكوسة . وتجرى التفاعلات اللاعكوسة حتى النهاية أى حتى تستهلك كلياً إحدى المواد المتفاعلة . أما التفاعلات العكوسة ، فلا تجري حتى النهاية ولا تستهلك فيها كلياً المواد المتفاعلة . ويتوقف هذا الاختلاف على أن التفاعل اللاعكوس في الاتجاهين المباشر والعكسي على حد سواء .

ولندرس الآن المثالين التاليين :

مثال ١ . يجري التفاعل بين الزنك وحمض النيتريك المركز حسب المعادلة التالية :



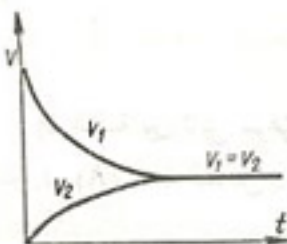
ففي حال وجود كمية كافية من حمض النيتريك ينتهى التفاعل فقط عندما يذوب الزنك كله . ومهما حاولنا أن يجري هذا التفاعل في الاتجاه العكسي (بإمرار ثاني أكسيد النيتروجين خلال محلول نترات الزنك لن يتكون فلز الزنك ولا حمض النيتريك) فإنه لن يتيسر لنا ذلك . إذن ، فتفاعل الزنك مع حمض النيتريك تفاعل لاعكوس .

مثال ٢ . يتم تخليق النشادر حسب التفاعل التالي :



فإذا خلطنا مولاً واحداً من النيتروجين مع ثلاثة مولات من الهيدروجين ، ووضعنا الجملة في شروط ملائمة لسير التفاعل ، ثم قفنا بعد مرور فترة كافية من الزمن بتحليل الخليط الغازي ، وجدنا أن نتائج التحليل تثبت أن الجملة لا تحتوى على ناتج التفاعل (النشادر) فحسب بل وتحتوى على المادتين الأصليتين (النيتروجين والهيدروجين) أيضاً . والآن إذا استخدمنا في الشروط نفسها النشادر كإداة أصلية عوضاً عن خليط النيتروجين مع الهيدروجين وجدنا أن قسماً من النشادر يتفكك إلى نيتروجين وهيدروجين علماً بأن النسبة النهائية بين كميات المواد الثلاث تبقى كما كانت عليه عند استخدام خليط النيتروجين مع الهيدروجين كإداة أصلية . إذن ، فتخليق النشادر تفاعل عكوس .

ويوضع في معادلات التفاعلات العكوسة عوضاً عن إشارة المساواة سهمان يشيران إلى سير التفاعل في الاتجاهين المباشر والعكسي .

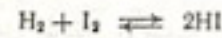


الشكل ٦٨ . تغير سرعة كل من التفاعل المباشر (١) والعكوس (٢) مع الزمن (t)

يمثل الشكل ٦٨ تغير سرعة كل من التفاعلين المباشر والعكسي مع الزمن . ففي أول الأمر أى عند خلط المواد الأصلية تكون سرعة التفاعل المباشر كبيرة بينما تساوى سرعة التفاعل العكسي الصفر . وعندما يجري التفاعل تستهلك المواد الأصلية وتنخفض تراكيزها ، مما يؤدي إلى انخفاض سرعة التفاعل المباشر . وفي الوقت نفسه تظهر نواتج التفاعل وترداد تراكيزها . ونتيجة لذلك يبدأ حدوث التفاعل العكسي حيث تزداد سرعته تدريجياً . ويحل التوازن الكيميائي عندما تساوى سرعتا التفاعلين المباشر والعكسي . وهكذا بنحقق التوازن بين النيتروجين والهيدروجين والنشادر في المثال الأخير .

يسمى التوازن الكيميائي بالتوازن الدينامي . ويقصد بذلك أن التفاعلين المباشر والعكسي يجريان بسرعة واحدة الأمر الذي لن يؤدي إلى حدوث تغيرات ملموسة في الجملة .

يتصف التوازن الكيميائي بقيمة تسمى بثابت التوازن الكيميائي . وسندرس هذا الثابت في مثال تخليق يوديد الهيدروجين :



يعبر استناداً إلى قانون فعل الكتلة عن سرعتي التفاعلين المباشر (v_1) والعكسي (v_2) بالمعادلتين^٥ :

$$v_1 = k_1 [H_2] [I_2]$$

$$v_2 = k_2 [HI]^2$$

وعند التوازن تتساوى سرعتا التفاعلين المباشر والعكسي :

$$k_1 [H_2] [I_2] = k_2 [HI]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]}$$

إن النسبة بين ثابتي سرعتي التفاعلين المباشر والعكسي هي ثابت أيضاً يسمى بثابت التوازن (K) لهذا التفاعل :

$$\frac{k_1}{k_2} = K$$

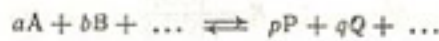
ومن هنا نحصل أخيراً على :

$$\frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]} = K$$

يتألف الطرف الأيمن في هذه المعادلة من التراكيز التي توجد فيها المواد المتفاعلة أثناء التوازن ، وتسمى هذه التراكيز بالتراكيز التوازنية . أما الطرف الأيسر ، فيعتبر قيمة ثابتة (عند درجة حرارة ثابتة) .

^٥ ندرس هذه الجملة في درجرات حرارة مرتفعة حيث يوجد اليود عندئذ في حالة بخار .

وفي الحالة العامة للتفاعل العكوس



يعبر عن ثابت التوازن بالمعادلة التالية :

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

وهنا ترمز الحروف الكبيرة إلى صيغ المواد بينما ترمز الحروف الصغيرة إلى معاملات هذه المواد في المعادلة .

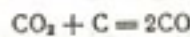
إذن ، فعند درجة حرارة ثابتة يعتبر ثابت توازن التفاعل العكوس قيمة ثابتة تدل على تلك النسبة بين تراكيز نواتج التفاعل (البسط أو الصورة) والمواد الأصلية (المقام أو المخرج) التي تتحقق أثناء التوازن . تدل معادلة ثابت التوازن على أن تراكيز جميع المواد المشتركة في التفاعل مرتبطة فيما بينها في شروط التوازن . إذ أن تغير تركيز إحدى المواد يتبعه تغير في تركيز جميع المواد الأخرى . وبالتسوية تظهر تراكيز جديدة توافق النسبة بينها ثابت التوازن .

تعبّر القيمة العددية لثابت التوازن كتقريب أولى عن محصول^٦ التفاعل المعنى . فمثلاً عندما $K \gg 1$ يكون محصول التفاعل عالياً نظراً لأن :

$$[P]^p [Q]^q \dots \gg [A]^a [B]^b \dots$$

أي أنه أثناء التوازن تكون تراكيز نواتج التفاعل أكبر بكثير من تراكيز المواد الأصلية وهذا يعني أن محصول التفاعل كبير أيضاً . وعندما $K \ll 1$ يكون محصول التفاعل صغيراً (لسبب مماثل للأول) .

وفي حالة التفاعلات اللامتجانسة تدخل في معادلة ثابت التوازن ، كما هو الحال في معادلة قانون فعل الكتلة (راجع البند ٥٨) ، تراكيز تلك المواد التي توجد في طور غازي أو سائل فقط . فمثلاً نرى من أجل التفاعل :



^٦ يعرف محصول التفاعل بأنه النسبة بين كمية المادة الناتجة وكميتها التي كان من الممكن الحصول عليها فيما إذا جرى التفاعل حتى النهاية .

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

تتعلق قيمة ثابت التوازن بطبيعة المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة . ولكنها لا تتعلق بوجود الحواجز . فقد سبق وذكرنا أن ثابت التوازن يساوى النسبة بين ثابتى سرعتى التفاعلين المباشر والعكسى . وبما أن الحافز يغير طاقة تنشيط كل من التفاعلين المباشر والعكسى تغيراً متساوياً (راجع الفقرة ٦٠) ، لذا لن يؤثر على النسبة بين ثابتى سرعتيهما . إذن لن يؤثر الحافز على قيمة ثابت التوازن ، وبالتالي لن يستطيع رفع أو خفض محصول التفاعل . ولكنه يستطيع فقط تعجيل أو تأخير حلول التوازن .

٦٤ - انزياح التوازن الكيميائى . مبدأ لوشاتوليه . عندما توجد الجملة فى حالة توازن فإنها تبقى فى هذه الحالة ما دامت الشروط أو الظروف الخارجية ثابتة . وحالما تتغير الشروط تخرج الجملة من التوازن (أى تتغير سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى تغيراً مختلفاً) ويمجرى التفاعل عندئذ . وأكثر حالات اختلال التوازن أهمية هى الحالات الناجمة عن تغير تركيز مادة ما من المواد المشتركة فى التوازن وكذلك الاختلال الناجم عن تغير الضغط أو درجة الحرارة .

وسندرس كل حالة من هذه الحالات .

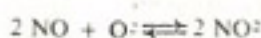
اختلال التوازن من جراء تغير تركيز إحدى المواد المشتركة فى التفاعل . لنفرض أن الهيدروجين ويوديد الهيدروجين وأبخرة اليود توجد فى حالة توازن فيما بينها عند درجة حرارة معينة وتحت ضغط معين . ولندخل إلى الجملة كمية إضافية من الهيدروجين . فبناء على قانون فعل الكتلة تؤدي زيادة تركيز الهيدروجين إلى زيادة سرعة التفاعل المباشر أى تفاعل تخليق HI بينما تبقى سرعة التفاعل العكسى دون تغيير . وسيجرى التفاعل فى الاتجاه المباشر بسرعة أكبر منها فى الاتجاه العكسى . وسنخفض نتيجة لذلك تركيز كل من الهيدروجين وأبخرة اليود الأمر الذى ينجم عنه إبطاء التفاعل المباشر كما سيزداد تركيز HI مما يسبب تعجيل التفاعل العكسى . وبعد مرور فترة من الزمن تتساوى من جديد سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى ويتحقق توازن جديد يكون فيه تركيز HI أعلى مما كان عليه قبل إضافة H₂ ويكون تركيز I₂ أقل من السابق .

تسمى عملية تغير التراكيز الناجمة عن اختلال التوازن بانزياح التوازن . وعندما تزداد

تراكيز المواد الواقعة فى الطرف الأيمن من المعادلة (وتنخفض طبعاً فى الوقت نفسه تراكيز المواد الواقعة فى الطرف الأيسر) يقال بأن التوازن يتزاح نحو اليمين أى باتجاه سير التفاعل المباشر . وفى الحالة المعاكسة يقال بأن التوازن يتزاح نحو اليسار أى باتجاه التفاعل العكسى . وفى المثال السابق يتزاح التوازن نحو اليمين . وهنا تدخل فى التفاعل تلك المادة التى أدى ازدياد تركيزها إلى اختلال التوازن أى أن تركيز هذه المادة ينخفض .

إذن ، فعندما يزداد تركيز مادة من المواد المشتركة فى التفاعل يتزاح التوازن بالاتجاه المؤدى إلى استهلاك هذه المادة . وبالعكس عندما ينخفض تركيز مادة ما من هذه المواد يتزاح التوازن بالاتجاه المؤدى إلى تكوين هذه المادة .

اختلال التوازن من جراء تغير الضغط (عن طريق خفض أو زيادة حجم الجملة) . ويمكن أن يحتل توازن التفاعل الذى تشترك فيه غازات فقط عند تغير حجم الجملة . لندرس الآن تأثير الضغط على التفاعل بين آحادى أكسيد النيتروجين والأكسجين



لنفرض أن المزيج المؤلف من NO و O₂ و NO₂ يقع فى حالة توازن عند درجة حرارة معينة . والآن نخفض حجم الجملة مرتين دون تغيير درجة الحرارة ، فتزداد فى أول الأمر الضغوط الجزئية وتراكيز هذه الغازات مرتين ، ولكن النسبة سرعتى التفاعلين المباشر والعكوس تتغير عندئذ أى أن التوازن يحتل من جراء ذلك .

والحقيقة أنه كانت لتراكيز الغازات قبل ازدياد الضغط قيم توازنية [NO]_{eq} و [O₂]_{eq} و [NO₂]_{eq} وكانت سرعتا التفاعلين المباشر والعكوس تتعینان بالمعادلتين :

$$r_1 = k_1 [O_2]_{eq} [NO]_{eq}^2$$

$$r_2 = k_2 [NO_2]_{eq}^2$$

وبعد الانضغاط مباشرة تأخذ تراكيز الغازات القيم التالية [NO]_{eq} و 2[O₂]_{eq} و 2[NO₂]_{eq} . عندئذ تتعین سرعتا التفاعلين المباشر والعكسى بالمعادلتين :

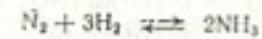
$$r_1' = k_1 2 [N_2]_{eq} (2 [H_2]_{eq})^3 = 16k_1 [N_2]_{eq} [H_2]_{eq}^3$$

$$r_2' = k_2 (2 [NH_3]_{eq})^2 = 4k_2 [NH_3]_{eq}^2 = 4r_2$$

وهكذا تزداد سرعة التفاعل المباشر ٨ مرات بينما تزداد سرعة التفاعل العكسي ٤ مرات فقط نتيجة ازدياد الضغط . عندئذ يحتل التوازن في الجملة ، أى أن التفاعل المباشر سيغلب على التفاعل العكسي . وبعد فترة من الزمن تتساوى من جديد سرعتا التفاعلين المباشر والعكسي ويحل توازن جديد حيث تزداد عندئذ كمية NO₂ في المزيج ، أى أن التوازن يتزاح نحو اليمين .

نرى بسهولة أن الاختلاف في تغير سرعتي التفاعلين المباشر والعكسي يعود إلى أن عدد جزيئات الغازات في الطرف الأيسر من معادلة التفاعل يختلف عنه في الطرف الأيمن : فهناك جزيء واحد من الأكسجين وجزيئات من آحادى أكسيد النتروجين (مجموعها ثلاثة جزيئات من الغازات) تتحول إلى جزيئين من ثنائى أكسيد النتروجين . وضغط الغاز هو محصلة اصطدامات جزيئاته بجدار الوعاء . فعند تساوى الشروط الأخرى ، يزداد ضغط الغاز كلما ازداد عدد الجزيئات الموجودة في الحجم المعنى للغاز . ولهذا يؤدي التفاعل الذى يزداد فيه عدد جزيئات الغازات إلى ارتفاع الضغط بينما يؤدي التفاعل الذى يتناقص فيه عدد جزيئات الغازات إلى انخفاض الضغط . وبناء على ذلك يمكن صياغة تأثير الضغط على التوازن الكيميائى كما يلي :

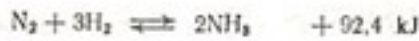
عندما يزداد الضغط عن طريق انضغاط الجملة يتزاح التوازن باتجاه انخفاض عدد جزيئات الغازات أى باتجاه انخفاض الضغط . وعندما ينخفض الضغط يتزاح التوازن باتجاه ازدياد عدد جزيئات الغازات أى باتجاه ارتفاع الضغط . وعندما يجرى التفاعل دون تغير في عدد جزيئات الغازات فإن التوازن لن يحتل عندئذ سواء عند انضغاط أو تمدد الجملة . وهكذا نرى في الجملة



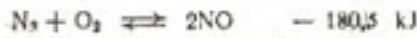
أن التوازن لن يحتل عند تغير الحجم . ولن يتعلق محصول HI بالضغط .

اختلال التوازن من جراء تغير درجة الحرارة . يتزاح توازن معظم التفاعلات الكيميائية عندما تتغير درجة الحرارة . وتعتبر إشارة الأثر الحرارى للتفاعل العامل الذى يحدد اتجاه اتزاح التوازن هنا . ويمكن البرهان على أن التوازن يتزاح باتجاه التفاعل الماص للحرارة عند ارتفاع درجة الحرارة وباتجاه التفاعل الناشئ للحرارة عند انخفاض درجة الحرارة .

وهكذا ، فإن تخليق النشادر هو تفاعل ناشر للحرارة :



ولهذا يتزاح التوازن في الجملة H₂-N₂-NH₃ عند ارتفاع درجة الحرارة نحو اليسار أى باتجاه تفكك النشادر نظراً لأن هذه العملية يرافقها امتصاص حرارة . وبالمقابل ، فإن تخليق أكسيد النتروجين ثنائى التكافؤ تفاعل ماص للحرارة :



ولهذا يتزاح التوازن في الجملة N₂-O₂-NO أثناء ارتفاع درجة الحرارة نحو اليمين ، أى باتجاه تشكيل NO .

إن القوانين التى تظهر في أمثلة اختلال التوازن الكيميائى المذكورة أعلاه هي حالات خاصة لمبدأ عام يحدد تأثير مختلف العوامل على الجمل التوازنية . ويعرف هذا المبدأ تحت اسم مبدأ لوشاتوليه ويصاغ لدى تطبيقه على التوازنات الكيميائية كما يلي :

إذا حدث فعل ما من الخارج على جملة تقع في حالة توازن اتزاح التوازن من جراء العمليات الجارية في هذه الجملة نحو الاتجاه الذى يضعف الفعل الحادث .

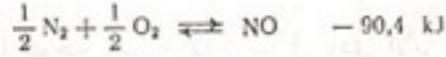
وفي الحقيقة ، أنه عندما تدخل في الجملة إحدى المواد المشتركة في التفاعل يتزاح التوازن في اتجاه استهلاك هذه المادة وعند ارتفاع الضغط يتزاح التوازن بحيث ينخفض الضغط في الجملة . وعندما ترتفع درجة الحرارة يتزاح التوازن في اتجاه التفاعل الماص للحرارة أى أن درجة الحرارة تنخفض في الجملة .

لا ينطبق مبدأ لوشاتوليه على التوازنات الكيميائية فحسب ، بل ويسرى على مختلف التوازنات الكيميائية الفيزيائية أيضاً . فانزياح التوازن عند تغير الشروط في عمليات كالغليان والتبلور والذوبان يتم حسب مبدأ لوشاتوليه أيضاً .

٦٥ - العوامل المحددة لاتجاه سير التفاعلات الكيميائية . لقد استعرضنا في البنود السابقة عدة أمثلة تبين أن كل تفاعل كيميائى يجرى تلقائياً في اتجاه معين عند شروط محددة . وهكذا نرى أن تفاعل تشكل بخار الماء الناشئ للحرارة



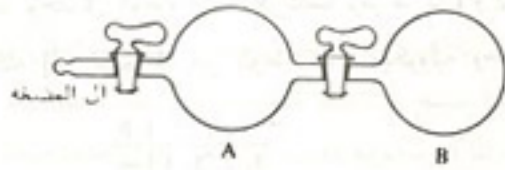
تفكك الماء المذكور أعلاه أو تفاعل تخليق أكسيد النيتروز الذي يجرى عند درجات حرارة عالية :



والأكثر من ذلك ، فإن مبدأ السمي نحو بلوغ قيمة صغيرة للطاقة الداخلية يشترط أن تصل جميع التفاعلات الناشئة للحرارة حتى النهاية أي أنه بنى إمكانية حدوث تفاعلات عكوسة ، ولكن مثل هذه التفاعلات موجودة بالفعل .

ولنتذكر الآن أنه توجد بين الجمل الميكانيكية جمل لا يجوز تفسير سلوكها على أنه مجرد توجيه للعمليات نحو بلوغ قيمة صغيرة لطاقة الجهد . وهي جمل تتألف من عدد كبير جدا من الدقائق . فزى مثلاً أن الجزيئات الداخلة في تركيب الهواء تتوزع حول الأرض مكونة طبقة جوية يبلغ سمكها عدة كيلومترات ولكنها لا تسقط على الأرض بالرغم من أن الوضع الأكثر انخفاضاً للجزيء هو الوضع الموافق للقيمة الصغيرة لطاقة جهد هذا الجزيء . تتألف الجمل الكيميائية من عدد ضخم من الدقائق أيضاً . ولهذا ، فمن غير المستغرب أن الميل نحو بلوغ قيمة صغيرة للطاقة الداخلية هنا لا يعتبر العامل الوحيد المحدد لسلوك هذه الجمل .

ولأخذ فكرة عن العامل الثاني المؤثر على اتجاه التفاعل نستعرض عملية ما تجرى تلقائياً ولا يرافقها أثر حراري ، كعملية تمدد غاز متخلخل مثلاً .



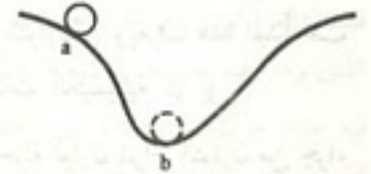
الشكل ٧٠ . وعاء يتألف من قسمين : يجرى القسم A غازاً متخلخلاً والقسم B مفرغ من الهواء .

لنفرض أنه يوجد غاز متخلخل في القسم A من وعاء مقسوم إلى قسمين (الشكل ٧٠) . ويكون متوسط المسافة بين الجزيئات في هذا الغاز كبيراً . ففي هذه الحالة لن تتعلق الطاقة الداخلية للغاز بدرجة تخلخله . ويكون القسم الثاني B من الوعاء خالياً من الغاز . وعندما نفتح الصنبور الواصل بين قسمي الوعاء فإن الغاز سيشتد تلقائياً في جميع

يجري كلياً في الاتجاه المباشر عند درجات حرارة منخفضة ° . ولكن هذا التفاعل يبدأ السير في الاتجاه العكسي عند درجات حرارة عالية ، حيث يتفكك بخار الماء متحولاً إلى هيدروجين وأكسجين . وفي جميع الحالات يمكن نتيجة التفاعل بلوغ حالة توازن كيميائي مستقر إلا أن حالة التوازن نفسه تختلف باختلاف الشروط التي يجرى فيها التفاعل .

وهنا يطرح السؤال التالي : ما هو سبب التوجيه المحدد للعمليات الكيميائية وما هي العوامل التي تؤمن هذه الحالة أو تلك للتوازن الكيميائي ؟

من المعروف أن التوازن المستقر في الجمل الميكانيكية يوافق قيمة صغيرة لطاقة جهد الجملة . وهكذا يحدث عندما تتدحرج كرة تلقائياً من الوضع a على سطح مائل (شكل ٦٩) حيث تتحول طاقة جهدها أولاً إلى طاقة حركية لحركة الكرة ككل ثم تتحول إلى طاقة للمحركة الحرارية للجزيئات وتوجد الكرة في الوضع b في حالة توازن



الشكل ٦٩ . كرة تتدحرج تلقائياً من الوضع a إلى الوضع b .

ومن الطبيعي أن نفترض أن العمليات الكيميائية أيضاً يجب أن تجرى تلقائياً باتجاه انخفاض الطاقة الداخلية للجملة أي في الاتجاه الذي يوافق الأثر الحراري الموجب للتفاعل . وبالفعل تدل التجربة على أن التفاعلات الناشئة للحرارة هي التي تجرى تلقائياً في الشروط العادية .

إلا أن محاولة تفسير توجيه العمليات الكيميائية بأنه مجرد السمي نحو بلوغ قيمة صغيرة للطاقة الداخلية يتعارض مع الواقع . وهكذا تجرى تلقائياً عند درجات حرارة عادية عمليات ذوبان العديد من الأملاح وهي عمليات ماصة للحرارة وكذلك بعض التفاعلات الكيميائية الماصة للحرارة . وبارتفاع درجة الحرارة يزداد عدد التفاعلات التي تبدأ بالسير تلقائياً في اتجاه العملية الماصة للحرارة . وكمثال على هذه التفاعلات نخص بالذكر تفاعل

* تكون سرعة هذا التفاعل بدون حافز صغيرة جداً في الشروط العادية . إلا أن وجود الحافز كالكالسيوم الهليني مثلاً يجعل عملية تشكل الماء تجرى بسرعة كبيرة .

A	B	A	B
1,2	3,4	2,3	1,4
1,3	2,4	2,4	1,3
1,4	2,3	3,4	1,2

إذن ، فاحتمال توزيع جزيئات الغاز بصورة متساوية في حجم الوعاء كله يبدو أكبر من احتمال انتقالها إلى قسم منه . ومن الطبيعي أن يكون التوزيع المتساوي للغاز أكثر حدوثاً من وجوده كلياً في قسم من الوعاء . عندما توجد في الوعاء ستة جزيئات ، فإن انتقالها إلى قسم من الوعاء (أي انضغاط الغاز تلقائياً حتى نصف الحجم الأولي الذي يشغله) يوافق ، كما في السابق حالة ميكروية واحدة فقط . ولكن توزيع الغاز بصورة متساوية في قسمي الوعاء يوافق ٢٠ تجمعاً ممكنًا للجزيئات أي ٢٠ حالة ميكروية مختلفة :

A	B	A	B	A	B	A	B
1,2,3	4,5,6	1,3,5	2,4,6	2,3,4	1,5,6	2,5,6	1,3,4
1,2,4	3,5,6	1,3,6	2,4,5	2,3,5	1,4,6	3,4,5	1,2,6
1,2,5	3,4,6	1,4,5	2,3,6	2,3,6	1,4,5	3,4,6	1,2,5
1,2,6	3,4,5	1,4,6	2,3,5	2,4,5	1,3,6	3,5,6	1,2,4
1,3,4	2,5,6	1,5,6	2,3,4	2,4,6	1,3,5	4,5,6	1,2,3

والآن تصبح ظاهرة الانضغاط التلقائي للغاز أي تجمع جزيئاته في قسم من الوعاء أقل حدوثاً بينما يزداد احتمال حدوث توزيع الغاز بصورة متساوية في جميع أرجاء الوعاء . إذن يزداد بسرعة كبيرة احتمال حدوث توزيع متساو وعشوائي للغاز في الوعاء كلما ازداد عدد الجزيئات بينما يصبح عندئذ الانضغاط التلقائي للغاز عملية أقل احتمالاً . وإذا تذكرنا الآن أن الكميات الماكروسكوبية العيانية من الغاز تحوي عدداً ضخماً من الجزيئات أصبح واضحاً أن الانضغاط التلقائي للغاز في تجربة حقيقية هو عملية غير ممكنة عملياً وأن ما يجري تلقائياً هو عملية تمدد الغاز العكسية والتي تؤدي إلى توزيع متساو وعشوائي لجزيئاته في جميع أرجاء الوعاء .

إن ظاهرة تمدد الغاز المدروسة أعلاه هي مثال على ظهور مبدأ توجيه العمليات نحو الحالة الأكثر احتمالاً أي نحو الحالة التي يتحقق فيها أعظم توزيع عشوائي للدقائق . ويتعين

أرجاء الوعاء ولن تتغير طاقته الداخلية عندئذ ، ولكنه ستحدث تلقائياً عملية تمدد الغاز بينما لن تحدث العملية العكسية ، أي عملية انضغاط الغاز تلقائياً .

وستوضح أسباب هذا التوجيه للعملية إذا درسنا في بادئ الأمر جملة نحوي عدداً قليلاً من الجزيئات . ولنفرض أنه يوجد في الوعاء جزيئان فقط نرمز لهما بـ 1 و 2 . يمكن أن يتم التوزيع المتساوي للغاز بين قسمي الوعاء والموافق لحالة عامة محددة له بحالتين ميكرويتين :

$$\begin{array}{c|c} A & B \\ \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & 1 \end{array}$$

وتتحقق الحالة العامة التي يقع الغاز كله أثناءها في قسم واحد من الوعاء (في القسم A مثلاً) بحالة ميكروية وحيدة :

$$\begin{array}{c|c} A & B \\ \hline 1, 2 & - \end{array}$$

ومن الواضح أن احتمال حدوث هذه الحالة العامة أو تلك للجملة يزداد كلما ازداد عدد الحالات الميكروية التي تتحقق بها الحالة العامة . ففي المثال المذكور أعلاه (جزيئان من الغاز فقط) يكون احتمال توزيع الغاز بصورة متساوية في الوعاء كله أكبر بمبرتين من احتمال انتقال الغاز إلى القسم A من الوعاء . ولنفرض الآن أنه توجد في الوعاء أربعة جزيئات نرمز لها بـ 1 و 2 و 3 و 4 . عندئذ توافق انتقال الغاز كله إلى القسم A من الوعاء حالة ميكروية وحيدة هي :

$$\begin{array}{c|c} A & B \\ \hline 1, 2, 3, 4 & - \end{array}$$

وفي غضون ذلك ، فإن توزيع الغاز بصورة متساوية بين قسمي الوعاء يمكن أن يتحقق الآن بست حالات ميكروية مختلفة :

الحالة العامة هي حالة المادة لتصف يتم محددة لحواصها الماكروسكوبية (العيانية) (كدرجة الحرارة والضغط والحجم ... الخ) . أما الحالة الميكروية ، فهي حالة المادة لتحديد فيها حالة كل دقيقة (جزيء أو ذرة) . ويوافق كل حالة عامة عدداً كبيراً من الحالات الميكروية .

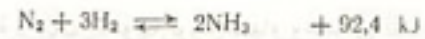
اتجاه السير التلقائي للتفاعلات الكيميائية بمحصلة فعل عاملين هما : الميل نحو انتقال الجلمة إلى الحالة ذات الطاقة الداخلية الصغرى والميل نحو بلوغ الحالة الأكثر احتمالاً .

وهكذا نرى في مثال الهواء المذكور أعلاه أن الميل نحو قيمة صغرى لطاقة الجهد يدفع الجزيئات الداخلة في تركيب الهواء إلى السقوط على الأرض في حين أن الميل نحو بلوغ احتمال أعظمي يجبر هذه الجزيئات على التوزع عشوائياً في الفراغ . وبالنتيجة ينشأ توزع متوازن ما للجزيئات يجعل تركيزها بالقرب من سطح الأرض كبيراً ويتضاءل كلما ارتفعنا نحو السماء .

وفي جعل الملح - الماء توافق الحالة البلورية للملح القيمة الصغرى للطاقة الداخلية في معظم الحالات . ولكن الحالة الأكثر احتمالاً للجلمة تبلغ عندما يتوزع الملح في الماء السائل توزعاً عشوائياً . ويتحقق نتيجة الفعل المشترك لهذين العاملين توازن يوافق تركيزاً معيناً لمحلول للملح المشبع .

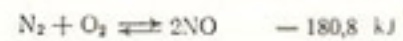
ونرى في التفاعلات الكيميائية أنه بمقتضى مبدأ توجيه العمليات نحو القيمة الصغرى للطاقة الداخلية تتحد الذرات مكونة جزيئات تنطلق عند تشكلها أكبر كمية من الطاقة . أما مبدأ توجيه العمليات نحو الحالة الأكثر احتمالاً ، فيدفع إلى حدوث تلك التفاعلات التي يزداد أثناءها عدد الدقائق (كتفاعلات تفكك الجزيئات إلى ذرات مثلاً) أو عدد الحالات الممكنة للذرات .

في حالة التفاعل



يوافق النشادر الطاقة الداخلية الصغرى للجلمة وهو يتكون عندما يجرى التفاعل نحو اليمين حتى النهاية . ولكن الحالة الأكثر احتمالاً للجلمة هي حالة خليط النروجين والهيدروجين ، الذي يتكون عند تفكك النشادر كلياً وذلك لأن عدد جزيئات الغازات يزداد عندئذ مرتين . وبنتيجة تأثير هذين العاملين يتحقق في الجلمة توازن يوافق نسبة معينة لتراكيز جميع المواد عند درجة حرارة معينة .

وفي التفاعل



تعود الطاقة الداخلية الصغرى إلى خليط النروجين والأكسجين الذي يتكون من جراء التفكك الكامل لأكسيد النيزوز . وبما أن عدد الدقائق لا يتغير أثناء حدوث هذا التفاعل ، لذا فإن استمرار التفاعل حتى النهاية سواء في الاتجاه المباشر أو العكسي لن يزيد احتمال حالة الجلمة . ولن يتغير عندئذ عدد الحالات الممكنة للذرات : ففي المواد الأصلية ترتبط كل ذرة من النروجين والأكسجين بذرة من العنصر نفسه (جزيئات N_2 و O_2) بينما ترتبط كل ذرة في ناتج التفاعل مع ذرة عنصر آخر (الجزء NO) . ويختلف الأمر عندما تجرى العملية جزئياً في الاتجاه المباشر أو العكسي . ويتيح من سير التفاعل جزئياً ، أى عند تواجد المواد الأصلية ونواتج التفاعل ، أن ذرات النروجين والأكسجين توجد في حالتين : إذ يرتبط قسم منها في الجزيئات N_2 و O_2 والقسم الآخر يرتبط في الجزيئات NO إذن ، فعدد الحالات الميكروية الممكنة لهذه الجلمة ، وبالتالي احتمال الحالة العامة الموافقة لها ، يزداد أثناء سير التفاعل جزئياً . وهكذا ، فإن الميل نحو انخفاض الطاقة الداخلية يساعد على سير التفاعل المعنى حتى النهاية في الاتجاه العكسي أما الميل نحو زيادة احتمال الحالة ، فيؤدى إلى سير التفاعل جزئياً في الاتجاه المباشر . وبالنظر إلى تأثير هذين العاملين في آن واحد ، فإن قسماً من خليط النروجين والأكسجين يتحول أثناء التسخين إلى NO ويتحقق عندئذ توازن بين المواد الأصلية وناتج التفاعل .

إن الميل نحو الانتقال إلى الحالة ذات الطاقة الداخلية الصغرى يظهر عند جميع درجات الحرارة بنسبة واحدة بينما يشتد الميل نحو بلوغ الحالة الأكثر احتمالاً كلما ارتفعت درجة الحرارة . ولهذا فإن الميل الأول فقط يكون نافذ المفعول في معظم الحالات عند درجات حرارة منخفضة . ونتيجة لذلك تجرى التفاعلات تلقائياً في اتجاه العملية الناشرة للحرارة . وكلما ارتفعت درجة الحرارة انزاح التوازن في الجلمل الكيميائية أكثر فأكثر باتجاه تفاعلات التفكك أو في اتجاه ازدياد عدد حالات الذرات . وهنا توافق كل درجة حرارة حالة توازن تتصف بنسبة معينة لتراكيز المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل .

هذا ويمكن التعبير كميًا عن هذين العاملين ونتيجة تأثيرهما المشترك . وتدرس القيم المعبرة عن ذلك في فرع الفيزياء المسمى بالثرموديناميكيا وتسمى بالقيم الترموديناميكية وتنسب إليها ، بنوع خاص ، الطاقة الداخلية والانتالپيا والأنتروبيا وطاقة جيبس

٦٦ - القيم الترموديناميكية . الطاقة الداخلية والانتالپيا . الطاقة الداخلية U للمادة (أو الجلمة) هي الطاقة الكاملة للدقائق المكونة للمادة المعنية (راجع البند ٥٤ أيضاً) . وهي

تتألف من مجموع الطاقة الحركية وطاقة الجهد للدقائق . والطاقة الحركية هي طاقة الحركة الانتقالية والاهتزازية والدورانية للدقائق . أما طاقة الجهد ، فننتجم عن قوى التجاذب والتدافع الناشئة بين الدقائق .

تتعلق الطاقة الداخلية بحالة المادة . ومن الممكن تعيين تغير الطاقة الداخلية للجسم ΔU في أية عملية كانت . ولنفرض أنه نتيجة عملية ما انتقلت الجسم من الحالة الابتدائية 1 إلى الحالة النهائية 2 حيث أنجزت عندئذ شغلاً قدره A وامتنعت من الوسط الخارجى حرارة قدرها Q . ومن الواضح أن الطاقة الداخلية للجسم ستقص بمقدار A وستزداد بمقدار Q وستساوى في الحالة النهائية

$$U_2 = U_1 + Q - A$$

حيث U_1 و U_2 الطاقة الداخلية للجسم في الحالتين الابتدائية (1) والنهائية (2) على التوالي . وإذا رمزنا إلى الفرق $\Delta U = U_2 - U_1$ أمكن كتابة المعادلة كما يلي :

$$\Delta U = Q - A$$

وتعتبر هذه المعادلة عن قانون حفظ الطاقة الذى ينص على أن تغير الطاقة الداخلية لا يتعلق بالطريق الذى تسلكه العملية وإنما بتغير فقط بالحالتين الابتدائية والنهائية للجسم . ولكن ما يتعلق بالطريق الذى تسلكه العملية هو ذلك القسم من الطاقة الذى يستهلك في إنجاز الشغل والقسم الآخر الذى يتحول إلى حرارة : وقد تختلف النسبة بين الشغل والحرارة . وبوجه خاص ، عندما تجرى العملية دون إنجاز أى شغل بما في ذلك شغل التمدد الموجه ضد الضغط الخارجى ، أى عندما لا يتغير حجم الجسم ، يكون :

$$\Delta U = Q_0$$

حيث Q_0 الحرارة التى تمتصها الجسم عند ثبات الحجم .

وتسمح المعادلة الأخيرة بتعيين تغير الطاقة الداخلية في عمليات مختلفة . فمثلاً عندما تسخن المادة عند حجم ثابت يتعين تغير الطاقة الداخلية بالسعة الحرارية لهذه المادة :

$$\Delta U = Q_0 = nC_v \Delta T$$

حيث C_v السعة الحرارية الجزيئية للمادة عند حجم ثابت و n عدد مولات المادة ، ΔT الفرق بين درجتى الحرارة النهائية والابتدائية .

إن تغير الطاقة الداخلية في حالة تفاعل كيميائى يجرى دون تغير في حجم الجسم يساوى الأثر الحرارى لهذا التفاعل مأخوذاً بإشارة معاكسة .

الانثالبي (enthalpy) غالباً ما تصادف في الكيمياء عمليات تجرى تحت ضغط ثابت . في هذه الحالة يفضل الاستعانة بقيمة الانثالبي H التى تتعين بالعلاقة

$$H = U + PV$$

وعندما يكون الضغط ثابتاً ولا يتحقق أثناء العملية سوى شغل التمدد $(A = P\Delta V)$. يكون

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

أو

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

وبمقارنة المعادلة الأخيرة بمعادلة الطاقة الداخلية $\Delta U = Q - A$ نجد في الشروط المذكورة أن

$$\Delta H = Q_0$$

حيث Q_0 الحرارة التى تمتصها الجسم تحت ضغط ثابت .

تسمح المعادلة الأخيرة بتعيين تغير الانثالبي في عمليات مختلفة . ويكون التعيين في هذه الحالة كما هو عليه في حالة الطاقة الداخلية مع فارق واحد وهو أن جميع القياسات يجب أن تجرى هنا تحت ضغط ثابت . فمثلاً ، يتعين تغير انثالبي المادة عند تسخينها بالسعة الحرارية لهذه المادة تحت ضغط ثابت

$$\Delta H = Q_0 = nC_p \Delta T$$

يساوى الشغل (A) الموجه ضد قوة الضغط الخارجى حاصل ضرب هذه القوة (F) بالطريق أو المسافة (Δl) أى $A = F\Delta l$ ولكن القوة تساوى حاصل ضرب الضغط (P) في السطح (S) الذى يؤثر عليه هذا الضغط : $PS = F$ ، $PS\Delta l = A$ أو $A = P\Delta V$

في المعادلات الكيميائية الحرارية (راجع البند ٥٥) تعتبر الحرارة التى تطلقها الجسم موجبة ، بينما يؤخذ العكس في معادلات الترموديناميك حيث تعتبر الحرارة التى تمتصها الجسم موجبة .

حيث n عدد مولات المادة و C_p السعة الحرارية الجزيئية للمادة تحت ضغط ثابت .
 إن تغير الانتالبيا عند تغير الحالة التجمعية للمادة وكذلك أثناء الانتقالات التآصلية
 يساوى بالقيمة المطلقة حرارة التحول المناسب (كالتصهار والغليان والتحول من تعديل
 modification إلى آخر) ويختلف معها في الإشارة . وأخيراً نجد في حالة التفاعل
 الكيميائي أن تغير الانتالبيا يساوى بالقيمة المطلقة الأثر الحرارى للتفاعل الذى يجرى عند
 درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت .

والانتالبيا ، كالطاقة الداخلية ، تصف الحالة الطاقية للمادة كما تتضمن الطاقة التى
 تصرف للتغلب على الضغط الخارجى أى الطاقة المصروفة على شغل التمدد . وتعبير
 الانتالبيا ، على غرار الطاقة الداخلية ، بحالة الجملة ولا تتعلق بالطريق الذى سلكته
 الجملة لبلوغ هذه الحالة . وفى الغازات يمكن أن يكون الفرق بين ΔU و ΔH أثناء هذه
 العملية أو تلك كبيراً . وفى الحمل الحالية من الغازات تكون تغيرات كل من الطاقة
 الداخلية والانتالبيا المرافقة للعملية قريبة من بعضها بعضاً . ويعزى ذلك إلى أن تغيرات
 الحجم (ΔV) أثناء العمليات التى تتعرض لها المواد فى الحالات المتكاثفة (أى فى الحالة
 الصلبة أو السائلة) صغيرة جداً عادة كما تكون قيمة $P\Delta V$ صغيرة عندئذ بالمقارنة
 مع ΔH .

٦٧ - القيم الترموديناميكية . الأنتروبيا وطاقه جيبس . كما ذكرنا فى البند ٦٥ ، فإن
 احتمال وجود الحالة العامة للجملة يزداد كلما ازداد عدد الحالات الميكروية التى يمكن أن
 تحقق فيها . ويكون عادة عدد الحالات الميكروية الموافقة لهذه الحالة العامة أو تلك
 للجملة كبيراً جداً . ويعود ذلك إلى ضخامة عدد الدقائق الموجودة فى الكميات
 الماكروسكوبية للمادة ، والتى تختلف كثيراً فى أوضاعها وسرعاتها .

ولقد تبين أن التعبير من هذا المنطلق عن حالة الجملة بمقدار يتناسب مع لوغاريتم
 احتمال وجود هذه الحالة أفضل من التعبير عنها بالاحتمال نفسه . ويسمى هذا المقدار
 بالأنتروبيا (entropy) . هذا وترتبط الأنتروبيا (S) بعدد (W) الحالات الميكروسكوبية
 المتساوية الاحتمال والتى يمكن أن تحققها الحالة الماكروسكوبية للجملة بالمعادلة :

$$S = k \lg W$$

حيث k معامل التناسب .

تتمتع البلورات المبنية بصورة صحيحة جداً بأصغر قيمة للأنتروبيا عند الصفر

المطلق . وتزداد نوعاً ما قيمة الأنتروبيا عند البلورات التى توجد فى بنيتها بعض الأخطاء
 نظراً لأن هذا الانحراف عن المثالية يمكن أن يتم بعدة طرائق . وتزداد الأنتروبيا دوماً
 بارتفاع درجة الحرارة نظراً لازدياد شدة حركة الدقائق وبالتالي ارتفاع عدد طرائق
 توضعها . وتزداد الأنتروبيا أيضاً عندما تتحول المادة من الحالة البلورية إلى السائلة
 وخاصة عند الانتقال من حالة سائلة إلى غازية . كما تتغير الأنتروبيا أثناء سير العمليات
 الكيميائية . وتكون هذه التغيرات كبيرة عادة فى حالة التفاعلات المؤدية إلى تغير عدد
 جزيئات الغاز : ذلك أن ازدياد عدد الجزيئات الغازية يؤدي إلى ارتفاع الأنتروبيا بينما
 يؤدي انخفاض هذا العدد إلى خفض قيمة الأنتروبيا .

والأنتروبيا ، كالطاقة الداخلية والانتالبيا ، تتعلق بحالة الجملة . ولكن ارتباط تغير
 الأنتروبيا بالحرارة يتعلق ، خلافاً لهاتين الدالتين ، بطريقة إجراء العملية أى بسرعتها .

وكما ذكرنا أعلاه ، فإن العلاقة بين الحرارة والشغل المنجز قد تختلف من عملية إلى
 أخرى . إلا أن الفرق بين هاتين القيمتين الذى يساوى تغير الطاقة الداخلية لا يتعلق
 بطريقة تحقيق العملية . فعندما تجرى العملية بسرعة يكون الشغل صغيراً وهو يزداد عندما
 تتباطأ العملية حيث يأخذ أكبر قيمة ممكنة عندما تصبح سرعة العملية بطيئة جداً (أى
 عندما تنقل العملية بخطوات صغيرة جداً من حالة توازن إلى أخرى قريبة جداً من الحالة
 الأولى) . ويسمى هذا التحول الذى يطرأ على العملية بالتحول الترموديناميكى العكوس
 أو التحول العكوس* اختصاراً .

وفى بعض الحالات يمكن أن نقرب بدقة عالية فى الشروط التجريبية من إجراء
 العملية بصورة عكوسة . ففى المختبر يمكن أن تجرى بصورة عكوسة كل من تفاعلات
 الأكسدة والاختزال (راجع البند ٩٨) وعملية انصهار الجسم الصلب وتبخير السائل .

وعندما تجرى العملية بصورة عكوسة وعند درجة حرارة ثابتة فإن تغير الأنتروبيا
 يرتبط مع الحرارة الممتصة بالمعادلة :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

* لا يجوز الخلط بين العكوسة الترموديناميكية كطريقة لإجراء العملية والعكوسة الكيميائية أى قدرة التفاعل على
 السير فى الاتجاهين المباشر والعكس .

حيث Q_{rev} كمية الحرارة التي تمتصها الجملة في عملية عكوسة متساوية الدرجة .
و T درجة الحرارة المطلقة .

هذا ويمكن بواسطة هذه المعادلة تعيين تغير الأنتروبيا عند انصهار وغليان المواد مثلاً .

وتدل المعادلة الأخيرة على أن أنتروبيا الجملة تزداد عند امتصاص كمية ما من الحرارة كلما انخفضت درجة الحرارة التي تمتص عندها هذه الحرارة . ويمكن توضيح هذا القول على النحو التالي : لنقدم كمية واحدة من الحرارة إلى عينتين متساويتين من المادة المعينة . ولنفرض عندئذ أن إحدى العينتين توجد في درجة حرارة منخفضة تساوي ١ درجة مطلقة مثلاً ، وتوجد الأخرى عند درجة حرارة عالية قدرها ١٠٠٠ درجة مطلقة مثلاً . فمن الواضح أن الارتفاع النسبي في سرعة حركة الدقائق وكذلك ارتفاع درجة عشوائيتها في التنظيم (وبالتالي ازدياد الأنتروبيا) سيكون في الحالة الأولى أكبر منه في الحالة الثانية .

وتقاس الأنتروبيا بوحدة الطاقة مقسومة على درجة الحرارة ، لذا يعبر عنها عادة بالجول/درجة مطلقة .

ويتبين في الزموديناميكا أنه يمكن استخدام دوال أخرى تعكس التأثير الذي يحدثه الميل نحو انخفاض الطاقة الداخلية والميل نحو بلوغ الحالة الأكثر احتمالاً للجملة على اتجاه سير العملية . وتكون عندئذ إشارة تغير دالة كهذه في هذا التفاعل أو ذلك مقياساً لإمكانية سير التفاعل تلقائياً . ففي التفاعلات المتساوية الحرارة (الايسوثرمية) (isotherma) التي تجري تحت ضغط ثابت تقوم بدور هذه الدالة طاقة جيبس G التي تسمى أيضاً بالجهد الايسوباري - الايسوثرمي أو الجهد الايسوباري فقط أو الطاقة الحرة تحت ضغط ثابت .

ترتبط طاقة جيبس مع الانثالبي والأنتروبيا ودرجة الحرارة بالمعادلة التالية

$$G = H - TS$$

* جوزاي ويلارد جيبس (١٨٣٩ - ١٩٠٣) فيزيائي أمريكي بارز وأحد مؤسسي الزموديناميكا الكيميائية والفيزياء الإحصائية .

وعندما يجري التفاعل تحت ضغط ثابت وعند درجة حرارة ثابتة (تسمى مثل هذه العملية بالعملية المتساوية الضغط والحرارة «الايوبارية الايسوثرمية») فإن تغير طاقة جيبس أثناء هذا التفاعل يساوي :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

وفي العملية العكوسة المتساوية الحرارة تساوي ΔG بالقيمة المطلقة وتختلف بالإشارة مع الشغل الأعظم المفيد الذي تنجزه الجملة في هذه العملية :

$$\Delta G = -A_{max}$$

ويقصد بالشغل المفيد كل الأشغال المنجزة أثناء العملية باستثناء شغل التمدد $P\Delta V$. ويمكن البرهان على أنه في حالة ثبات درجة الحرارة والضغط تجري التفاعلات تلقائياً باتجاه انخفاض طاقة جيبس . وبما أن ΔG تساوي بالقيمة المطلقة وتختلف بالإشارة مع الشغل الأعظم المفيد لذا يمكن صياغة هذا القول بعبارة أخرى : لا تجري بصورة تلقائية سوى التفاعلات التي يمكن إنجاز شغل مفيد على حساب طاقتها .

ولأخذ فكرة عن اتجاه سير هذا التفاعل أو ذلك عند درجات حرارة منخفضة وعالية يمكن الاستعانة بالمعادلات التقريبية لطاقة جيبس التفاعل المعنى . ففي درجات الحرارة المنخفضة يكون الحد T صغيراً كما تكون القيمة المطلقة لحاصل الضرب $T\Delta S$ صغيرة أيضاً . ففي هذه الحالة تصلح العلاقة $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$ من أجل التفاعلات ذات الأثر الحراري المرتفع . عندئذ يمكن إهمال الحد الثاني في الطرف الأيمن من المعادلة $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ونحصل على :

$$\Delta G \approx \Delta H$$

وفي درجات الحرارة المرتفعة (الحد T كبير عندئذ) تتحقق علاقة عكسية :

$$|\Delta H| \ll |T \Delta S|$$

ويهمال الحد الأول في الطرف الأيمن من معادلة جيبس نحصل على :

$$\Delta G \approx -T \Delta S$$

وتدل هاتان العلاقتان التقريبتان على أنه عند درجات حرارة منخفضة يمكن كتقريب أولى استخدام إشارة الأثر الحراري للتفاعل كمقياس لاتجاه سيره التلقائي بينا

تلعب إشارة تغير الأنثروبيا هذا الدور عند درجات الحرارة المرتفعة . وهذا يعني أن التفاعلات الناشئة للحرارة تجري تلقائياً عند درجات الحرارة المنخفضة بينما تجري تلقائياً التفاعلات التي يرافقها ازدياد الأنثروبيا عند درجات الحرارة المرتفعة .

ولا بد أن نضيف إلى ما ذكر أعلاه أن القيمة السالبة لـ ΔG العائدة لهذا التفاعل أو ذلك تدل بالذات على إمكانية سير هذا التفاعل فقط . والحقيقة أن التفاعل يمكن ألا يلاحظ عندئذ نظراً لأن سرعته قد تكون صغيرة . فبالرغم من تحقق الشرط $\Delta G < 0$ عندئذ إلا أن التفاعل لن يجري عملياً . ففي هذه الحالات لا بد من اللجوء إلى حافز ما بغية رفع سرعة التفاعل . وغالباً ما يلاحظ هذا الوضع عند درجات حرارة منخفضة .

٦٨ - القيم الترموديناميكية القياسية . الحسابات الكيميائية الترموديناميكية . تتعلق قيمة تغير طاقة جيبس أثناء التفاعل بدرجة الحرارة كما تتعلق بطبيعة تركيز المواد الأصلية والناجئة . ولتسهيل المقارنة بين مختلف التفاعلات تعتمد قيم ΔG المأخوذة في الشروط القياسية أي عند تراكيز متساوية للمواد (كالحالة النقية عند المواد المستقلة والتركيز المساوي ١ مول في ١٠٠٠ جرام من المذيب في حالة المحاليل والضغط الجزئي الذي يساوي الضغط الجوي العادي في حالة الغازات) . وتسمى حالة المادة الموجودة في الشروط القياسية بالحالة القياسية .

وتسمى القيم الترموديناميكية التي تصف المادة وهي في حالتها القياسية بالقيم القياسية . كما أن تغيرات القيم الترموديناميكية أثناء تفاعل تتحول فيه المواد الأصلية الموجودة في حالة قياسية إلى نواتج توجد في حالة قياسية أيضاً تسمى بالتغيرات القياسية للقيم المناسبة . ولقد اتفق على رسم القيم القياسية وتغيراتها بالإشارة « ° » . فثلاً يرمز إلى الأنثروبيا القياسية بـ S° كما يرمز إلى التغير القياسي للأنثالبيا بـ ΔH° وإلى التغير القياسي لطاقة جيبس بـ ΔG° .

يرتبط التغير القياسي لطاقة جيبس مع ثابت توازن التفاعل بالمعادلة .

$$\Delta G^\circ = -2,3RT \log K$$

وعند إبدال R بقيمتها ($8,31J / (mole \cdot K)$) تصبح قيمة ΔG° مساوية

$$\Delta G^\circ = -2,3 \cdot 8,31T \log K = -19,1 \log K \text{ J/mole}$$

أو

$$\Delta G^\circ = -0,01917 \log K \text{ kJ/mole}$$

تسمح هذه المعادلة ، بعد معرفة ΔG° . بحساب ثابت التوازن ، وبالعكس يمكن من قيمة ثابت التوازن المعينة تجريبياً تعيين ΔG° التفاعل . وتصلح هذه المعادلة لأية درجة حرارة كانت إلا أنها غالباً ما تستخدم من أجل الدرجة 25°C (298°K مطلقة) التي تؤخذ كدرجة قياسية . وعندئذ تسجل درجة الحرارة في أسفل الرمز :

$$\Delta G_{298}^\circ = -0,0191 \cdot 298 \log K_{298} \text{ kJ/mole}$$

أو

$$\Delta G_{298}^\circ = -5,69 \log K_{298} \text{ kJ/mole}$$

تستخدم عادة في حساب التغيرات القياسية للأنثالبيا وطاقة جيبس التفاعل الانثالبيا القياسية وطاقة جيبس القياسية لتفاعل تشكل المادة . وهاتان القيمتان تمثلان ΔG° و ΔH° لتفاعل تشكل المادة المعنية من مواد بسيطة في شروط قياسية . وعندما يشكل العنصر عدة مواد بسيطة تؤخذ المادة الأكثر ثباتاً بينها (في الشروط المعنية) . وتعتبر كل من انثالبيا وطاقة جيبس لتفاعل تشكل المواد البسيطة الأكثر ثباتاً مساوية الصفر .

وبناء على قانون هيس ، فإن التغير القياسي للأنثالبيا التفاعل (أو اختصاراً : الانثالبيا القياسية للتفاعل) يساوي مجموع الانثالبيات القياسية لتشكل نواتج التفاعل مطروحاً منها مجموع الانثالبيات القياسية لتشكل المواد الأصلية . وبصورة مماثلة فإن التغير القياسي لطاقة جيبس التفاعل (أو طاقة جيبس القياسية للتفاعل اختصاراً) يساوي مجموع طاقات جيبس القياسية لتشكل نواتج التفاعل مطروحاً منها مجموع طاقات جيبس القياسية لتشكل المواد الأصلية . وهنا تتم عمليات الجمع آخذين بعين الاعتبار عدد مولات المواد المشتركة في التفاعل حسب ما هي واردة في معادلة هذا الأخير .

تدرج في الجدول ٧ قيم الانثالبيا القياسية وطاقة جيبس القياسية لتشكل بعض المواد عند الدرجة 25°C مئوية (298°K مطلقة) . ويمكن الحصول على معطيات أوسع حول هذا الموضوع في المراجع الكيميائية حيث تدرج قيم الانثالبيا القياسية لتشكل ($\Delta H^\circ_{\text{for}}$) والأنثروبيا القياسية (S°) للمواد . ولحساب طاقة جيبس القياسية

لتشكل المادة (ΔG°_{for}) ينبغي أولاً حساب الأنثروبيا القياسية للتشكل (ΔS°_{for}) ومن ثم تطبيق المعادلة :

$$\Delta G^{\circ}_{for} = \Delta H^{\circ}_{for} - T \Delta S^{\circ}_{for}$$

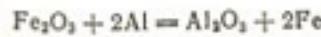
الجدول ٧

الإنثالبي القياسية وطاقه جيبس القياسية لتشكل بعض المواد عند الدرجة ٢٩٨ مطلقه (٢٥٠ متوبة)

يرمز اختصاراً إلى الحالات التجميعية للمواد كما يلي : (g) الحالة الغازية و (l) الحالة السائلة و (c) الحالة البلورية

المادة	ΔH°_{for} kJ/mole	ΔG°_{for} kJ/mole	المادة	ΔH°_{for} kJ/mole	ΔG°_{for} kJ/mole
Al ₂ O ₃ (كورتندم)	- ١٦٧٦	- ١٥٨٢	CaO (c)	- ٦٣٥,٥	- ٦٠٤,٢
CH ₄ (g)	- ٧٤,٩	- ٥٠,٨	ClO ₂ (g)	+ ١٠,٥	+ ١٢٢,٣
C ₂ H ₂ (g)	+ ٢٢٦,٨	+ ٢٠٨,٤	Cl ₂ O (g)	+ ٧٥,٧	+ ٩٣,٤
C ₂ H ₄ (g)	+ ٥٢,٣	+ ٦٨,٢	Cl ₂ O ₇ (l)	+ ٢٥١	-
CO (g)	- ١١٠,٥	- ١٣٧,١	Cr ₂ O ₃ (c)	- ١١٤١	- ١٠٥٩
CO ₂ (g)	- ٣٩٣,٥	- ٣٩٤,٤	CuO (c)	- ١٦٢	- ١٢٩,٤
FeO (c)	- ٢٦٤,٨	- ٢٤٤,٣	NH ₃ (g)	- ٤٦,٢	- ١٦,٧
Fe ₂ O ₃ (c)	- ٨٢٢,٢	- ٧٤٠,٣	NH ₄ Cl (c)	- ٣١٤,٢	- ٢٠٣,٢
HF (g)	- ٢٧٠,٧	- ٢٧٢,٨	NO (g)	+ ٩٠,٢	+ ٨٦,٦
HCl (g)	- ٩١,٨	- ٩٤,٨	NO ₂ (g)	+ ٣٣	+ ٥١,٥
HBr (g)	- ٣٤,١	- ٥١,٢	N ₂ O (g)	+ ٨٢	+ ١٠٤,١
HI (g)	+ ٢٦,٦	+ ١,٨	OF ₂ (g)	+ ٢٥١	+ ٤٢,٥
H ₂ O (g)	- ٢٤١,٨	- ٢٢٨,٦	SO ₂ (g)	- ٢٩٦,٩	- ٣٠٠,٢
H ₂ O (l)	- ٢٨٥,٨	- ٢٣٧,٢	SO ₃ (g)	- ٣٩٥,٨	- ٣٧٠,٢
H ₂ S (g)	- ٢٠,٩	- ٣٣,٦			
MgO (c)	- ٦٠١,٨	- ٥٦٩,٨	SiO ₂ (α-كوارتز)	- ٩١٠,٩	- ٨٥٦,٧

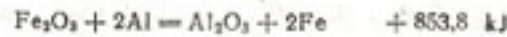
مثال ١ . احسب ΔH°_{298} والأثر الحرارى عند الدرجة ٢٩٨ مطلقه وتحت ضغط ثابت وكذلك ΔG°_{298} للتفاعل :



حساب ΔH°_{298} والأثر الحرارى للتفاعل . نجد في الجدول ٧ قيمة ΔH°_{for} لكل من Fe₂O₃ (- ٨٢٢,٢ كيلوجول/مول) و Al₂O₃ (- ١٦٧٦ كيلوجول/مول) عند الدرجة ٢٩٨ مطلقه ثم نقوم بعملية جمع جبرى :

$$\Delta H^{\circ}_{298} = - 1676 - (- 822,2) = - 853,8 \text{ kJ}$$

ومما أن تغير الإنثالبي التفاعل تتساوى في القيمة المطلقة وتختلف في الإشارة مع الأثر الحرارى لهذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت (راجع الصفحة ٢٣٢) لذا نكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل كما على :



وعند درجات حرارة منخفضة يمكن استخدام إشارة تغير الإنثالبي كتقدير أولى للاتجاه المحتمل للتفاعل . فمن التفاعل المدروس تدل القيمة السالبة لـ ΔH° على إمكانية سيره تلقائياً عند درجات حرارة منخفضة جداً . وهنا تشير القيمة المطلقة الكبيرة لـ ΔH° إلى أن هذا التفاعل يمكن أن يجرى في الاتجاه المباشر أيضاً .

حساب ΔG°_{298} للتفاعل . نجد في الجدول ٧ قيمة ΔG°_{for} لكل من Fe₂O₃ (- ٧٤٠,٣ كيلوجول/مول) و Al₂O₃ (- ١٥٨٢ كيلوجول/مول) عند الدرجة ٢٩٨ مطلقه ثم نقوم بعملية جمع جبرى :

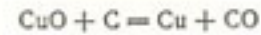
$$\Delta G^{\circ}_{298} = - 1582 - (- 740,3) = - 831,7 \text{ kJ}$$

تؤكد القيمة السالبة لـ ΔG°_{298} النتيجة التي توصلنا إليها عند تقدير ΔH°_{298} للتفاعل . ويعود التقارب في قيمتي ΔH°_{298} و ΔG°_{298} بوجه خاص إلى عدم تغير عدد جزيئات الغاز أثناء سير هذا التفاعل (لا توجد غازات في مثالنا هذا سواء بين المواد الأصلية أو بين نواتج التفاعل) . وعندما يتغير عدد جزيئات الغازات يمكن أن يتغير أنثروبيا الجملة تغيراً ملموساً (تزداد القوض في ترتيب الجزيئات أثناء الانتقال إلى الحالة الغازية) ، لذا فإن قيمتي ΔH° و ΔG° يمكن ألا تختلفان في القيمة فحسب ، بل وقد تختلفان في الإشارة أيضاً (راجع المثال الثالث) . وعليه لا يمكن في مثل هذه الحالات أن تلعب إشارة ΔG°_{298} دور القياس المحدد لاتجاه سير التفاعل للتفاعل .

إن القيمة المطلقة الكبيرة لـ ΔG°_{298} التي حصلنا عليها من أجل التفاعل المدروس أعلاه تدعو إلى القول بإمكانية سير هذا التفاعل في الاتجاه المباشر ليس فقط عند درجة الحرارة القياسية (٢٥٠ متوبة) وإنما عند درجات حرارة

أخرى . ولا يصلح هذا القول عندما تأخذ ΔG_{298}° قيمة مطلقه صغيرة وكذلك لا يجوز تعميمه على التفاعلات التي يتغير فيها عدد جزيئات الغازات . إذ يتطلب الأمر في مثل هذه الحالات معرفة علاقة ΔG° بدرجة الحرارة .

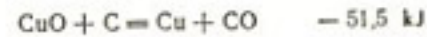
مثال ٢ احسب قيمة كل من ΔH_{298}° والأثر الحراري عند الدرجة ٢٩٨ مطلقه وتحت ضغط ثابت وكذلك قيمة ΔG_{298}° للتفاعل :



حساب ΔH_{298}° التفاعل . نجد في الجدول ٧ قيمة $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ لكل من CuO (١٦٢ كيلوجول/مول) و CO (١١٠.٥ كيلوجول/مول) عند الدرجة ٢٩٨ مطلقه ثم نقوم بعملية الجمع :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -110,5 - (-162,0) = 51,5 \text{ kJ}$$

إذن



إن قيمة ΔH_{298}° الناتجة موجبة ولكنها صغيرة بالقيمة المطلقة . وهذا لا يمكنها أن تلعب دور المحدد لاتجاه سير التفاعل حتى عند درجات حرارة غير عالية ، لاسيما وأن عدد جزيئات الغازات يتغير أثناء حدوث هذا التفاعل .

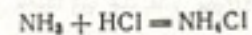
حساب ΔG_{298}° التفاعل . نجد في الجدول ٧ قيمة $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ لكل من CuO (١٢٩.٤ كيلوجول/مول) و CO (١٣٧.١ كيلوجول/مول) عند الدرجة ٢٩٨ مطلقه ثم نحري عملية الجمع :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -137,1 - (-129,4) = -7,7 \text{ kJ}$$

إن قيمة ΔG_{298}° الناتجة صغيرة بالقيمة المطلقة أيضاً إلا أنها سالبة . وهي تشير إلى احتمال سير التفاعل في الاتجاه المباشر في الشروط القياسية ولكنها لا تعطي أية فكرة حول اتجاه التفاعل في شروط تختلف عن الشروط القياسية .

وهنا يعزى الاختلاف في إشارة كل من ΔH_{298}° و ΔG_{298}° إلى ازدياد عدد جزيئات الغازات أثناء سير التفاعل وما يرتبط به من ازدياد في الأنروبيا . ولهذا السبب بالذات يمكن أن يعزى تلقائياً تفاعل اختزال النحاس الماص للحرارة .

مثال ٣ . احسب ثابت توازن التفاعل



نحسب أولاً قيمة ΔG_{298}° التفاعل . وهذا العرض نجد في الجدول ٧ قيمة $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ لكل من NH_3 (٢٦.٧ كيلوجول/مول) و HCl (٩٤.٨ كيلوجول/مول) و NH_4Cl (٢٠٣.٢ كيلوجول/مول) عند الدرجة ٢٩٨ مطلقه ثم نحري عملية الجمع :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -203,2 - (-16,7 - 94,8) = -91,7 \text{ kJ}$$

والآن نضع قيمة ΔG_{298}° الناتجة في المعادلة (راجع الصفحة ٢٣٦) :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -5,69 \lg K_{298}$$

فنحصل على :

$$-91,7 = -5,69 \lg K_{298}$$

ومنه

$$\lg K_{298} \approx 16$$

أي أن

$$K_{298} = \frac{1}{[\text{NH}_3][\text{HCl}]} \approx 10^{16}$$

وتدل هذه القيمة الكبيرة لثابت التوازن على أن التوازن $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ متزاح جداً نحو اليمين عند درجة حرارة قياسية . وبعبارة أخرى ، فإن كلوريد الأمونيوم مركب ثابت عند الدرجة ٢٥ مئوية .

الباب السابع الماء . المحاليل

الماء

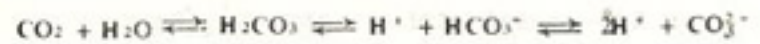
٦٩ - الماء في الطبيعة . دور الماء في حياة الإنسان . يوجد الماء في الطبيعة حراً أو مرتبطاً مع مواد أخرى . فهو يصادف في حالة حرة في جميع الحالات التجميحية للمادة . ويدخل على شكل بخار في تركيب الهواء . ويشكل الماء السائل أحواضاً ضخمة على سطح الأرض وفي أعماقها . ويوجد معظم الماء الصلب - أي الجليد - في المناطق القطبية من الكرة الأرضية .

تحتوي مياه المحيطات على مواد في حالة أيونية أو جزيئية أو غروانية (راجع الباب العاشر) ، كما توجد فيها دقائق معلقة أيضاً . ويعود القسم الأعظم من المواد المذابة في مياه المحيطات إلى الأملاح والغازات التي يتصدرها الأكسجين والنروجين من حيث الكمية .

يصل الأكسجين إلى المحيطات من الجو . وهو يستهلك في أعماقها أثناء تنفس الكائنات الحية والنباتية وعند تفكك المادة العضوية بواسطة الجراثيم . وتكون كمية الأكسجين أعظم ما يمكن في الطبقة السطحية من المحيط . إذ تتراوح ، تبعاً لدرجة الحرارة ، من ٠,٢ إلى ١ ميلي مول/ليتر .

بأنى النروجين الموجود في مياه المحيطات من الجو أيضاً . ويحوى الليتر الواحد من ماء المحيط حوالي ٠,٥ ميلي مول من النروجين .

وثالث أكسيد الكربون موجود أيضاً في مياه المحيطات . وهو يتفاعل مع الماء مكوناً سلسلة من التوازنات التالية :



ولكن هذه التوازنات تختل بسهولة نظراً لأنها تتوقف على نسبة CO_2 في الجو وعلى درجة الحرارة وشدة العمليات البيولوجية الجارية في الماء . ولهذا يعبر عادة عن نسبة ثنائي أكسيد الكربون في ماء البحر بمجموع تراكيز CO_2 و H_2CO_3 و HCO_3^- و CO_3^{2-} (ما يسمى بالمجموع العام للأحماض الكربونية) .

ولماء البحر طعم مالح مر . ويبقى بعد تبخره مزيج ملحي بشكل كلوريد الصوديوم حوالي ٧٨% منه ، وهو الذي يعطى ماء البحر طعماً مالحاً . وتوجد فيه بكميات كبيرة أملاح المغنسيوم أيضاً ، وهي تعطيه الطعم المر . ويتألف القسم الأعظم من الكتلة الملحية الموجودة في مياه المحيطات من ١١ أيونا رئيسياً تشكل ٩٩,٩٩% من الكتلة الإجمالية للأملاح المذابة .

تحتوي مياه الأمطار عادة كمية قليلة من الأملاح والغازات والشوائب الأخرى . إلا أن نسبة الأملاح في الأمطار المتساقطة في المناطق القريبة من البحار والمحيطات تكون أعلى منها في المناطق الأخرى . وتصل إلى التربة مع الأمطار كمية كبيرة من المواد المعدنية . فمثلاً تتساقط مع الأمطار على الكيلومتر المربع الواحد من سطح الأرض كمية من المركبات الحاوية على النروجين تبلغ وسطياً حوالي ٧٠ كجم من النروجين في العام الواحد .

يوجد الماء مرتبطاً في معادن الكثير من الصخور . ويميز في هذه الحالة بين الماء البنيوي والماء المتبلور والماء الممتز وذلك تبعاً لمدى شدة ارتباط الماء بالمعدن . ويعتبر الماء البنيوي أشد ارتباطاً بين هذه الأنواع الثلاثة . فهو ينفصل عند كل معدن ضمن مجال من درجات الحرارة لا يقل عن ٣٠٠° م . وينفصل الماء المتبلور عند تسخين المعدن حتى درجة حرارة أقل من الدرجة ٣٠٠° مئوية أما الماء الممتز (راجع البند ١٠٩) . فيعتبر أضعف الأنواع الثلاثة ارتباطاً وينفصل عند التسخين حتى الدرجة ١٠٠ - ١١٠° مئوية .

يلعب الماء دوراً هاماً في حياة النباتات والحيوانات والإنسان وتؤكد النظريات الحديثة بأن منشأ الحياة مرتبط بالمحيطات . ويقوم الماء في كل جسم حي بدور وسط تجري فيه العمليات الكيميائية التي تؤمن النشاط الحيوي للجسم . كما يشترك الماء ، بالإضافة إلى ذلك ، في العديد من التفاعلات الكيميائية البيولوجية .

٧٠- الخواص الفيزيائية للماء . الماء النقي سائل شفاف عديم اللون . وتزداد كثافة الماء عند انتقاله من حالة صلبة إلى سائلة وذلك خلافاً لجميع المواد الأخرى تقريباً التي تقل كثافتها في هذه الحالة . وتزداد كثافة الماء عند تسخينه من الدرجة صفر إلى الدرجة ٤° مئوية حيث تبلغ عندها قيمة عظمى تنخفض إذا استمر التسخين بعد ذلك .

فلو تغيرت كثافة الماء ، كما تتغير عند معظم المواد الأخرى أثناء انخفاض درجة الحرارة والانتقال من حالة سائلة إلى صلبة ، لانخفضت درجة حرارة الطبقات السطحية في المياه الطبيعية مع حلول فصل الشتاء حتى الدرجة صفر مئوية وهبطت إلى القعر لتحل مكانها الطبقات الأكثر دفئاً ، واستمرت هذه العملية حتى تصبح درجة حرارة طبقات الماء كلها مساوية الصفر ، وبدأ الماء بعد ذلك بالتجمد وهبطت قطع الجليد إلى القعر وبذلك يتجمد الماء كله وتصبح الحياة غير ممكنة فيه . ولكن بما أن أعلى كثافة للماء تكون عند الدرجة ٤° مئوية لذا يتوقف انتقال الطبقات الناجم عن التبريد لدى بلوغ هذه الدرجة . وفي حال استمرار درجة الحرارة بالانخفاض بعد ذلك تبقى الطبقة المبردة التي تتمتع بكثافة أقل على سطح الماء فتتجمد وتحمى بالتالي الطبقات الواقعة تحنها من التجمد فيما بعد .

وهناك خاصية أخرى للماء ذات أهمية كبرى في الحياة وهي أنه يتمتع بسعة حرارية كبيرة [٤,١٨ جول / (جرام . درجة مطلقة)]° . ولهذا يبرد الماء ببطء أثناء الليل وفي فترة الانتقال من الصيف إلى الشتاء كما يسخن ببطء أثناء النهار وفي فترة الانتقال من الشتاء إلى الصيف . وبذلك يلعب دور المعدل الحراري على الكرة الأرضية .

وبالنظر إلى أن الحجم الذي يشغله الماء يقل أثناء انصهار الجليد لهذا ينخفض الضغط عند درجة انصهار الجليد . وهذا ما يتفق مع مبدأ لوشاتولييه . وبالفعل ، لنفرض أن الجليد والماء السائل يوجدان في حالة توازن عند الدرجة صفر مئوية . فعندما يزداد الضغط ينزاح التوازن ، حسب مبدأ لوشاتولييه ، باتجاه تشكيل الطور الذي يشغل حجماً أقل عند درجة الحرارة نفسها . وهذا الطور هو السائل في حالتنا هذه . إذن ، فارتفاع الضغط عند الدرجة صفر مئوية يسبب تحول الجليد إلى سائل وهذا يعني أن درجة حرارة انصهار الجليد تنخفض عندئذ .

• نورد للمقارنة قيم السعات الحرارية النوعية عند بعض المواد [مقدرة بالجول / (جرام . درجة مطلقة)] : الرمل . ٠,٧٨ ، حجر الكلس ٠,٨٨ ، كلوريد الصوديوم ٠,٨٨ ، الجليسين ٢,٤٣ ، الكحول الأيثيل ٢,٨٥ .

يتمتع جزء الماء بيناء زاوى ، فالنوى الداخلة في تركيبه تشكل مثلثاً متساوي الأضلاع يتمركز في قاعدته بروتونان وتقع نواة ذرة الأكسجين في رأسه . وتكون المسافة بين النواتين في O—H قريبة من ٠,١ نانومتر . أما المسافة بين نوى ذرات الهيدروجين فتساوى ٠,١٥ نانومتر تقريباً . ومن بين الإلكترونات الثمانية التي تشغل الطبقة الالكترونية الخارجية عند ذرة الأكسجين في جزء الماء



هناك زوجان الكترونيان يشكلان رابطتين إسهاميتين O—H . أما الالكترونات الأربعة الأخرى ، فتكون زوجين الكترونيين غير متزاوجين .

وكما أشرنا على الصفحة ١٦٠ . فإن ذرة الأكسجين في حالة نهجين sp^3 . ولهذا تكون الزاوية التكافئية HOH (١٠٤,٥°) قريبة من زاوية رباعي السطوح (١٠٩,٥°) . وتكون الالكترونات المكونة للرابطة O—H متراحة نحو ذرة الأكسجين الأكثر كهروسلبية . ونتيجة لذلك تكتسب ذرات الهيدروجين شحنتين موجبتين فعاليتين بحيث ينشأ على هاتين الذرتين قطبان موجبان . ويكون مركزا الشحنتين السالبتين للزوج

الالكترونى الحرفى ذرة الأكسجين والواقع على المدارات sp^3 الفجينة مترابين بالنسبة إلى نواة الذرة ويشكلان قطبين سالبين (الشكل ٧١) .



الشكل ٧١ . بناء جزيء الماء .

تساوى الكتلة الجزيئية لبخار الماء ١٨ ، وهي توافق أبسط صيغة له . ولكن فقد دل تعيين الكتلة الجزيئية للماء السائل عن طريق دراسة محاليله في مذيبات أخرى (راجع البند ٨٠) على أنها أعلى من ذلك . وهذا يشهد على حدوث تجمع أو ترابط (association) بين الجزيئات في الماء السائل أى أن هذه الجزيئات تتحد في تجمعات أعقد . ويؤكد هذا القول كون أن درجتي انصهار وغليان الماء كبيرتان بصورة شاذة (راجع الشكل ٥٧) . وكما ذكرنا في البند ٤٧ ، فإن سبب الترابط بين جزيئات الماء يعود إلى تشكل روابط هيدروجينية بينها .

وفي الماء الصلب (أى الجليد) تشترك ذرة الأكسجين من كل جزيء في تشكيل

رابطين هيدروجينيتين مع جزيئات الماء المجاورة وذلك حسب المخطط التالي الذى يشار فيه إلى الروابط الهيدروجينية بخطوط منقطة :



ويمثل الشكل ٧٢ البنية الفراغية للجليد . ويؤدى تشكل الروابط الهيدروجينية إلى جعل جزيئات الماء تتوضع بحيث تتلامس مع بعضها بأقطابها المختلفة الشحنة . وتشكل الجزيئات عندئذ طبقات ترتبط كل منها مع ثلاثة جزيئات تنتمى إلى الطبقة نفسها وجزء واحد من الطبقة المجاورة . وتعتبر بنية الجليد من البنى الضعيفة التراص إذ توجد فيها فراغات بزيد حجمها قليلاً عن حجم الجزيء H_2O .



الشكل ٧٢ . بنية الجليد .

تنحطم بنية الجليد أثناء انصهاره . ولكن الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات تبقى في الماء السائل ايضاً : إذ تتكون تجمعات - وكأنها حطام لبنية الجليد - مؤلفة من عدد كبير أو صغير من جزيئات الماء ولكن كل تجمع من هذه التجمعات يستمر ، خلافاً لحالة الجليد ، فترة قصيرة جداً : إذ تنحطم بعض التجمعات وتشكل تجمعات

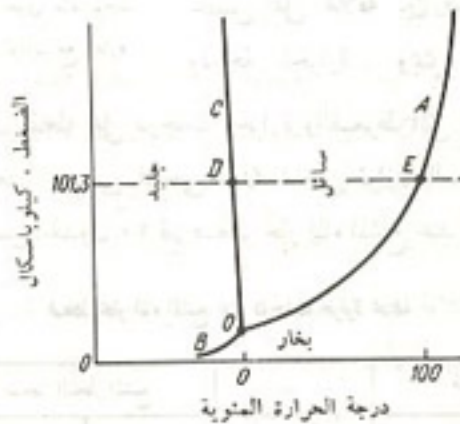
أخرى . وقد تتوضع في الفراغات الكائنة في مثل هذه التجمعات «الجليدية» جزيئات وحيدة من الماء . عندئذ تصبح جزيئات الماء أكثر ترصفاً على بعضها بعضاً . ولهذا السبب بالذات يتقلص حجم الماء أثناء انصهار الجليد وترداد كثافته . وعند تسخين الماء تتلاشى تدريجياً بقايا الجليد فيه مما يؤدى إلى ازدياد كثافته .

ويتغلب هذا الأثر بين الدرجتين صفر و $+4^\circ$ مئوية على التمدد الحرارى لذا تستمر كثافة الماء في الارتفاع ضمن هذا المجال . ولكن استمرار التسخين إلى ما فوق الدرجة $+4^\circ$ مئوية يؤدى إلى تغلب فعل الحركة الحرارية للجزيئات بحيث تنقص كثافة الماء من جراء ذلك ، ولهذا تكون كثافة الماء أعظمية عند الدرجة $+4^\circ$ مئوية .

يصرف قسم من الحرارة أثناء تسخين الماء على قطع وتفكيك الروابط الهيدروجينية (تعادل طاقة قطع الرابطة الهيدروجينية في الماء حوالى ٢٥ كيلوجول/مول) . وهذا هو السبب في كون السعة الحرارية للماء كبيره .

لا تنفك الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء كلياً إلا عند تحول الماء إلى بخار .

٧١ - **المخطط الطورى للماء** . المخطط الطورى هو تمثيل يبان للعلاقة بين القيم التى نصف حالة الجملة والتحولات الطورية الحادثة فيها (الانتقال من حالة صلبة إلى سائلة ومن حالة سائلة إلى غازية .. الخ) . وتطبق المخططات الطورية على نطاق واسع في الكيمياء . وتستخدم عادة في حالة الجملة الوحيدة المكون لمخططات طورية تبين العلاقة بين التحولات الطورية ودرجة الحرارة والضغط . عندئذ تسمى هذه المخططات بالمخططات الطورية ضمن الاحداثين $p - T$.

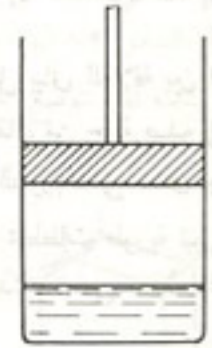


الشكل ٧٣ . مخطط أطوار الماء في مجال ضغوط غير عالية .

يمثل الشكل ٧٣ رسماً بيانياً (دون التقيد بالمقياس) لمخطط حالة الماء . وتوافق كل نقطة على هذا المخطط قيمتين محددتين لدرجة الحرارة والضغط .

ويبين المخطط حالات الماء التي تكون ثابتة ثرموديناميكيا عند قيم محددة لدرجة الحرارة والضغط . وهو يتألف من ثلاثة منحنيات تتضمن جميع القيم الممكنة لدرجة الحرارة والضغط كما تفصل مساحة الشكل إلى ثلاث مناطق توافق حالة الجليد والسائل والبخار .

لندرس بالتفصيل كلا من هذه المنحنيات الثلاثة ولنبدأ أولاً بالمنحنى OA (الشكل ٧٣) الذي يفصل بين منطقتي البخار والسائل . لنفرض أنه لدينا اسطوانة فرغت من الهواء ثم وضعت فيها كمية من الماء النقي الخالي من الغازات والمواد المنحلة . وتزود الاسطوانة بمكبس مثبت في وضع معين (الشكل ٧٤) . فبعد مرور فترة من الزمن على



هذا الوضع يتبخر قسم من الماء ويتكون بخار مشبع فوق سطحه . ومن الممكن بعد ذلك قياس ضغط هذا البخار والتأكد من أنه لن يتغير مع مرور الزمن ولن يتوقف على وضع المكبس . وإذا رفعنا درجة حرارة الجملة كلها ثم فسرنا من جديد ضغط البخار المشبع وجدنا أن هذا الضغط قد ازداد . ويتكرر عملية القياس هذه عند درجات حرارة مختلفة نحصل على علاقة بين ضغط بخار الماء المشبع ودرجة الحرارة . ويمثل المنحنى OA هذه

الشكل ٧٤ . أسطوانة تحوي ماء يوجد في حالة توازن مع بخاره .

العلاقة ، حيث تدل نقاطه على درجات الحرارة والضغط التي يتواجد فيها الماء السائل وبخاره في توازن معاً . ويسمى المنحنى OA بمنحنى توازن السائل والبخار أو منحنى الغليان . هذا ويتضمن الجدول ١٠ قيم ضغط بخار الماء المشبع عند درجات حرارة مختلفة .

الجدول ٨ ضغط بخار الماء المشبع عند درجات حرارة مختلفة

درجة الحرارة °C	ضغط البخار المشبع		درجة الحرارة °C	ضغط البخار المشبع	
	كيلو باسكال	مم زئبق		كيلو باسكال	مم زئبق
0	0.61	4.6	50	12.3	92.5
10	1.23	9.2	60	19.9	149
20	2.34	17.5	70	31.2	234
30	4.24	31.8	80	47.4	355
40	7.37	55.3	100	101.3	760

فلنحاول الآن تحقيق ضغط في الاسطوانة يختلف عن ضغط التوازن كأن يكون أقل منه مثلاً . ولهذا الغرض نحرر المكبس ثم نرفعه عاليًا عن سطح الماء . ففي الوهلة الأولى ينخفض الضغط فعلاً في الاسطوانة وسرعان ما يتحقق التوازن بعدئذ : إذ تبخر كمية إضافية من الماء وبأخذ الضغط من جديد قيمته عند التوازن . ولا يمكن الحصول على ضغط أقل من ضغط التوازن إلا عندما يتبخر الماء كله . ومن هنا يتج أن النقاط الواقعة تحت المنحنى OA أو على يمينه توافق منطقة البخار . وللحصول على ضغط أعلى من ضغط التوازن ينبغي خفض المكبس حتى سطح الماء . وبعبارة أخرى ، فإن النقاط الواقعة فوق المنحنى OA أو على يساره تشكل منطقة الحالة السائلة .

إلى أي مدى تمتد نحو اليسار منطقتا الحالتين السائلة والبخارية ؟ نختار نقطة واحدة في كلتا المنطقتين ثم نتحرك ابتداءً منها أفقياً نحو اليسار . عندئذ توافق حركة هاتين النقطتين على المخطط تبريد السائل أو البخار تحت ضغط ثابت . ومن المعلوم أن الماء يبدأ بالتجمد عند الدرجة صفر مئوية وذلك عندما يبرد تحت الضغط الجوي العادي . وبإجراء تجارب مماثلة تحت ضغوط أخرى نصل إلى المنحنى الذي يفصل بين منطقتي الماء السائل والجليد . ويسمى هذا المنحنى (منحنى توازن الحالة الصلبة والسائل) بمنحنى الانصهار وتدل كل نقطة منه على قيمتي الضغط ودرجة الحرارة اللتين يتوازن فيهما الجليد مع الماء السائل .

وإذا انتقلنا أفقياً نحو اليسار في منطقة البخار (الجزء السفلي من المخطط) نصل بصورة مماثلة إلى المنحنى OB الذي يسمى بمنحنى توازن الحالة الصلبة والبخار أو منحنى التصعد أو التسامي (sublimation) . وتدل كل نقطة منه على قيمتي الضغط ودرجة الحرارة اللتين يتوازن فيهما الجليد مع بخار الماء .

تلتقي المنحنيات الثلاثة في النقطة O ويمثل احداثياتها قيمتي الضغط ودرجة الحرارة اللتين تتوازن فيهما الأطوار الثلاثة معاً : الجليد والماء السائل والبخار . ومي تسمى بالنقطة الثلاثية .

جرت دراسة منحنى الانصهار حتى ضغوط عالية جداً . وقد اكتشفت في هذا المجال عدة تعديلات (modifications) للجليد (ليست واردة على المخطط) .

ينتهي منحنى الغليان من أيمن بنقطة حرجية (critical point) . وعند درجة

الحرارة الموافقة لهذه النقطة (درجة الحرارة الحرجة critical temperature) تتساوى القيم المعبرة عن الخواص الفيزيائية للسائل والبخار ، لذا يزول هنا الفرق بين الحالتين السائلة والبخارية .

أثبت مندلييف في عام ١٨٦٠ وجود درجة الحرارة الحرجة وذلك عند دراسته لخواص السوائل . وقد بين أن المادة لا يمكن أن توجد في حالة سائلة عند درجات الحرارة الواقعة فوق الدرجة الحرجة . وفي عام ١٨٦٩ توصل اندريوس إلى نتيجة مماثلة أثناء دراسته لخواص الغازات .

تختلف درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج من مادة إلى أخرى . وهما يساويان عند الهيدروجين $t_c = -239,9 \text{ C}$ و $P_c = 1,30 \text{ MPa}$ وعند الكلور $t_c = 144 \text{ C}$ و $P_c = 7,71 \text{ MPa}$ وعند الماء $t_c = 374,2 \text{ C}$ و $P_c = 22,12 \text{ MPa}$

إن انخفاض درجة انصهار الجليد بارتفاع الضغط خاصة من الخصائص التي تميز الماء عن غيره من المواد الأخرى (راجع البند ٧٠) . وتنعكس هذه الحالة على مخطط حالة الماء حيث نرى أن منحنى الانصهار OC يصعد مائلاً نحو اليسار في حين أنه يصعد مائلاً نحو اليمين عند جميع المواد الأخرى تقريباً .

يعبر عن التحولات التي تطرأ على الماء تحت الضغط الجوي العادي بنقاط أو قطاعات تقع على الخط الأفقي الموافق للقيمة ١٠١,٣ كيلوباسكال (٧٦٠ ملم زئبق) . وهكذا ترمز النقطة D إلى انصهار الجليد أو تبلور الماء (الشكل ٧٣) كما ترمز النقطة E إلى غليان الماء ويعبر القطاع DE عن غليان أو تبريد الماء ... الخ .

تمت دراسة مخططات الحالة لعدد من المواد ذات الأهمية العلمية والتطبيقية . ولقد تبين أنها تشبه من حيث المبدأ مخطط حالة الماء الأنف الذكر باستثناء بعض الخصائص التي قد تظهر في مخططات حالة مواد مختلفة . فمثلاً هناك مواد تقع النقطة الثلاثية في مخططاتها عند ضغط أعلى من الضغط الجوي . ففي هذه الحالة لا يؤدي تسخين البلورات تحت الضغط الجوي إلى انصهار المادة وإنما يؤدي إلى تصعدها أي إلى تحول الطور الصلب إلى طور غازي مباشرة .

٧٢ - خواص الماء الكيميائية . تتميز جزيئات الماء بثبات كبير أثناء تسخينها . إلا أن بخار الماء يبدأ بالتفكك إلى هيدروجين وأكسجين فوق الدرجة ١٠٠٠ م :



تسمى عملية تفكك المادة من جراء تسخينها بالتفكك الحرارى . ويرافق التفكك الحرارى للماء امتصاص كمية من الحرارة . ولهذا تزداد نسبة تفكك الماء ، حسب مبدأ لوشاتولييه ، كلما ارتفعت درجة الحرارة ، إلا أنها لن تتعدى ٢٪ عند الدرجة ٢٠٠٠ م . وهذا يعنى أن التوازن بين الماء الموجود عندئذ في حالة غازية ونواتج تفككه (الهيدروجين والأكسجين) لا يزال متزاحاً باتجاه الماء . وإذا انخفضت درجة الحرارة دون الـ ١٠٠٠ م فإن التوازن يتزاح عملياً بصورة تامة في هذا الاتجاه .

توجد عدة طرائق لتعيين درجة التفكك الحرارى للمادة ومنها طريقة تقوم على ما يسمى بلحم التوازن (equilibrium blocking) . فإذا برّدت بسرعة نواتج التفكك المتكونة عند درجة حرارة عالية ، فإن التوازن لا يستطيع الانزياح فوراً ، ولن يتزاح بعد ذلك نظراً لأن سرعة التفاعل تصبح ضئيلة جداً عند الدرجات المنخفضة من الحرارة . وهكذا تبقى النسبة التي كانت قائمة بين المواد عند درجة حرارة عالية على حالها . ويمكن عندئذ تعيينها بالتحليل .

والماء مادة ذات قدرة تفاعلية عالية . فأكاسيد معظم الفلزات واللافلزات تتحد مع الماء مكونة قواعد وأحماضاً ، كما تشكل بعض الأملاح مع الماء بلورات مميّة (راجع البند ٧٥) . وتتفاعل الفلزات الفعالة مع الماء مطلقاً الهيدروجين

يتمتع الماء بقدرة حفزية أيضاً . إذ أن بعض التفاعلات العادية لا تجري عملياً في حالة عدم وجود آثار من الرطوبة . فالكحول مثلاً لا يتفاعل مع الفلزات ولا يبحث فلوريد الهيدروجين الزجاج ولا يتأكسد الصوديوم في الهواء دون وجود الماء .

يستطيع الماء الاتحاد مع عدد من المواد الموجودة في الشروط العادية في حالة غازية حيث يكون عندئذ ما يسمى «هيدرات الغازات» . وكمثال على هذه الهيدرات نخص بالذكر المركبات $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ و $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{C}_2\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ التي ترسب على شكل بلورات بين الدرجتين صفر و + ٢٤ درجة مئوية وتحت ضغط

مرتفع للغاز الموافق . وتتكون مثل هذه المركبات من جراء امتلاء الفراغات الكائنة بين الجزيئات في بنية الماء («الضيف») بجزيئات الغاز («الضيف»). وتسمى بمركبات الضم أو الكلاتراتات (clathrates) .

وفي مركبات الضم تنشأ بين جزيئات «الضيف» و«الضيف» روابط ضعيفة فقط : فالجزء المنضم لا يستطيع ترك مكانه في فراغ البلورة بسبب العوائق الفراغية غالباً . ولهذا فإن مركبات الضم غير ثابتة ولا تستطيع التواجد إلا في درجات حرارة منخفضة نسبياً .

تستخدم مركبات الضم في تجزئة أو فصل الهيدروكربونات والغازات الحاملة . وفي الفترة الأخيرة تطبق بنجاح ظاهرة تشكل ونحطيم كلاتراتات الغازات (كالبروبان وغيره) من أجل إزالة ملوحة (تحلية) الماء . ولهذا الغرض يدفع الغاز المناسب تحت ضغط مرتفع داخل الماء المالح ، فتتكون بلورات من الكلاتراتات تشبه الجليد ، بينما تبقى الأملاح في المحلول . ثم تفصل كتلة البلورات من المحلول الأم وتغسل . وبعد ذلك ترفع درجة الحرارة نوعاً ما أو يخفض الضغط ، فتتفكك الكلاتراتات من جراء ذلك مكونة الماء العذب المحلول والغاز الأصلي الذي يستخدم من جديد للحصول على الكلاترات . وهذه العملية آفاق جيدة لتطبيقها كطريقة صناعية لتحلية ماء البحر نظراً لكونها اقتصادية ولأن شروط تحقيقها معتدلة نسبياً .

يغطي الجليد قسماً كبيراً من سطح الكرة الأرضية . فهو يشغل حوالي ١١٪ من اليابسة ويغطي ٧٪ تقريباً من سطح المحيطات والبحار . وتصل سماكة الجليد في المناطق القطبية إلى ٣ - ٤ أن شروط تحقيقها معتدلة نسبياً .

الماء الثقيل . تتفكك غالباً جزيئات H_2O أثناء التحليل الكهربائي (electrolysis) للماء العادي الذي يحوى ، إلى جانب الجزيئات H_2O . كمية قليلة من الجزيئات D_2O المتكونة من النظير الثقيل للهيدروجين . ولهذا فإنه عندما يستمر التحليل الكهربائي للماء فترة طويلة تفتنى تدريجياً الكمية المتبقية بالجزيئات D_2O . وفي عام ١٩٣٣ أمكن لأول مرة الحصول من هذه الكمية المتبقية بعد تكرار التحليل الكهربائي عدة مرات على كمية قليلة من ماء يتألف ١٠٠٪ تقريباً من الجزيئات D_2O . ولقد سمي هذا الماء بالماء الثقيل .

تختلف خواص الماء الثقيل اختلافاً واضحاً عن خواص الماء العادي (راجع الجدول (٩) . والتفاعل مع الماء الثقيل يجرى بسرعة أبطأ منها مع الماء العادي . هذا ويستخدم الماء الثقيل كمثبط للنيوترونات في المفاعلات النووية .

الجدول (٩)

بعض الثوابت الخاصة بالماء العادي والماء الثقيل

D ₂ O	H ₂ O	الثابت
٢٠	١٨	الكتلة الجزيئية
٣.٨	صفر	درجة التجميد . °C مئوية
١٠١.٤	١٠٠	درجة الغليان ، °C مئوية
١.١٠٤٢	٠.٩٩٧١	الكثافة عند الدرجة ٢٥° مئوية : جرام/سم ^٣
١١.٦	٤	درجة حرارة الكثافة العظمى ، °C مئوية

المحاليل

تلعب المحاليل دوراً هاماً في حياة الإنسان ونشاطاته العملية . فعمليات تمثيل الطعام عند الإنسان والحيوان تعتمد على تحويل المواد الغذائية إلى محلول . كما أن جميع السوائل الفيزيولوجية الهامة (كالدّم واللمف وغيرها) عبارة عن محاليل . وأخيراً فإن كل العمليات الصناعية التي تعتمد على الطرائق الكيميائية تجري عادة في محاليل مختلفة .

٧٣ - خواص المحاليل . حادثة الذوبان (الانحلال) . المحلول جملة متجانسة صلبة أو سائلة تتألف من مكونين أو أكثر يمكن أن تتغير كمياتها النسبية ضمن مجالات واسعة . وأهم أنواع المحاليل هي المحاليل السائلة . وسنكسر دراستنا هنا لهذا النوع من المحاليل . يتألف أى محلول من مواد مذابة (مواد منحلّة) ومذيب (محل) أى وسط تتوزع فيه المواد المذابة بانتظام على شكل جزيئات أو أيونات . ولقد جرت العادة بأن يطلق اسم المذيب على ذلك المكون الذى يوجد وهو نقي في حالة تجمعية مشابهة للحالة التجمعية للمحلول الناتج (مثلاً في حالة محلول مائى مالح ما يقوم الماء بدور المذيب طبعاً) . وإذا وجد المركبان قبل الذوبان في حالة تجمعية واحدة . اعتبر المكون الموجود بكمية أكبر مذيباً .

إن نجاس المحاليل يجعلها تشبه المركبات الكيميائية كثيراً . كما أن انطلاق الحرارة أثناء ذوبان بعض المواد يدل على حدوث تفاعل كيميائي بين المذيب والمادة المذابة . ويتلخص الفرق بين المحاليل والمركبات الكيميائية في أن تركيب المحلول يمكن أن يتغير في نطاق واسع . أضف إلى ذلك أنه يمكن أن يكتشف في خواص المحلول الكثير من خواص مكوناته المستقلة . الأمر الذي لا يلاحظ في حالة المركبات الكيميائية . إن عدم ثبات تركيب المحاليل يجعلها قريبة من المحاليل الميكانيكية ولكنها تختلف عنها بتجانسها . إذن فالمحاليل تختل مكاناً ووسطاً بين المحاليل الميكانيكية والمركبات الكيميائية .

يتم ذوبان البلورة في السائل على النحو التالي : عندما تغمس بلورة في سائل تستطيع الذوبان فيه تنفصل من سطحها جزيئات مستقلة تتوزع بالتساوي بفضل حادثة الانتشار (راجع الصفحة ٢٦٦) في جميع أرجاء المذيب . أما سبب انفصال الجزيئات عن سطح الجسم الصلب . فيعود إلى حركتها الاهتزازية الخاصة من جهة وإلى التجاذب مع جزيئات المذيب من جهة أخرى . ولولا حدوث عملية معاكسة في الوقت نفسه وهي التبلور لكان من الممكن أن تستمر العملية المذكورة حتى تذوب كلياً جميع البلورات مهما كان عددها . إذ أنه عندما تصطدم الجزيئات التي انتقلت إلى المحلول بسطح المادة التي لم تذب بعد فإنها تنجذب مرة ثانية إلى هذا السطح وتشكل جزءاً من بلوراته . ومن الواضح أن انفصال الجزيئات من المحلول سيكون أسرع كلما ازداد تركيزها في المحلول . ولما كان التركيز يزداد مع استمرار ذوبان المادة فإننا نصل في نهاية الأمر إلى وقت تصبح فيه سرعة الذوبان مساوية إلى سرعة التبلور . ويتحقق عندئذ توازن دينامي يكون فيه عدد الجزيئات التي تذوب في وحدة الزمن مساوياً عدد الجزيئات التي تنفصل من المحلول . هذا ويسمى المحلول الذي يوجد في حالة توازن مع المادة المذابة بالمحلول المشبع .

٧٤- تركيز المحاليل . نادراً ما تستخدم المحاليل المشبعة للأغراض العملية . إذ تستعمل في معظم الحالات محاليل غير مشبعة أي محاليل تكون فيها تراكيز المادة المذابة أقل منها في المحاليل المشبعة .

يعرف تركيز المحلول بأنه كمية المادة المذابة الموجودة في كمية معينة من المحلول أو المذيب . وتسمى المحاليل التي يكون فيها تركيز المادة المذابة كبيراً بالمحاليل المركزة . أما المحاليل ذات التركيز المنخفض للمادة المذابة ، فتسمى بالمحاليل الممددة .

يمكن أن نعبر عن تراكيز المحاليل بطرائق مختلفة . وأكثر الطرائق استعمالاً في العمليات الكيميائية هي الطرائق التالية :

١- عدد وحدات الكتلة (عدد الجرامات مثلاً) من المادة المذابة الموجود في ١٠٠ وحدة كتلة (في ١٠٠ جرام مثلاً) من المحلول (النسبة المئوية حسب الكتلة) . فمحلول ١٥٪ من كلوريد الصوديوم مثلاً هو المحلول الذي يحوى ١٥ جم من NaCl و ٨٥ جم من الماء في كل ١٠٠ جم من المحلول .

٢- عدد مولات المادة المذابة في لتر واحد من المحلول : يسمى التركيز المعبر عنه بهذه الطريقة بالتركيز الجزيئي الحجمي (المولية molarity) ويرمز له بالحرف M فمحلول 2M من H_2SO_4 مثلاً هو محلول من حمض الكبريتيك يحوى كل لتر منه على مولين من H_2SO_4 أي ١٩٦ جم من حمض الكبريتيك .

٣- عدد المكافئات الجرامية من المادة المذابة الموجودة في لتر واحد من المحلول يسمى التركيز المعبر عنه بهذه الطريقة بالتركيز المكافئ أو العبارة النظامية (normality) ويرمز له بالحرف N . فمحلول 2N من H_2SO_4 مثلاً هو محلول من حمض الكبريتيك يحوى كل لتر منه على مكافئين أي ٩٨ جراماً من H_2SO_4 .

٤- عدد مولات المادة المذابة الموجودة في ١٠٠٠ جم من المذيب ويسمى التركيز المعبر عنه بهذه الطريقة بالتركيز الجزيئي الكتلي أو المولالية (molality) ويرمز له بالحرف m . فمحلول 2m من H_2SO_4 مثلاً هو محلول من حمض الكبريتيك يحوى كل ١٠٠٠ جم من الماء فيه على مولين من H_2SO_4 . والتركيز الجزيئي الكتلي بخلاف التركيز الجزيئي الحجمي ، لا يتغير بتغير درجة الحرارة .

٥- نسبة عدد مولات المادة المذابة إلى العدد الكلي لمولات جميع المواد الموجودة في المحلول . ويسمى التركيز المعبر عنه بهذه الطريقة بالكسر الجزيئي (mole fraction) للمادة المذابة ويرمز له عادة من أجل المذيب بالحرف N_1 ومن أجل المواد المذابة بالحرف N_2 أو N_3 ... الخ . ففي حالة محلول مادة واحدة في مادة أخرى يساوى الكسر الجزيئي للمادة المذابة N_2 :

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

حيث n_1 و n_2 عدد مولات المذيب والمادة المذابة على التوالي .

وعند استخدام محاليل يعبر عن تراكيزها بالعبارة يسهل علينا أن نحس مسبقاً نسب الحجم التي يجب خلطها كي تتفاعل المواد المذابة بكاملها . ولنفرض أن حجماً V_1 لتر من المادة 1 ذات العبارة N_1 يتفاعل مع حجم V_2 لتر من المادة 2 ذات العبارة N_2 . وهذا يعني أن N_1V_1 مكافئاً جرامياً من المادة 1 يتفاعل مع N_2V_2 مكافئاً جرامياً من المادة 2 . ولكن هاتان المادتان تتفاعلان بكميات متكافئة . وبالتالي

$$V_1N_1 = V_2N_2$$

أو

$$V_1 : V_2 = N_2 : N_1$$

إذن فحجم محاليل المواد المتفاعلة تتناسب عكساً مع عبارياتها .

لا نستعمل هذه العلاقة لحساب حجوم المحاليل اللازمة لإجراء التفاعلات المختلفة فحسب بل وتستعمل أيضاً في حساب تراكيز المحاليل انطلاقاً من حجومها المستهلكة في التفاعل .

مثال ١ . كم مليترا من محلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز $0.3N$ يجب إضافته إلى ١٥٠ مليترا من محلول نترات الفضة ذي التركيز $0.16N$ كي ترسب الفضة بكاملها من المحلول على شكل كلوريد الفضة ؟

نضع في المعادلة الأخيرة القيم الواردة في المثال المذكور فنحصل على :

$$\frac{150}{V_2} = \frac{0.3}{0.16}$$

$$V_2 = \frac{0.16 \cdot 150}{0.3} = 80 \text{ ml}$$

مثال ٢ . لزم لتعديل ٤٠ ملل من محلول حمض الكبريتيك 24 ملل من محلول مادة قلوية تركيزها $0.2N$ احسب عبارة محلول H_2SO_4

نرمز بـ x إلى العبارة المجهولة لمحلول حمض الكبريتيك . فنحصل عندئذ على :

$$40 : 24 = 0.2 : x$$

$$x = \frac{24 \cdot 0.2}{40} = 0.12 \text{ N}$$

٧٥ - المركبات المميبة (الهيدرات) والبلورات المميبة . تمتص معظم المواد الموجودة

في حالة بلورية أثناء ذوبانها في السوائل كمية من الحرارة . ومن ناحية أخرى ترتفع درجة الحرارة ارتفاعاً ملحوظاً عند ذوبان هيدروكسيد الصوديوم وكربونات البوتاسيوم وكبريتات النحاس اللامائية وغيرها في الماء . وتنطلق الحرارة أثناء ذوبان بعض السوائل في الماء ، كما يرافق ذوبان الغازات في الماء انطلاق حرارة دوماً .

تسمى كمية الحرارة المنصبة (أو المنطلقة) أثناء ذوبان مول واحد (جزء جرامين واحد) من المادة بحرارة ذوبان هذه المادة .

تكون قيمة حرارة الذوبان سالبة إذا رافق العملية امتصاص حرارة ، وتكون موجبة إذا رافق العملية انتشار حرارة . فمثلاً تساوى حرارة ذوبان نترات الأمونيوم - ٢٦,٤ كيلوجول/مول وحرارة ذوبان هيدروكسيد البوتاسيوم + ٥٥,٦ كيلوجول/مول ... الخ .

ترداد أنتروپيا الجملة كثيراً أثناء عملية الذوبان . ويعود ذلك أن عدد الحالات الميكروية للجملة يزداد ازدياداً حاداً من جراء التوزيع المتساوي لدقائق مادة في أخرى . ولهذا فإنه بالرغم من اندوثرمية ذوبان معظم البلورات إلا أن تغير طاقة جيبس للجملة يكون سالباً أثناء الذوبان كما تجرى العملية تلقائياً .

تتحطم البلورات أثناء ذوبانها الأمر الذي يتطلب صرف كمية من الطاقة . ولهذا كان من المفروض أن يرافق الذوبان امتصاص حرارة . وإذا ما لوحظ عكس ذلك ، دل الأمر على أنه يحدث مع عملية الذوبان تفاعل ما بين المذيب والمادة المذابة تنطلق أثناءه على شكل حرارة كمية من الطاقة أكبر من الكمية اللازمة لتحطيم الشبكة البلورية .

وفي الحقيقة ، فقد ثبت في الوقت الحاضر أن جزئيات (أو أيونات) العديد من المواد ترتبط مع جزئيات المذيب مشكلة مركبات تسمى بالمتداوبات ، وتسمى هذه

* تغير قيم حرارات الذوبان تبعاً لكثافة المذيب للأخوة ودرجة الحرارة التي يحدث عندها الذوبان . وقد حسب القيم الواردة أعلاه عند درجة الحرارة ١٨ - ٢٠ °م مع استعمال كمية كبيرة من الماء (مول واحد من المادة المذابة في ٢٠٠ - ٨٠٠ مول من الماء) .

العملية بالتذوب (solvation) . وفي الحالة الخاصة عندما يستعمل الماء كمذيب تسمى هذه المركبات باهيدرات أو المركبات المميهة وتسمى العملية بالإمهاء (hydration) .

يتوقف شكل التذوبات على طبيعة المادة المذابة . وهكذا نرى أثناء ذوبان مواد بنية أيونية أن جزيئات المذيب تثبت حول الأيون بقوى التجاذب الكهربائي الاستثنائي . ويقال في هذه الحالة إنه جرى تفاعل متبادل بين الأيون وثنائي القطب . وعلاوة على ذلك . فقد يحدث تفاعل متبادل من النوع المانع والمتقبل للإلكترونات . حيث تقوم هنا عادة أيونات المادة المذابة بدور المتقبل بينما تلعب جزيئات المذيب دور المانع للأزواج الالكترونية . ومن الواضح أنه لا يمكن أن نشترك في مثل هذا التفاعل سوى المذيبات التي تملك جزيئاتها أزواجاً الكترونية غير متزاوجة (كالماء والنشادر مثلاً) . أما المركبات المميهة المتكونة نتيجة التفاعل المانع والمتقبل للإلكترونات ، فتعتبر حالة خاصة للمركبات المعقدة التي سندرسها في الباب الثامن عشر (المعقدات المائية) .

تتكون التذوبات أثناء ذوبان مواد ذات بنية جزيئية من جراء التفاعل بين ثنائيات الأقطاب . وعندئذ يمكن أن تكون ثنائيات أقطاب المادة المذابة إما ثابتة (عند المواد ذات الجزيئات القطبية) أو موجبة (عند المواد ذات الجزيئات اللاقطبية) .

وضع مندليف أساس فكرة وجود المركبات المميهة في المحاليل المائية في الثمانينات من القرن الماضي . فقد اعتبر أن الذوبان ليس فقط عملية فيزيائية وإنما هو عملية كيميائية أيضاً وأن المواد المذابة في الماء تشكل معه مركبات عديدة . وهذا ما تؤكدته ، قبل كل شيء ، دراسة حرارات الذوبان .

والدليل الآخر على أن عملية الذوبان كيميائية أيضاً هو أن كثيراً من المواد تفضل من المحاليل المائية على شكل بلورات تحوى ما يسمى بماء التبلور (انظر أدناه) . أى أن كل جزيء من المادة المذابة يحتفظ بعدد معين من جزيئات الماء . وهذا . كما كتب مندليف ، يدعو إلى الاعتقاد بأن المحاليل نفسها تحوى على مثل هذه المركبات بين المادة المذابة والمذيب وهي في حالة سائلة فقط (ومتفككة جزئياً) .

والمركبات المميهة غير ثابتة بوجه عام وتفكك في كثير من الحالات عند تبخير محاليلها . ولكنها تكون أحياناً ثابتة جداً لدرجة أن بلورات المادة المذابة تبقى محتفظة بالماء

بعد انفصالها من المحلول . وتسمى المواد التي يدخل الماء في تركيب بلوراتها بالبلورات المميهة أما الماء الموجود فيها ، فيسمى بماء التبلور .

يعبر عادة عن تركيب البلورات المميهة بصيغ تبين كمية ماء التبلور الموجودة فيها . فبلورة كبريتات النحاس (الزاج الأخضر) المميهة مثلاً تحوى مولا واحداً من $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ وخمسة مولات من الماء وتكتب صيغتها كما يلي $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. أما صيغة البلورة المميهة لكبريتات الصوديوم (ملح غلوبر) فهي $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

تختلف قوة الرابطة بين المادة وماء التبلور من بلورة مميهة إلى أخرى . فالكثير من البلورات المميهة يفقد ماء التبلور حتى في درجة حرارة الغرفة . فعندما تتعرض بلورات صودا الغسيل ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) للشفافة للهواء نجد أنها تتزهر بسرعة ، أى تفقد ماءها وتصبح غير شفافة ثم تتحول تدريجياً إلى مسحوق ، بينما يحتاج نزع الماء من بعض البلورات المميهة الأخرى إلى تسخين شديد .

يرافق تشكل المركبات المميهة انتشار حرارة . وعند ذوبان مادة قابلة للتنيه يساوى الأثر الحرارى (كمية الحرارة) الكلى للعملية حرارة الذوبان مضافاً إليها حرارة الإمهاء . ولما كانت العملية الأولى ماصة للحرارة والعملية الثانية ناشرة للحرارة ، فإن الأثر الحرارى الكلى لعملية الذوبان والذي يساوى المجموع الجبرى للأثرين الحراريين لهاتين العمليتين يمكن أن يكون موجباً أو سالباً .

٧٦ - الذوبانية (solubility) . الذوبانية هي قدرة المادة على الذوبان في هذا المذيب أو ذاك . وتقاس ذوبانية المادة في الشروط المعطاة بتركيز المحلول المشبع لهذه المادة . ولهذا يمكن التعبير عددياً عن الذوبانية بنفس طرائق التعبير عن التركيز ، كالنسبة المئوية لكتلة المادة المذابة إلى كتلة المحلول المشبع أو عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول المشبع . وغالباً ما يعبر عن الذوبانية بعدد وحدات كتلة المادة اللامائية التي تستوعب في الشروط المعطاة ١٠٠ وحدة من كتلة المذيب . وفي بعض الأحيان تسمى الذوبانية المقطرة بهذه الطريقة بمعامل الذوبانية .

تختلف ذوبانية المواد في الماء اختلافاً كبيراً . وتعتبر المادة جيدة الذوبان عندما يذوب منها أكثر من ١٠ جرامات في ١٠٠ جرام من الماء . وتعتبر ضعيفة الذوبان عندما يذوب

منها أقل من جرام واحد . وأخيراً تعتبر المادة غير ذوابة عمليا إذا كان ما يذوب منها أقل من ٠.٠١ جرام .

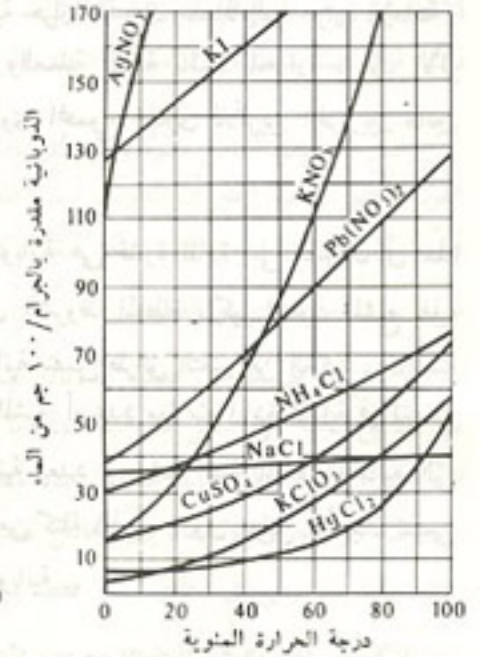
لا تعرف حتى الآن المبادئ التي يمكن بموجبها التنبؤ عن ذوبانية المادة . ولكن المواد المؤلفة من جزيئات قطبية وكذلك المواد ذات الروابط الأيونية تذوب عادة في المذيبات القطبية (كالماء والكحولات والنشادر السائل) بصورة حسنة بينما تفضل المواد اللاقطبية الذوبان في المذيبات اللاقطبية (كالبترين وثاني كبريتيد الكربون) .

يرافق ذوبان معظم المواد الصلبة امتصاص حرارة . ويعود ذلك إلى أن تحطيم الشبكة البلورية للجسم الصلب يتطلب صرف كمية كبيرة من الطاقة التي لا تتعوض كليا بالطاقة المنطلقة أثناء تشكل المركبات المميهة (التذابوات) . وبتطبيق مبدأ لوشاتوليه على التوازن بين المادة البلورية ومحلولها المشبع .

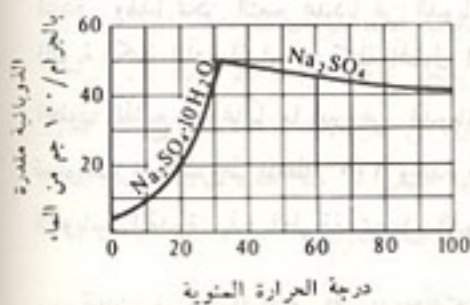
$$\text{البلورة} + \text{المذيب} \rightleftharpoons \text{المحلول المشبع} \quad Q \neq$$

تصل إلى نتيجة مفادها أنه عندما يرافق ذوبان المادة امتصاص كمية من الطاقة فإن ارتفاع درجة الحرارة يجب أن يؤدي إلى رفع ذوبانية هذه المادة . ولكن عندما تكون طاقة الإماهة

(التذاب) كبيرة إلى حد يجعل تشكل المحلول يرافقه انطلاق كمية من الطاقة فإن الذوبانية تنخفض بارتفاع درجة الحرارة . وهذا ما يحدث مثلا عندما تذوب في الماء القلويات والعديد من أملاح الليثيوم والمغنسيوم والألومنيوم .



الشكل ٧٥ . علاقة ذوبانية بعض الأملاح في الماء بدرجة الحرارة .



الشكل ٧٦ . علاقة ذوبانية كبريتات الصوديوم في الماء بدرجة الحرارة .

ومن السهل جدا التعبير بيانياً عن العلاقة بين الذوبانية ودرجة الحرارة وذلك على شكل منحنيات الذوبانية . ولرسم منحنى الذوبانية تدرج على المحور الأفقي درجة الحرارة وعلى المحور الشاقولي ذوبانية المادة عند درجة الحرارة المناظرة .

يمثل الشكل ٧٥ عدة منحنيات خاصة للذوبانية . وتدل منحنيات الذوبانية التي ترتفع بصورة حادة نحو الأعلى والخاصة بنترات البوتاسيوم والرصاص والفضة على أن ذوبانية هذه المواد تزداد كثيرا بارتفاع درجة الحرارة . وبالمقابل نجد أن ذوبانية كلوريد الصوديوم تتغير قليلا كلما ارتفعت درجة الحرارة ويبدل على ذلك خط الذوبانية الأفقي تقريبا لهذا الملح . والمنحنى الأكثر تعقيدا هو منحنى ذوبانية كبريتات الصوديوم (الشكل ٧٦) .

فحتى الدرجة ٣٢° مئوية يرتفع هذا المنحنى نحو الأعلى بشكل حاد مما يدل على أن الذوبانية تزداد بسرعة . ويعاني المنحنى في الدرجة ٣٢° م انكسارا حادا يبدأ بعده بانحدار بطيء . إذن . فكبريتات الصوديوم تتمتع بأعلى ذوبانية عند الدرجة ٣٢° م . ويعزى وجود نهاية عظمى على منحنى ذوبانية كبريتات الصوديوم إلى أنه تحت الدرجة ٣٢° م توجد البلورات المميهة $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ في توازن مع المحلول المشبع ويرافق ذوبان هذه البلورات امتصاص حرارة . ولكن الأمر يختلف عند درجات حرارة أعلى من الدرجة المذكورة حيث يكون الطور الصلب الموجود في حالة توازن مع المحلول المشبع هو الملح اللامائي Na_2SO_4 الذي يرافقه ذوبانه انطلاق الحرارة .

عند ذوبان المواد الصلبة في الماء يتغير حجم الجملة تغيرا قليلا . لذا فإن ذوبانية المواد الموجودة في حالة صلبة لا تتعلق عمليا بالضغط .

تذوب السوائل في سوائل أخرى أيضا . وقد يكون ذوبان بعضها ببعض غير محدود أي أنها تمتزج مع بعضها بجميع النسب كما هو الحال مثلا في الكحول والماء . وقد يكون ذوبان البعض الآخر منها محدودا . وهكذا إذا خفضنا الأثير بالماء ظهرت طبقتان العليا منها عبارة عن محلول أثير مشبع بالماء والسفلى محلول ماء مشبع بالأثير . وفي أغلب حالات هذا النوع تزداد الذوبانية المتبادلة للسوائل بارتفاع درجة الحرارة حتى تصل إلى درجة يمتزج عندها السائلان بجميع النسب .

تسمى درجة الحرارة التي تتحول عندها الذوبانية المحدودة للسوائل إلى ذوبانية غير محدودة بدرجة الذوبان الحدية . وهكذا نرى عند درجات حرارة أقل من الدرجة ٦٦.٤° م

أن الفينول يذوب بصورة محدودة في الماء كما يذوب الماء بصورة محدودة في الفينول. فالدرجة 66.4° م هي الدرجة الحدية للذوبان عند الجملة : ماء + فينول . وابتداء من هذه الدرجة يصبح ذوبان هذين السائلين في بعضها قير محدود .

لا يتغير الحجم كثيرا أثناء ذوبان السوائل فيما بينها وذلك على غرار ذوبان الأجسام الصلبة . ولهذا فإن الذوبانية المتبادلة بين السوائل قليلا ما تتعلق بالضغط ، ولا تزداد بصورة محسوسة إلا تحت ضغوط عالية جدا (من رتبة آلاف الضغوط الجوية) .

عندما نضيف إلى جملة مؤلفة من سائلين لا يمتزجان مع بعضها مادة ثالثة نستطيع الذوبان في كلا السائلين فإن هذه المادة تتوزع بين السائلين بشكل يتناسب مع ذوبانيتها في كل منهما . ومن هنا ينتج قانون التوزع الذي ينص على أن المادة القادرة على الذوبان في مذيبين لا يمتزجان مع بعضها تتوزع بينها بحيث تبقى النسبة بين تركيزها في المذيبين ثابتة عند درجة حرارة ثابتة ولا تتعلق بالكمية الإجمالية لهذه المادة :

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

حيث C_1 و C_2 تركيزا المادة المذابة في المذيبين الأول والثاني و K معامل التوزع .

وهكذا نجد أن معامل توزع اليود بين الماء والكلوروفورم يساوى 130 . فإذا أضفنا الكلوروفورم الذي لا يمتزج مع الماء إلى ماء يحوى يودا مذابا فيه ثم خفضنا هذه الجملة وتركناها لتستقر ، رأينا بعد حلول التوازن أن تركيز اليود في الكلوروفورم يكون أعلى بـ 130 مرة منه في الماء وذلك بغض النظر عن الكمية الكلية المذابة من اليود . وهكذا نستطيع بواسطة الكلوروفورم أن نستخلص من الماء القسم الأعظم من اليود المذاب فيه . وتسمى مثل هذه الطريقة في استخراج مادة مذابة من المحلول بواسطة مذيب ثان لا يمتزج مع المذيب الأول بطريقة الاستخلاص (extraction) . وهي تعتمد على قانون التوزع وتستخدم على نطاق واسع في المخابر والصناعة الكيميائية .

يعتبر ذوبان الغازات في الماء عملية ناشرة للحرارة . ولهذا تنخفض ذوبانية الغازات بارتفاع درجة الحرارة . فإذا تركنا في غرفة دافئة كأسا يحوى ماء باردا وجدنا بعد فترة أن جدران الكأس تتغطى من الداخل بفقاعات من غاز هو الهواء الذى كان مذابا في الماء ثم انفصل منه نتيجة التسخين . وهكذا نستطيع بالغليان أن نسحب من الماء كل الهواء المذاب فيه .

إلا أنه كثيرا ما يرافق ذوبان الغازات في السوائل العضوية امتصاص الحرارة . ففي مثل هذه الحالات تزداد ذوبانية الغاز بارتفاع درجة الحرارة .

يتحقق التوازن التالى أثناء ذوبان الغاز في السائل :

غاز + سائل \rightleftharpoons المحلول المشبع للغاز في السائل

وهنا ينخفض حجم الجملة بصورة محسوسة . إذن ، فارتفاع الضغط يجب أن يؤدي إلى إزاحة التوازن نحو اليمين أى نحو ازدياد ذوبانية الغاز .

يمكن التوصل إلى هذه النتيجة انطلاقا من الطابع الدينامي للتوازن بين الغاز ومحلوله في السائل . فجزئيات الغاز الموجودة فوق سائل في وعاء مغلق تصطدم بسطح السائل وتذوب فيه بسرعة تتناسب وتركيز الغاز . ومن ناحية أخرى تصطدم جزئيات الغاز التي انتقلت إلى المحلول بسطح السائل من وقت لآخر وتنفلت منه . وكلما ازداد تركيز جزئيات الغاز في المحلول نتيجة الذوبان ازدادت سرعة انفصالها منه ، أى ازداد عدد الجزئيات التي تترك المحلول في وحدة الزمن ، إلى أن تتساوى أخيرا هذه السرعة مع سرعة الذوبان . ونتيجة لذلك تتحقق حالة التوازن أى أن السائل يصبح مشبعا بالغاز .

فإذا زدنا الآن ضغط الغاز ، إلى الضعف مثلا ، فإن تركيز جزئياته الواقعة فوق السائل يزداد بالمقدار نفسه وبالتالي تزداد سرعة ذوبان الغاز . ويختل التوازن عندئذ . ولكن يتحقق التوازن مرة ثانية تحت هذا الضغط الجديد يجب أن يتضاعف تركيز الجزئيات المذابة أيضا . وهكذا نصل إلى النتيجة المسماة بقانون هنرى :

إن كتلة الغاز الذى يذوب عند درجة حرارة ثابتة في حجم معين من السائل تتناسب طردا مع الضغط الجزئى لهذا الغاز .

ويمكن التعبير عن قانون هنرى بالعلاقة التالية :

$$C = kp$$

حيث C التركيز الكتلي للغاز في المحلول المشبع و p الضغط الجزئي و k معامل التناسب . المسمى بثابت هنرى (أو معامل هنرى) .

نستعرض الآن نتيجة هامة لقانون هنرى . لنفرض أنه يذوب تحت ضغط معين وفي حجم من السائل حجم واحد من غاز يحوى m جراما منه والآن نرفع الضغط n مرة دون تغيير درجة الحرارة . عندئذ ينخفض ، بناء على قانون بويل - ماريوت ، الحجم الذى يشغله الغاز n مرة ، وبالتالي تزداد كتلة الغاز الموجودة في وحدة الحجم n مرة . وتصبح مساوية nm جراما . ومن ناحية أخرى . فإنه بمقتضى قانون هنرى ستزداد كتلة الغاز الذى يذوب في حجم معين من السائل n مرة ، أى أنها تصبح ماوية nm جراما أيضا . وبعبارة أخرى ، فإن حجم الغاز الذى سيذوب في حجم معين من السائل سيبقى على ما هو عليه في الأصل .

إذن ، فحجم الغاز القابل للذوبان عند درجة حرارة ثابتة في حجم معين من سائل لا يتوقف على الضغط الجزئي لهذا الغاز . ولهذا السبب بالذات يعبر عادة عن ذوبانية الغازات بالمليترات بدلا من الجرامات وذلك للدلالة على حجم الغاز الذى يذوب في ١٠٠ مليلتر من المذيب .

ويعطى الجدول ١١ ذوبانية بعض الغازات في الماء عند الدرجتين صفر و ٢٠ مئوية .

وعندما يوجد فوق السائل خليط من عدة غازات ، فإن ذوبانية كل غاز منها تتعين بضغطه الجزئي . ويجب أن نأخذ هذا الأمر بعين الاعتبار عند حساب ذوبانية الغازات الموجودة في خليط مع غازات أخرى .

ينطبق قانون هنرى على الغازات الواقعة تحت ضغوط غير كبيرة جدا ، وبشرط أنها لا تدخل في تفاعل كيميائي مع المذيب . أما تحت الضغوط العالية ، حيث يختلف سلوك جميع الغازات اختلافا واضحا عن سلوك الغاز المثالي ، فيلاحظ انحراف عن قانون هنرى حتى عند الغازات التى لا تتفاعل كيميائيا مع المذيب .

ذوبانية بعض الغازات في الماء

الغاز	ذوبانية الغاز في ١٠٠ مل ماء مقدرة بالملل		الغاز	ذوبانية الغاز في ١٠٠ مل ماء مقدرة بالملل	
	في الدرجة صفر مئوية	في الدرجة ٢٠ م		في الدرجة صفر مئوية	في الدرجة ٢٠ م
هيدروجين	٢,١٥	١,٨	ثنائي أكسيد الكربون	١٧١	٨٧,٨
أكسجين	٤,٩	٣,١	كلور	٤٦١	٢٣٦
نتروجين	٢,٣٥	١,٥	ميثان	٥,٥	٣,٣

٧٧ - المحاليل فوق المشبعة . تقل ذوبانية معظم المواد بانخفاض درجة الحرارة ولهذا فإنه عند تبريد المحاليل المشبعة الساخنة تتبلور عادة الكمية الفائضة من المادة المذابة في المحلول . أما إذا تمت عملية التبريد بعناية وبيضاء ولم ندع أية دقيقة من المادة المذابة تسقط في المحلول من الخارج ، فإن عملية التبلور قد لا تحدث عندئذ . ففي هذه الحالة نحصل على محلول يحوى كمية من المادة المذابة أكبر من الكمية اللازمة لإشباعه عند درجة الحرارة المعنية . وقد اكتشف هذه الظاهرة ودرسها بالتفصيل الأكاديمي الروسي لوفيتس (١٧٩٤) الذى أطلق اسم المحاليل فوق المشبعة (أو المحاليل مفرطة التشبع super saturated) على هذا النوع من المحاليل . وإذا تركت هذه المحاليل هادئة فإنها تبقى كذلك عدة سنين دون أن يطرأ عليها أى تغيير . ولكن يكفى أن نلقى في المحلول بلورة صغيرة من المادة المذابة فيه حتى تنمو حولها بلورات جديدة وفي مدة وجيزة تتبلور كل الكمية الزائدة من المادة المذابة . وأحيانا يبدأ التبلور بمجرد خض المحلول خضاً طفيفاً أو حث جوانب الوعاء الموجود فيه المحلول بقصيب زجاجي . وتنتقل أثناء التبلور كمية من الحرارة فيسخن الوعاء والمحلول من جراء ذلك . ويمكن بسهولة تخضير محاليل فوق مشبعة من $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (ملح غلوير) و $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$ (البوراكس أو البورق) و $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (ثيوكبريتات الصوديوم) .

نستح مما سبق أن المحاليل فوق المشبعة جمل غير ثابتة لا تتشكل إلا عندما نحلو الجملة من أية دقائق صلبة من المادة المذابة . وتعزى إمكانية تواجد هذه المحاليل لفترة طويلة إلى

صعوبة تشكل بلورات صغيرة جدا « جينية » تسمى بمراكز التبلور . فمن هذه المراكز ينطلق التبلور وينتشر في كتلة المحلول كلها .

٧٨ - الأزموزية (المحلول osmosis) . لقد قلنا سابقا بأن المحلول عبارة عن جملة متجانسة تتحرك فيه دقائق المادة المذابة والمذيب حركة حرارية عشوائية وتتوزع بالتساوي في جميع أرجائه .

فإذا وضعنا في أسطوانة محلول مركزا من مادة ما ، كالسكر مثلا ، ثم صببنا فوقه بهدوء محلولاً مخففاً من السكر أيضا ، لاحظنا أن السكر والماء يتوزعان في بداية الأمر بالتساوي في حجم المحلول . ولكن بعد مرور فترة من الزمن تتوزع جزيئات السكر والماء بالتساوي من جديد في جميع أرجاء السائل كله . وهذا يحدث نظرا لأن جزيئات السكر تنتقل وهي تتحرك عشوائيا سواء من المحلول المركز إلى المخفف أو العكس ومع ذلك يكون عدد جزيئات السكر التي تنتقل خلال أية فترة من الزمن من المحلول الأكثر تركيزا إلى المحلول الأقل تركيزا أكبر من عدد الجزيئات التي تنتقل من المحلول المخفف إلى المحلول الممدد . وبصورة مماثلة تماما تتحرك جزيئات الماء في اتجاهات مختلفة ولكن عدد هذه الجزيئات الذي ينتقل من المحلول المخفف الأكثر غنى بالماء إلى المحلول المركز يكون أكبر من العدد الذي ينتقل خلال الفترة نفسها في الاتجاه المعاكس . وبناء على ذلك تظهر عملية انتقال موجه للسكر من المحلول المركز إلى المحلول المخفف كما يتم انتقال موجه للماء من المحلول المخفف إلى المحلول المركز . فكل مادة إذن تتوجه إلى حيث يكون تركيزها أقل . وتسمى هذه العملية التلقائية لانتقال المادة والتي تؤدي إلى تساوي تركيزها بالانتشار .

وإذا كان هناك نوع ما من الترتيب في توزع المواد في أول الأمر (تركيز كبير للمادة في قسم من الجملة وتركيز صغير في القسم الآخر) فإن هذا الترتيب يتحول أثناء عملية الانتشار إلى فوضى كاملة في التوزع . ولهذا تزداد أنثروبيا الجملة ، وتصل إلى قيمتها العظمى عندما يتساوى تركيز المحلول في جميع أرجائه كما تتوقف عملية الانتشار عندئذ .

ومن الممكن مراقبة حدوث عملية الانتشار ، إذا وضعنا في أسطوانة زجاجية محلولاً ملونا ما ، كمحلول $KMnO_4$ مثلا . ثم صببنا كمية من الماء فوقه بهدوء كي نحول دون اختلاط الطبقتين . ففي أول الأمر نلاحظ حدا واضحا بين الطبقتين لا يلبث أن يتبعثر تدريجيا . وبعد فترة من الزمن تنتزع المادة المذابة بالتساوي في المحلول كله ويصبح السائل بأكمله عندئذ ملونا بلون واحد .

يستتج من هذا المثال أن دقائق المذيب والمادة المذابة تنتشر في اتجاهين متعاكسين . ويسمى الانتشار في مثل هذه الحالة بالانتشار الثنائي الاتجاه أو المتقابل . ويختلف الأمر تماما عندما نضع بين المحلولين حاجزا أو غشاء تفقد منه جزيئات المذيب ولا تفقد منه جزيئات المادة المذابة . وتسمى مثل هذه الحواجز أو الأغشية بالأغشية نصف نفوذية أو شبه المنفذة (semi-permeable) ، وهي متوفرة في الطبيعة كما يمكن الحصول عليها اصطناعيا . فمثلا يمكن الحصول على غشاء كهذا بإشباع أسطوانة خزفية مسامية بمحلول كبريتات النحاس ثم غمسها في محلول حديدي سيانيد البوتاسيوم ($K_4[Fe(CN)_6]$) فيترسب نتيجة لذلك حديدي سيانيد النحاس في مسامات الأسطوانة وتصبح جدران الأسطوانة عندئذ نصف نفوذية حيث تفقد منها جزيئات الماء ولا تسمح بفقوذ جزيئات المادة المذابة .

فإذا ملأنا أسطوانة كهذه بمحلول مادة ما . كالسكر مثلا . وغمسناها في الماء وجدنا أن التركيز يتساوى فقط نتيجة انتقال جزيئات الماء إلى محلول السكر . ويكون عدد جزيئات الماء التي تنتشر في المحلول أكبر من عدد الجزيئات التي تترك المحلول . ولهذا يزداد حجم المحلول تدريجيا وينقص تركيز السكر فيه . ويسمى مثل هذا الانتشار الوحيد الاتجاه خلال غشاء نصف نفوذى بالأزموزية أو المحلول .



نأخذ وعاء ٢ جدرانه نصف نفوذة ومزودا بأنبوب ضيق طويل من الأعلى ٣ (الشكل ٧٧) وغملؤه بمحلول السكر ثم نغمسه في وعاء ١ يحوي الماء . يزداد حجم المحلول ببطء نتيجة الأزموزية ويبدأ بملء الأنبوب العامودي . ونتيجة لارتفاع مستوى المحلول في الأنبوب العامودي ينشأ ضغط من العمود المائي (ضغط هيدروستاتي) يساوي الفرق بين مستوى سطح السائل ويعاكس نفوذ جزيئات الماء إلى المحلول . وحالما يصل الضغط

الشكل ٧٧ . جهاز لقياس الضغط الأزموزي :
١ - وعاء يحوي الماء ، ٢ - وعاء ذو جدران نصف نفوذية ، ٣ - أنبوبة .

الهيدروستاتي إلى قيمة معينة تتوقف الأزموزية أى يحل التوازن . ويصبح الضغط الهيدروستاتي عندئذ مساويا للضغط الذى يعبر كيميا عن الأزموزية . والمسمى بالضغط الأزموزي للمحلول . وقياس الضغط الهيدروستاتي الناشئ أثناء هذا التوازن يمكن بالتالى تعيين قيمة الضغط الأزموزي .

تلعب ظاهرة المحلول أو الأزموزية دورا هاما جدا فى حياة الحيوانات والنباتات . فجدران الخلية تتألف من أغشية ينفذ منها الماء بسهولة ولا تنفذ منها المواد المنحلة فى السائل المحلول . وعندما يمر الماء إلى داخل الخلايا ينشأ فيها ضغط إضافي يمدد قليلا جدرانها ويجعلها فى حالة توتر . وهذا هو السبب فى كون الأجزاء اللينة من النبات ، كجذوع الحشائش ، والأوراق ، وتيجان الأزهار ، تتمتع بشيء من المرونة . فإذا قطعت نبتة ما فإن حجم السائل المحلول يقل نتيجة تبخر الماء فتذوى جدران الخلية وتذبل النبتة . ولكن ما أن نضع الجزء الذابل من النبتة فى الماء حتى تبدأ ظاهرة الأزموزية بالعمل فيعود توتر جدران الخلايا إلى ما كان عليه وتستعيد النبتة مظهرها السابق .

وتعتبر الأزموزية أحد العوامل التى تسبب ارتفاع الماء فى جذوع النبات ونمو الخلايا والكثير من الظواهر الأخرى فيه .

ولقد ثبت أثناء قياس الضغط الأزموزي لمحاليل مختلفة أن قيمة هذا الضغط تتعلق بتركيز المحلول ودرجة حرارته ولا تتوقف على طبيعة كل من المادة المذابة والمذيب . وفى عام ١٨٨٦ بين فانت هوف ° أنه يمكن فى حالة محاليل اللاإلكتروليات ذات التركيز غير العالية التعبير عن علاقة الضغط الأزموزي بكل من تركيز ودرجة حرارة المحلول بالمعادلة التالية :

$$P = 1000CRT$$

حيث P الضغط الأزموزي للمحلول مقديرا بالباسكال : C التركيز الحجمي الجزيئي (المولية) للمحلول مقديرا بالمول/لتر : R ثابت الغازات العام ويساوي ٨,٣١٤ جول/ (مول ° درجة مطلقة) : T درجة الحرارة المطلقة للمحلول .

لا يرجع الضغط الأزموزي لقياس بهذه الطريقة إلى المحلول الأصل وإنما يعود إلى المحلول المخفف نوعا ما بالماء من جراء الأزموزية الحادثة أثناء سير التجربة . ولكن عندما يكون حجم المحلول كبيرا وقطر الأنبوب صغيرا فإن التخفيف لن يؤثر سوى تأثير طفيف على تركيز المحلول الأصل .

يعتقد هنتريكوس فانت هوف (١٨٥٢-١٩١١) عالم هولندي بارز فى الكيمياء الفيزيائية . فقد درس قوانين سير التفاعلات الكيميائية والتوازن الكيميائي وعواصم المحاليل . كما اقترح وطور فيها بعد فكرة توجيه الروابط التكافئية فى ذرة الكربون ووضع أسس الكيمياء الفراغية وهى فرع من الكيمياء يدرس الترتيب الفراغى للذرات فى الجزيء .

وتساوى مولية المحلول C نسبة عدد مولات المادة المذابة n إلى حجم المحلول V (لتر) :

$$C = \frac{n}{V}$$

أما عدد مولات المادة ، فيساوى كتلتها m مقسومة على الكتلة المولية M . ومن هنا نحصل من أجل مولية المحلول على :

$$C = \frac{m}{MV}$$

وتعويض قيمة C هذه فى معادلة فانت هوف ، نجد :

$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT$$

تشبه هذه المعادلة من حيث الشكل معادلة حالة الغاز المثالي (معادلة كلايبيرون - مندلييف) . وهى تسمح انطلاقا من قيمة الضغط الأزموزي للمحلول بتعيين الكتلة المولية (وبالتالى الكتلة الجزيئية النسبية) للمادة المذابة .

مثال : يساوى الضغط الأزموزي لمحلول يحوى ٢٥٠ ملل منه ٣ جرامات من السكر ٨٣,١٤ كيلوباسكال وذلك فى الدرجة ١٢ مئوية . احسب الكتلة الجزيئية النسبية للسكر .
نعوض هذه المعطيات فى المعادلة الأخيرة ، فنحصل على

$$83,14 \cdot 10^3 \cdot 0,25 = 1000 \frac{3}{M} (273 + 12)$$

وبه $M = 342 \text{ g/mole}$. أى أن الكتلة الجزيئية النسبية للسكر تساوى ٣٤٢ و.ك.ذ .

عندما يطبق على المحلول الفصول عن الماء بغشاء نصف نفوذى ضغط خارجي يساوى الضغط الأزموزي للمحلول ، فإن ظاهرة الأزموز ، كما ذكرنا آنفا ، تتوقف عندئذ . وإذا كان الضغط الخارجى المطبق أعلى من الضغط الأزموزي تنتشر الماء غالبا من المحلول إلى الطور المائى أى بالاتجاه المعاكس لاتجاه تحرك الماء أثناء الأزموز . ولقد سميت هذه الظاهرة بالأزموز العكس .

بدأ فى الوقت الحاضر تطبيق ظاهرة الأزموز العكسي كطريقة من أكثر طرائق تحلية

الماء اقتصادية . إذ يفصل المحلول الملحي (ماء البحر مثلا) عن الماء العذب بغشاء نصف نفوذى ويعرض لضغط أعلى من الضغط الأزموزى للمحلول . عندئذ يتحول قسم من الماء الموجود فى المحلول إلى طور الماء العذب بينما يزداد تركيز الأملاح فى المحلول المتبقى . ويستبدل دوريا هذا المحلول الملحي المركز بدفعات جديدة من الماء المراد تحليته .

٧٩ - ضغط بخار المحاليل . إن ضغط البخار المشبع فوق أى سائل قيمة ثابتة فى درجة حرارة معينة . وتدل التجربة على أن ضغط البخار المشبع لسائل ينخفض عندما تذاب فى هذا السائل مادة ما . وهكذا . فإن ضغط البخار المشبع للمذيب فوق المحلول يكون دوماً أقل منه فوق المذيب النقي عند درجة الحرارة نفسها . ويسمى الفرق بين هاتين القيمتين بانخفاض ضغط البخار فوق المحلول (أو انخفاض ضغط بخار المحلول) . أما النسبة بين قيمة هذا الانخفاض وضغط البخار المشبع فوق المذيب النقي . فتسمى الانخفاض النسبى لضغط البخار فوق المحلول .

لنرمز إلى ضغط البخار المشبع للمذيب فوق المذيب النقي بـ p^0 وفوق المحلول بـ p . يمثل الكسر التالى الانخفاض النسبى لضغط البخار فوق المحلول :

$$\frac{p^0 - p}{p^0}$$

وفى عام ١٨٨٧ وضع العالم الفيزيائى الفرنسى راؤول بعد دراسته لمحاليل عدد من المواد الصلبة والسوائل غير الطيارة ° قانونا يربط انخفاض ضغط البخار فوق محاليل اللاإلكتروليات المخففة بالتركيز :

يساوى الانخفاض النسبى لضغط البخار المشبع للمذيب فوق المحلول الكسر الجزئى للمادة المذابة .

ويمكن التعبير رياضيا عن هذا القانون بالمعادلة التالية :

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_2$$

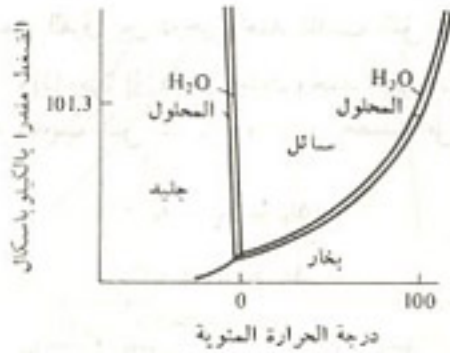
حيث N_2 الكسر الجزئى للمادة المذابة :

° يكون هذا القانون فى حالة محاليل المواد الطيارة أكثر تعقيدا نظرا لأن البخار الموجود فوق المحلول يتألف من المادة المذابة والمذيب .

تعتبر ظاهرة انخفاض ضغط البخار المشبع فوق المحلول كنتيجة لمبدأ لوشاتوليه . فلتصور حالة توازن بين سائل ، كالماء مثلا ، وبخاره . وتعتبر عن هذا التوازن الموافق لضغط معين للبخار المشبع بالمعادلة



والآن عندما تذاب فى الماء كمية ما من مادة فإن تركيز جزيئات الماء فى السائل ينخفض ، وتبدأ عندئذ عملية تكاثف البخار التى ترفع هذا التركيز . ويتحقق توازن جديد تحت ضغط أقل للبخار المشبع .



الشكل ٧٨ . مخطط الأطوار لكل من الماء والمحلول المائى لمادة غير متطايرة .

يظهر انخفاض ضغط البخار فوق المحلول واضحا على منحنى الأطوار . إذ يمثل الشكل ٧٨ مخطط الأطوار للماء والمحلول المائى لمادة غير طيارة . فبناء على قانون راؤول يكون ضغط بخار الماء فوق المحلول المائى أقل منه فوق الماء . ولهذا يقع منحنى غليان المحلول تحت منحنى غليان الماء . وعند الانتقال من الماء إلى المحلول يتغير وضع منحنى الانصهار أيضا . هذا ويزداد ابتعاد منحنى الغليان والانصهار للمحلول عن منحنى الماء الموافق كلما ازداد تركيز المحلول .

٨٠ - تجمد وغليان المحاليل . تتميز المواد النقية بأن لها درجات انتقال من حالة تجمعية إلى أخرى محددة تماما (كدرجة الغليان ودرجة الانصهار أو التبلور) فالماء مثلا يتبلور عند الدرجة صفر مئوية ويغلى عند الدرجة ١٠٠ ° مئوية تحت الضغط الجوى العادى (١٠١,٣ كيلوباسكال) .

ولكن الأمر يختلف في حالة المحاليل . فوجود مادة منحلّة يرفع درجة الغليان ويخفض درجة التجمد للمذيب ويشند هذا التأثير كلما ازداد تركيز المحلول . وفي معظم الحالات يتبلور من المحلول (أثناء التجمد) أو يتبخّر منه (أثناء الغليان) المذيب فقط . ولهذا يزداد تركيز المحلول أثناء تجمده أو غليانه . وهذا ، بدوره ، يؤدي إلى ارتفاع أكبر في درجة الغليان وانخفاض أكبر في درجة التجمد . إذن فالمحلول يتبلور ويغلي ضمن مجال ما من درجات الحرارة وليس عند درجة حرارة معينة . وتسمى الدرجة التي يبدأ عندها تبلور المحلول وكذلك الدرجة التي يبدأ عندها غليانه بدرجة التبلور أو الغليان على التوالي .

يسمى الفرق بين درجتي غليان المحلول والمذيب النقي بارتفاع درجة غليان المحلول (Δt_b) . كما يسمى الفرق بين درجتي تجمد المذيب النقي والمحلول بانخفاض درجة التجمد (Δt_f) . وإذا رمزنا إلى درجتي غليان وتجمد المحلول بـ t_b و t_f ورمزنا إلى درجتي غليان وتجمد المذيب النقي بـ t_b' و t_f' حصلنا على :

$$\Delta t_b = t_b - t_b'$$

$$\Delta t_f = t_f' - t_f$$

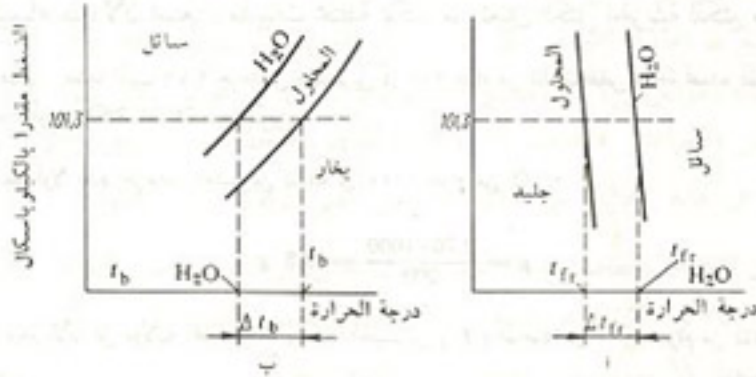
والمعلوم أن أي سائل يبدأ بالغليان عند درجة الحرارة التي يصبح فيها ضغط بخاره المشبع مساويا للضغط الخارجي . فماء مثلا يغلي تحت الضغط ١٠١,٣ كيلوباسكال في الدرجة ١٠٠ مئوية وذلك لأن ضغط بخار الماء في هذه الدرجة يساوي ١٠١,٣ كيلوباسكال تماما . وإذا أذينا مادة ما غير طيارة في الماء انخفض ضغط بخاره . ولكي يصبح ضغط بخار المحلول الناتج مساويا ١٠١,٣ كيلوباسكال يلزم تسخين المحلول إلى درجة حرارة أعلى من الدرجة ١٠٠ مئوية . ومن هنا يتج أن غليان المحلول تكون دائما أعلى من درجة غليان المذيب النقي . وبطريقة مماثلة يمكن تعليل سبب انخفاض درجة تجمد المحاليل .

يتوافق ارتفاع درجة غليان المحاليل وكذلك انخفاض درجة تجمدها مع مبدأ لوشاتولييه . ولندرس من هذا المنطلق حالة تجمد المحلول . ولنفرض أنه يوجد توازن بين السائل والطور الصلب كالتوازن بين الماء والجليد عند الدرجة صفر مئوية مثلا . يمكن التعبير عن هذا التوازن بالمعادلة :



وعندما تذاب في الماء كمية من مادة ما فإن تركيز جزيئات الماء في السائل ينخفض بدأ عندئذ عملية انصهار الجليد التي ترفع هذا التركيز . ولا بد عندئذ من خفض درجة الحرارة كي يتحقق توازن جديد بين الطورين .

يظهر ارتفاع درجة الغليان وكذلك انخفاض درجة التجمد على مخطط الأطوار . إذ يمثل الشكل ٧٩ قسما من مخطط الأطوار للماء والمحلول - قطاعان من منحنى الانصهار والغليان في مجال ضغوط قريبة من الضغط الجوي العادي (١٠١,٣ كيلوباسكال) . ويتقاطع القطاعان مع الخط الأفقي الموافق للضغط ١٠١,٣ كيلوباسكال (للتوضيح جعلنا مقياس الرسم هنا أكبر منه في الشكلين ٧٣ و ٧٨) . ومن الواضح أن هذا الخط الأفقي



الشكل ٧٩ . قسم من مخطط أطوار الماء والمحلول عند ضغوط قريبة من ١٠١,٣ كيلوباسكال : (أ) - منحنى الانصهار . (ب) - منحنى الغليان .

يتقاطع مع منحنى الانصهار والغليان للماء والمحلول في نقطتين مختلفتين . ويكون إحدائيا هاتين النقطتين (درجة التجمد ودرجة الغليان) في حالة الماء مساويين صفر و ١٠٠ مئوية ويكونان في حالة المحلول أخفض من الدرجة صفر وأعلى من الدرجة ١٠٠ مئوية . ويزداد ابتعاد المنحنيات الموافقة للمحلول عن منحنيات الماء كلما ازداد تركيز المحلول . وهذا فإن الفرق بين درجتي غليان أو تجمد الماء والمحلول يزداد كلما ازداد تركيز المحلول . وقد أثبت العالم راؤول بعد دراسته لتجمد وغليان المحاليل أن ارتفاع درجة الغليان وكذلك انخفاض درجة التجمد في حالة المحاليل الخفيفة من اللاالكتروليتات يتناسب مع تركيز المحلول :

$$\Delta t_b = Em$$

$$\Delta t_f = Km$$

حيث m التركيز الكلي الجزئي (المولية) ، و E ثابت ارتفاع نقطة الغليان (ebullioscopic constant) و K ثابت انخفاض نقطة التجمد (cryoscopic constant) وهذان الثابتان يتعلقان فقط بطبيعة المذيب ولا يتعلقان بطبيعة المادة المذابة . ويساوي ثابت انخفاض نقطة التجمد للماء ١.٨٦ و ثابت ارتفاع نقطة الغليان له ٠.٥٢ وهما يساويان في حالة البترين $K = 5,07$ و $E = 2,6$

تسمى طريقة تعيين الكتل الجزئية للمواد اعتمادا على قياس انخفاض نقطة التجمد بطريقة انخفاض نقطة التجمد ، كما تسمى طريقة تعيين الكتل الجزئية اعتمادا على قياس ارتفاع نقطة الغليان بطريقة ارتفاع نقطة الغليان . ولهاتين الطريقتين تطبيقات عديدة في الكيمياء نظرا لأن استعمال مذيبات مختلفة يمكننا من تعيين الكتل الجزئية للكثير من المواد .

مثال : عندما تذيب ٢,٧٦ جراما من الجليسرين في ٢٠٠ جرام من الماء تنخفض درجة تجمده بمقدار ٠,٢٧٩ مئوية . أوجد الكتلة الجزئية للجليسرين .

نجد أولا عدد جرامات الجليسرين المذابة في ١٠٠٠ جرام من الماء :

$$p = \frac{2,76 \cdot 1000}{200} = 13,8 \text{ g}$$

وتعبر الآن عن مولالية المحلول (m) بكتلة الجليسرين (P) الموجودة في ١٠٠٠ جرام من الماء وكتلته المولية (M) :

$$m = \frac{p}{M} = \frac{13,8}{M}$$

نعوض هذه المعطيات في المعادلة :

$$\Delta t_f = Km$$

$$0,279 = 1,86 \frac{13,8}{M}$$

ومن تساوي الكتلة المولية للجليسرين $M = 92 \text{ g mole}$ أي أن كتله الجزئية تساوي ٩٢ و . ذ.ك .

* من اللاتينية *ebullire* وتعني يغل .

** من اليونانية *kryos* وتعني بارد .

الباب الثامن

محاليل الإلكتروليتات

٨١ - خواص محاليل الأملاح والأحماض والقواعد . درسنا في الفصل السابع القوانين التي تخضع لها المحاليل المخففة . وقد أثبتت نتائج العديد من التجارب المخبرة في هذا المجال صحة هذه القوانين . إلا أن القوانين المذكورة لا تسري على محاليل بعض المواد كالأحماض والأحماض والقواعد . فالضغط الأزموزي وانخفاض ضغط البخار وتغير درجتي التجمد والغليان في هذه المحاليل هي دائما أكبر من القيم الموافقة لتركيز المحلول .

فترى مثلا أن انخفاض درجة تجمد محلول يحوي جراما واحدا من NaCl في ١٠٠ جرام من الماء يزيد مرتين عن قيمة Δt_f المحسوبة حسب قانون راؤول . وكذلك تزداد قيمة الضغط الأزموزي لهذا المحلول عن القيمة النظرية .

وكما ذكرنا في الفقرة ٧٨ ، تتعين قيمة الضغط الأزموزي بالمعادلة :

$$P = 1000CRT$$

ولنعيم هذه المعادلة على المحاليل ذات الضغط الأزموزي « غير العادي » أدخلت فانت هوف فيها معاملا تصحيحيا i (معامل تساوي الضغط الأزموزي *isotonic*) يعين عدد المرات التي يزيد فيها الضغط الأزموزي للمحلول المعنى عن الضغط « العادي » :

$$P = 1000iCRT$$

وكان المعامل i لكل محلول يتعين تجريبيا بقياس انخفاض ضغط البخار أو انخفاض درجة التجمد أو ارتفاع درجة الغليان .

* من الكلمتين اليونانيتين *isos* ، وتعني متساوي و *tonos* ، وتعني توتر أو ضغط .

ليكن P الضغط الأزموزي للمحلول و Δt_b ارتفاع درجة الغليان و Δt_f انخفاض درجة التجمد لهذا المحلول الذي لا يخضع لقانوني فانت هوف وراؤول. ولنرمز بـ P و Δt_b و Δt_f إلى القيم السابقة نفسها المحسوبة نظرياً من تركيز المحلول. وبما أن الضغط الأزموزي وكذلك تغير كل من درجتي التجمد والغليان يتناسب مع عدد دقائق المادة المذابة الموجودة لذا يمكن التعبير عن المعامل i بالنسب التالية :

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t_b'}{\Delta t_b} = \frac{\Delta t_f'}{\Delta t_f}$$

ويعطى الجدول ١٣ قيم المعامل التي وجدها فانت هوف من حساب انخفاض درجة التجمد لمحاليل عدد من الأملاح تركيزها ٠,٢ عياري.

تدل معطيات الجدول ١١ على أن المعامل i يختلف من ملح لآخر. وهو يكبر كلما ازداد تخفيف المحلول حتى يقترب من الأعداد الصحيحة ٢، ٣، ٤. وتتساوى هذه الأعداد في الأملاح المتشابهة التركيب. ففي الأملاح المشتقة من فلزات أحادية التكافؤ وأحماض أحادية القاعدية يقترب المعامل i من القيمة ٢ عندما تخفف محاليل هذه الأملاح لدرجة كافية، وهو يقترب من القيمة ٣ في حالة الأملاح المشتقة من فلزات ثنائية التكافؤ وأحماض أحادية القاعدية.

وهكذا تعطى الأملاح والأحماض والقواعد عند إذابتها في الماء ضغطاً أزموزياً أكبر بكثير من الضغط الذي تخلفه كميات مكافئة لها جزئياً من جميع المواد الأخرى. فكيف يمكن إذن تفسير هذه الظاهرة؟

الجدول ١١

قيمة المعامل i لمحاليل من بعض الأملاح تركيزها ٠,٢ عياري

المحلول	الصيغة	انخفاض نقطة التجمد	
		القيم التجريبية ($\Delta t_f'$)	القيم المحسوبة من علاقة راؤول (Δt_f)
كلوريد البوتاسيوم	KCl	٠,٦٧٣	٠,٣٧٢
نترات البوتاسيوم	KNO ₃	٠,٦٦٤	٠,٣٧٢
كلوريد المغنسيوم	MgCl ₂	٠,٥١٩	٠,١٨٦
نترات الكالسيوم	Ca(NO ₃) ₂	٠,٤٦١	٠,١٨٦

ونشير هنا إلى حدوث ظاهرة مماثلة عند بعض الغازات أو المواد التي تتحول إلى حالة غازية. فإذا سخنا مثلاً أبخرة من خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5 أو اليود أو بعض المواد الأخرى لاحظنا أن ضغطها أكبر من الضغط الذي يجب أن يتكون حسب قانون غاي لوساك.

يمكن رد هذه الظاهرة عند الغازات إلى حادثة التفكك. فإذا فرضنا مثلاً أن PCl_5 يتفكك كلياً إلى PCl_3 و Cl_2 أصبح واضحاً أن الضغط، الذي يتوقف على عدد الدقائق، يجب أن يزداد مرتين عند بقاء الحجم ثابتاً. وعندما يحدث تفكك غير كامل فإن قسماً فقط من الجزيئات يتفكك وبالتالي يزداد الضغط إلى أكثر من مرتين.

ومن الطبيعي أن نفترض أن ما يحدث في المحاليل التي تعطى ضغطاً أزموزياً عالياً هو أن جزيئات المادة المذابة تتفكك أيضاً إلى دقائق أصغر ولهذا يزداد العدد الكلي للدقائق في المحلول. وبالتالي يزداد الضغط الأزموزي نظراً لأن قيمته تتعلق بعدد دقائق المادة المذابة الموجودة في وحدة الحجم من المحلول. ولقد اقترح هذه الفرضية لأول مرة العالم السويدي اربنيوس عام ١٨٨٧ وجعلها أساساً لنظريته التي توضح سلوك الأملاح والأحماض والقواعد في المحاليل المائية.

تتمتع المحاليل المائية للأملاح والأحماض والقواعد بخاصة أخرى وهي أنها توصل (تنقل) التيار الكهربائي. ويلاحظ بهذا الصدد أن معظم الأملاح والقواعد الصلبة الجافة وكذلك الأحماض الجافة لا توصل التيار الكهربائي تقريباً كما أن الموصلية الكهربائية للماء ضعيفة جداً. ومن الواضح إذن أنه نظراً على هذه المواد أثناء تشكل المحاليل تغيرات ما تؤدي إلى ظهور موصلية كهربائية عالية. وكما سنرى أدناه، فإن هذه التغيرات تلتخص في تفكك المواد المذكورة إلى أيونات تقوم بنقل التيار الكهربائي.

تسمى المواد التي توصل التيار الكهربائي بواسطة أيوناتها للالكتروليتات. وتسلق الأملاح والأحماض والقواعد سلوك الكتروليتات أثناء ذوبانها في الماء وفي عدد من المذيبات اللامائية. كما أن العديد من الأملاح والأكاسيد والهيدروكسيدات المصهورة

سماحت اربنيوس عالم سويدي (١٨٥٩ - ١٩٢٧) كان أستاذاً في جامعة استكهولم ومديراً لمعهد نوبل. اقترح نظرية توضح خواص محاليل الأملاح والأحماض والقواعد، سميت بنظرية التفكك الإلكتروليتي. ولقد قام اربنيوس أيضاً بدراسات واسعة في علم الفلك والقيزياء الكونية وفي مجال تطبيق القوانين الكيميائية الفيزيائية على العمليات البيولوجية.

وكذلك بعض الأملاح والأكاسيد الصلبة تعتبر المتزوليات أيضا .

تمكن فاراداي لأول مرة في عام ١٨٣٣ من قياس الموصلية الكهربائية للأملاح الصلبة حيث تبين أنها ضعيفة جدا . وبعد مرور فترة طويلة على ذلك اتضح أن بعض الأملاح والأكاسيد توصل جيدا التيار الكهربائي وهي في حالة صلبة ، وخاصة عند درجات حرارة عالية . وبناء على ذلك أصبح بالإمكان خلال السنوات العشر الأخيرة استخدام هذه الإلكتروليتات الصلبة عمليا .

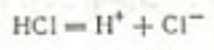
تتوقف آلية الموصلية الكهربائية للإلكتروليتات الصلبة أساسا على وجود تشوهات أو عيوب في شبكتها البلورية . وهنا تنشأ هذه العيوب ، بوجه عام ، نتيجة حدوث خلل في الترتيب البلوري للأيونات ذات الإشارة الواحدة والتي يؤدي توزيعها في المجال الكهربائي إلى توصيل التيار . وبناء على ذلك تقسم الإلكتروليتات الصلبة إلى إلكتروليتات ذات موصلية كاتيونية وأخرى ذات موصلية أنيونية . فمثلا يتمتع AgI - الألومينا وهاليدات الفضة (AgI مثلا) بموصلية كاتيونية بينما يتصف كل من ثنائي أكسيد الزركونيوم وفلوريد اللثانوم بموصلية أنيونية .

٨٢ - نظرية التفكك الإلكتروليتي . لفت ارينبوس الانتباه إلى العلاقة الوثيقة بين قدرة محاليل الأملاح والأحماض والقواعد على توصيل التيار الكهربائي وبين عدم خضوع محاليل هذه المواد لقوانين فانت هوف وراؤول . كما بين أنه يمكن انطلاقا من الموصلية الكهربائية للمحلول حساب قيمة ضغطه الأزموزي وبالتالي حساب قيمة معامل التصحيح α . ولقد ظهر أن قيم α المحسوبة من الموصلية الكهربائية تتطابق جيدا مع القيم التي تم الحصول عليها للمحاليل نفسها أخرى .

وحسب تفسير ارينبوس ، يعود ارتفاع الضغط الأزموزي لمحاليل الإلكتروليتات إلى تفكك الإلكتروليتات إلى أيونات . ونتيجة لذلك يزداد العدد الكلي للدقائق في المحلول وبالتالي يرتفع الضغط الأزموزي وينخفض ضغط البخار ويزداد تغير درجتي الغليان والتجمد من جهة ، كما تجعل الأيونات المحلول قادرا على توصيل التيار الكهربائي من جهة أخرى .

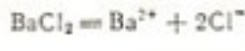
وقد تطورت هذه الفرضيات بعد ذلك وشكلت نظرية متكاملة سميت بنظرية التفكك الإلكتروليتي . وبناء على هذه النظرية تتفكك الإلكتروليتات عند ذوبانها في الماء متحولة إلى أيونات موجبة وسالبة . وتسمى الأيونات ذات الشحنة الموجبة بالكاثيونات ومنها أيونات الهيدروجين والفلزات . أما الأيونات ذات الشحنة السالبة ، فتسمى بالأنيونات وتنتمي إليها أيونات الشقوق الحمضية والهيدروكسيل . هذا وتكون الأيونات في المحلول ، كجزيئات المذيب ، في حالة حركة حرارية غير منتظمة .

تمثل عملية التفكك الإلكتروليتي بالاستعانة بالمعادلات الكيميائية . فمثلا يعبر عن تفكك HCl بالمعادلة :



يعود سبب الانحرافات عن قوانين فانت هوف وراؤول ، والتي تحدثنا عنها في بداية هذا الباب ، إلى تفكك الإلكتروليتات إلى أيونات . وقد أوردنا كمثال على ذلك انخفاض درجة تجمد محلول من NaCl . فمن السهل الآن لتعليل سبب الانخفاض الكبير في درجة تجمد هذا المحلول . ذلك أن كلوريد الصوديوم يتحول في المحلول إلى الأيونات Na^+ و Cl^- . وهنا لا يتكون من مول واحد من NaCl 2×10^23 دقيقة وإنما يتكون ضعف هذا العدد . ولهذا يكون انخفاض درجة التجمد في محلول NaCl أكبر بمرتين منه في محلول لالإلكتروليت ذي تركيز مماثل .

وتظهر حالة مماثلة تماما في محلول مخفف جدا من كلوريد الباريوم الذي يتفكك حسب المعادلة

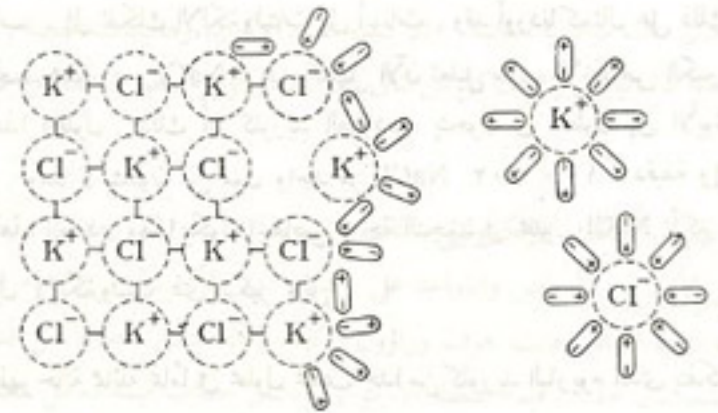


حيث نجد أن الضغط الأزموزي أعلى بثلاث مرات مما يعطيه قانون فانت هوف نظرا لأن عدد الدقائق الموجودة في المحلول أكبر بثلاث مرات من عددها فيما لو كان كلوريد الباريوم في المحلول على شكل جزيئات BaCl_2 .

وهكذا أمكن ، اعتمادا على قوانين فانت هوف وراؤول ، تفسير خصائص المحاليل المائية للإلكتروليتات التي تتعارض لأول وهلة مع هذه القوانين .

بيد أن نظرية أرينيوس لم تأخذ بعين الاعتبار كافة الظواهر المعقدة التي تتم في المحاليل . فهي ، بوجه خاص ، تنظر إلى الأيونات على أنها دقائق حرة ومستقلة عن جزيئات المذيب . وهي بذلك تتعارض مع نظرية مندلييف في الإمارة التي تتركز على فكرة التفاعل بين المادة المذابة والمذيب . ويرجع الفضل في التغلب على هذا التناقض الظاهري بين النظريتين إلى العالم الروسي كابلوكوف^١ الذي اقترح لأول مرة فرضية حول إمارة الأيونات . وقد أدى تطوير هذه الفرضية فيما بعد إلى دمج نظريتي أرينيوس ومندلييف .

٨٣ - عملية التفكك . يتخلف تفكك المادة المذابة تبعاً لبنيتها وهي في الحالة اللامائية . وتميز في هذا المجال حالتان الأولى منها وهي تفكك الأملاح الذوابة ، أي بلورات ذات بنية أيونية والحالة الثانية هي التفكك أثناء ذوبان الأحماض . أي المواد المولفة من جزيئات قطبية .

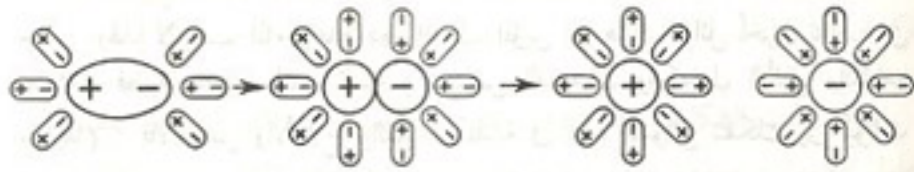


الشكل ٨٠ . ذوبان الملح .

وعندما تسقط بلورة ملح ما ، وليكن كلوريد البوتاسيوم مثلاً ، في الماء تقوم الأيونات الموجودة على سطح البلورة بجذب جزيئات الماء القطبية نحوها (تفاعل أيوني ثنائي القطب) . فتجذب جزيئات الماء بأقطابها السالبة نحو أيونات البوتاسيوم وبأقطابها الموجبة

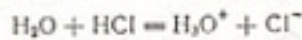
درس إيفان كابلوكوف (١٨٥٧ - ١٩٤٢) الموصلية الكهربائية للمحاليل . وكانت نتيجة هذه الدراسة بحثاً عنوانه «النظريات الحديثة للمحاليل (فانت هوف وأرينيوس) وعلاقتها بعلم التوازن» كان له الأثر الكبير في تطور الكيمياء الفيزيائية في روسيا كما ساعد على تعميق مفهوم نظرية التفكك الإلكتروني .

نحو أيونات الكلور (شكل ٨٠) . ولكن عندما تجذب الأيونات جزيئات الماء فإن هذه الأخيرة تجذب الأيونات نحوها بقوة مماثلة . وفي الوقت نفسه تتعرض جزيئات الماء المنجذبة إلى صدمات من قبل الجزيئات الأخرى المتحركة . وتكون هذه الصدمات ، بالإضافة إلى الاهتزازات الحرارية للأيونات في البلورة ، كافية لفصل الأيونات من البلورة وجعلها تنتقل إلى المحلول . وهكذا تنفصل الطبقة الأولى من الأيونات وتليها الطبقة الثانية ويستمر انفصال الطبقات حتى تذوب البلورة تدريجياً .



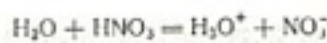
الشكل ٨١ . تفكك الجزيئات القطبية في المحلول .

يتم تفكك الجزيئات القطبية على نحو آخر (شكل ٨١) . فجزيئات الماء المنجذبة نحو نهايتي الجزيء القطبي (تفاعل بين ثنائيات الأقطاب) تسبب انفصال قطبي الجزيء أي أنها تستقطب الجزيء . فهذا الاستقطاب ، بالإضافة إلى الحركة الحرارية الاهتزازية لذرات الجزيء ، وكذلك الحركة الحرارية المستمرة لجزيئات الماء المحيطة بالجزيء المعنى يؤدي في نهاية الأمر إلى تفكك الجزيء القطبي إلى أيونات . وتسمية هذه الأيونات كما هو الحال عند ذوبان البلورة الأيونية . وعندئذ يظهر أيون الهيدروجين H+ (أي البروتون) مرتبطاً ارتباطاً متيناً مع جزيء الماء ومشكلاً أيون الهيدرونيوم H3O+ . وهكذا تحدث أثناء ذوبان كلوريد الهيدروجين في الماء عملية يمكن تمثيلها بالمعادلة التالية :



وبنتيجة هذه العملية يتفكك جزيء HCl بحيث يبقى الزوج الإلكتروني المشترك عند ذرة الكلور التي تتحول إلى الأيون Cl- بينما يدخل البروتون في الطبقة الإلكترونية لذرة الأكسجين العائدة لجزيء الماء مشكلاً أيون الهيدرونيوم H3O+ .

هذا وتجرى عمليات مماثلة أثناء ذوبان أحماض أخرى في الماء كحمض النيتريك مثلاً :

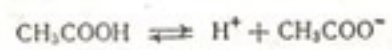


والقواعد مثل HNO_3 و HClO_4 و HCl و HBr و HI و KOH و NaOH و Ba(OH)_2 و Ca(OH)_2 .

تنتمي معظم الأحماض العضوية إلى فئة الإلكتروليتات الضعيفة كما تنتمي إليها أهم المركبات اللاعضوية مثل H_2CO_3 و H_2S و HCN و H_2SiO_3 و NH_4OH .

يرمز إلى درجة التفكك بالحرف اليوناني α ويعبر عنها إما بأجزاء من الواحد أو بالنسب المئوية. وهكذا تساوى درجة تفكك محلول تركيزه ٠,١ عياري من CH_3COOH $\alpha = 0,013$ (أو ١,٣٪) وهي تساوى 10^{-4} (أو ٠,٠١٪) في حالة محلول من HCN تركيزه ٠,١ عياري.

٨٥ - ثابت التفكك. تطبق قوانين التوازن الكيميائي على التوازن الذى يتحقق في محلول إلكتروليت ضعيف بين الجزيئات والأيونات. وفي هذه الحالة تكسب علاقة ثابت التوازن كما هي عليه. فمثلاً تأخذ علاقة ثابت التوازن أثناء تفكك حمض الخليك



الشكل التالى :

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

وهنا يتألف بسط الكسر (صورة الكسر) من تراكيز الأيونات. أى نواتج التفكك، كما يتضمن المقام (المخرج) تركيز الجزيئات غير المتفككة.

يسمى ثابت التوازن الموافق لتفكك إلكتروليت ضعيف بثابت التفكك. وتتعلق قيمة الثابت K بطبيعة الإلكتروليت والمذيب، كما تتعلق بدرجة الحرارة أيضاً ولكنها لا تتعلق بتركيز المحلول. وهى تعبر عن قدرة الحمض المعنى أو القاعدة المعنى على التفكك إلى أيونات. فكلما ازداد قيمة K كان تفكك الإلكتروليت أسهل.

تفكك الأحماض متعددة القاعدية وكذلك قواعد الفلزات ثنائية التكافؤ أو متعددة التكافؤ على مراحل. وتتحقق في محاليل هذه المواد توازنات معقدة تشترك فيها أيونات مختلفة الشحنة. فمثلاً يتم تفكك حمض الكربونيك مرحلتين :

تبقى الأيونات التى انتقلت إلى المحلول مرتبطة بجزيئات الماء وتكون عندئذ أيونات مائية. وبعبارة أخرى، فإنه لا تتكون نتيجة التفكك أيونات حرة وإنما تتكون مركبات للأيونات مع جزيئات المذيب. وتسمى هذه المركبات في حالة أى مذيب بمثداويات الأيونات. ولكن عند وضع معادلات التفكك تكسب عادة صيغ الأيونات وليس صيغ مثداوياتها لاسيما وأن عدد جزيئات المذيب المرتبطة مع الأيونات يتغير تبعاً لتركيز المحلول وغيره من العوامل الأخرى.

تساعد قطبية جزيئات المذيب على تفكك المواد ذات البناء الأيونى أو الجزيئى على حد سواء. ولهذا لا يلعب الماء وحده دور المذيب المؤين بل هناك سوائل أخرى تتألف من جزيئات قطبية وتلعب الدور نفسه (كحمض الفورميك والكحول الأثيرى والنشادر وغيرها) : فالأحماض والأملاح والقواعد المذابة في هذه السوائل تتفكك إلى أيونات أيضاً.

٨٤ - درجة التفكك. قوة الإلكتروليتات. لو تفكك الإلكتروليتات تفككاً كاملاً إلى أيونات لكان ضغطها الأزموزى (والقيم الأخرى المتناسبة معه) أكبر دوماً بعدد صحيح من المرات من قيم الضغط الملاحظة في محاليل اللاإلكتروليتات. وكان فانت هوف قد أثبت أنه يعبر عن المعامل i بأعداد كسرية تزداد مقتربة من الأعداد الصحيحة كلما ازداد تخفيف المحلول.

ولتوضيح هذه الحقيقة اقترح أربينوس فكرة تقول إن قسمًا فقط من الإلكتروليت يتفكك في المحلول إلى أيونات كما أدخل مفهوم درجة التفكك. وتعرف درجة تفكك الإلكتروليت بأنها النسبة بين عدد جزيئاته المتفككة إلى أيونات والعدد الكلى لجزيئاته الموجودة في المحلول.

وقد تبين فيما بعد أنه يمكن تقسيم الإلكتروليتات إلى إلكتروليتات قوية وضعيفة. فالقوية منها تتفكك في المحاليل المائية بأكملها تقريباً. ولا ينطبق عليها مفهوم درجة التفكك بينما يعزى انحراف معامل تساوى الضغط الأزموزى i عن القيم الصحيحة إلى أسباب أخرى (راجع البند ٨٦). أما الإلكتروليتات الضعيفة، فتتفكك جزئياً في المحاليل المائية حيث يتحقق عندئذ توازن دينامى بين الأيونات والجزيئات غير المتفككة.

تنتمي كل الأملاح تقريباً إلى فئة الإلكتروليتات القوية كما تنتمي إليها أهم الأحماض

فيوافقته الثابت التالي

$$K = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]}$$

وهنا $K = K_1 K_2$

وفي التفكك المرحلي للمواد يتم التفكك في مرحلة ما بنسبة أقل دوماً منها في المرحلة السابقة لها (التفكك في المرحلة الثانية أقل منه في المرحلة الأولى ... الخ) . ويتعبير آخر ، نتحقق عندئذ العلاقة :

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots$$

ويعزى ذلك إلى أن الطاقة اللازمة لفصل الأيون تكون أصغر ما يمكن عند فصله من جزيء محاييد ثم تزداد مع كل مرحلة من مراحل التفكك التالية . فإذا رمزنا إلى تركيز الإلكتروليت الذي يتفكك إلى أيونين بـ C وإلى درجة تفككه في المحلول المعنى بـ α . كان تركيز كل أيون منها مساويا $C\alpha$ بينما بلغ تركيز الجزيئات غير المتفككة $C(1-\alpha)$. وتعدو عندئذ معادلة ثابت التفكك على النحو التالي :

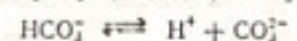
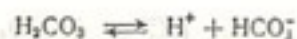
$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad \text{أو} \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

تعبر هذه المعادلة عن قانون أوستوالد في التخفيف . وهي تسمح بحساب درجة التفكك مهما كان تركيز الإلكتروليت بشرط أن يكون ثابت تفككه معلوماً . ويستعان بهذه المعادلة أيضاً في حساب ثابت تفكك الإلكتروليت عند معرفة درجة تفككه في تركيز معين .

نأخذ معادلة قانون أوستوالد شكلاً أبسط في حالة المخاليل التي يكون فيها تفكك الإلكتروليت صغيراً جداً . وبما أن $\alpha \ll 1$ في هذه الحالة لذا يمكن إهمال قيمة α في مقام الكسر الموجود في الطرف الأيمن من المعادلة وعندئذ تصبح المعادلة كما يلي :

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} \quad \text{أو} \quad K \approx \alpha^2 C$$

تدل هذه المعادلة على وضوح العلاقة بين تركيز الإلكتروليت الضعيف ودرجة تفككه : إذ تزداد درجة التفكك أثناء تخفيف المحلول .



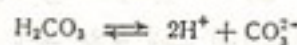
فالتوازن الأول ، وهو التفكك حسب المرحلة الأولى ، يتميز بثابت تفكك يرمز إليه بـ K_1 :

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

أما التوازن الثاني ، وهو التفكك حسب المرحلة الثانية ، فيتميز بثابت التفكك K_2 :

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

ويوافق التوازن الإجمالي



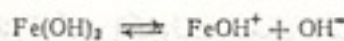
ثابت التفكك الإجمالي K :

$$K = \frac{[H^+]^2 [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

هذا وترتبط القيم K_2 ، K_1 ، K مع بعضها بالعلاقة التالية :

$$K = K_1 K_2$$

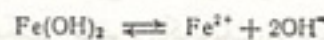
وكذلك نحصل على علاقات مماثلة في حالة التفكك المرحلي لقواعد الفلزات متعددة التكافؤ . فمثلاً يتفكك هيدروكسيد الحديدوز على مرحلتين :



ويساوي ثابتا التفكك في هاتين المرحلتين

$$K_1 = \frac{[FeOH^+][OH^-]}{[Fe(OH)_2]} \quad \text{و} \quad K_2 = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]}{[FeOH^+]}$$

أما التفكك الإجمالي



إن هذه النتيجة نابعة من طبيعة ظاهرة التفكك . فالتوازن في محلول إلكتروليت ضعيف ، كأى توازن كيميائى ، هو توازن دينامى ، أى تجرى أثناءه عمليتان بسرعتين متساويتين هما : عملية التفكك والعملية المعاكسة لها أى عملية تشكل الجزيئات من الأيونات . وهنا لا يعيق تخفيف المحلول العملية الأولى منها أى عملية التفكك . بيد أن عملية تشكل الجزيئات من الأيونات تتعقد من جراء التخفيف : فلكى تشكل الجزيئات لابد من أن تصادم الأيونات مع بعضها . واحتمال مثل هذا التصادم يقل مع تخفيف المحلول .

الجدول ١٢

ثوابت تفكك بعض الإلكتروليتات الضعيفة في محاليل المائية وعند الدرجة ٢٥° م

ثابت التفكك	الإلكتروليت		ثابت التفكك	الإلكتروليت	
	الصيغة	الاسم		الصيغة	الاسم
$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$	H_2CO_3	حمض الكربونيك	$4 \cdot 10^{-4}$	HNO_3	حمض النيتروز
$2 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH	حمض الخليك	$K_1 \approx 10^{-12}$ $K_2 \approx 10^{-20}$	H_2O_2	فوق أكسيد الهيدروجين
$7 \cdot 10^{-4}$	HF	فلوريد الهيدروجين	$K_1 \approx 10^{-10}$	H_2SiO_3	حمض السيليك
$8 \cdot 10^{-10}$	HCN	سيانيد الهيدروجين	$K_2 \approx 10^{-12}$		
$2 \cdot 10^{-5}$	NH_4OH	هيدروكسيد الأمونيوم	$K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$	H_2SO_3	حمض الكبريتوز
			$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 10^{-14}$	H_2S	كبريتيد الهيدروجين
			$K_1 = 8 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$	H_3PO_4	حمض أورثو الفوسفوريك

هذا ونورد في الجدول ١٢ قيم ثوابت التفكك لبعض الإلكتروليتات الضعيفة .

٨٦ - الإلكتروليتات القوية . تفكك الإلكتروليتات القوية كلياً في المحاليل المائية . ولهذا فإن عدد الأيونات في هذه المحاليل أكبر منه في محاليل الإلكتروليتات الضعيفة ذات التركيز نفسه . وإذا كان تركيز الأيونات في محاليل الإلكتروليتات الضعيفة صغيراً والمسافات بينها كبيرة والتفاعل فيما بينها ضعيفاً فإننا نرى في محاليل الإلكتروليتات القوية غير المخففة كثيراً أن المسافة الوسطية بين الأيونات صغيرة نسبياً نظراً لتركيزها الكبير . ففى محلول مشبع من كلوريد الصوديوم مثلاً تكون المسافة الوسطية بين الأيونات أكبر بمرتين فقط منها في بلورات $NaCl$. ففى هذه الحالة يكون التجاذب والتدافع بين الأيونات كبيراً إلى حد كاف . والأيونات في محاليل كهذه ليست حرة تماماً وإنما تنقيد حركتها بالتجاذب المتبادل فيما بينها . ونتيجة لهذا التجاذب ، يظهر كل أيون وكأنه محاط دائرياً بحشد من الأيونات المعاكسة له بالشحنة . ويسمى هذا الحشد «بالجو الأيونى» .

وفى حال عدم وجود مجال كهربائى خارجى يكون الجو الأيونى متماثلاً (متناظراً) حيث تتعادل فيه القوى المؤثرة على الأيون المركزى . وعندما تطبق على المحلول مجالاً كهربائياً ثابتاً تبدأ الأيونات المتعاكسة الشحنة بالانتقال في اتجاهين متعاكسين . وعندئذ يحاول كل أيون أن يتحرك في اتجاه معاكس لاتجاه حركة الجو الأيونى المحيط به . ونتيجة لذلك تتباطأ حركة الأيون ويقل بالتالى عدد الأيونات المارة فى المحلول خلال وحدة الزمن أى تضعف شدة التيار . وكلما ازداد تركيز المحلول ، اشتدت مقاومة الجو الأيونى للموصلية الكهربائية للمحلول . وتدل قيم درجة تفكك كلوريد البوتاسيوم المحسوبة من الموصلية الكهربائية لمحاليله فى الدرجة ١٨° مئوية ، على أن α تتناقص كلما ازداد التركيز :

تركيز KCl (مبارى)	٠,١	٠,٠١	٠,٠٠١	٠,٠٠٠١
α ، %	٩٤,٢	٨٦,٢	٧٥,٦	٧١,٢

بيد أن انخفاض درجة التفكك لا يعزى إلى تشكل الجزيئات وإنما ينجم عن ارتفاع مقاومة الجو الأيونى . ولهذا تسمى درجة تفكك الإلكتروليتات القوية والتي تتعین من الموصلية الكهربائية (أو بطرائق أخرى) بدرجة التفكك الظاهرية .

تؤثر قوى التجاذب والتدافع بين الأيونات تأثيراً مماثلاً على قيمة الضغط الأزموزى . وبالرغم من التفكك الكامل ، تكون هذه القيمة أقل مما هو متوقع لها عندما يساوى عدد الدقائق الضعف أو الثلاثة الأضعاف أو أكثر . وهذا يعنى أن جميع خواص محلول

الإلكتروليت التي تتعلق بتركيز الأيونات تظهر وكأن عدد الأيونات في المحلول أقل من العدد الموافق للتفكك الكامل للإلكتروليت .

ولتقدير حالة الأيونات في المحلول يستعان بمقدار يسمى بالفاعلية (activity) .
وتعرف فاعلية الأيون بأنها تركيزه الفعال الشرطي الذي يؤثر به أثناء التفاعلات الكيميائية . وتساوى فاعلية أيون ما α تركيزه C مضروباً بمعامل الفاعلية f :

$$a = fC$$

يختلف معامل الفاعلية من أيون إلى آخر . ويتغير بتغير الشروط ، وبخاصة عند تركيز المحلول . وهو أقل من الواحد عادة في المحاليل المركزة ، وترداد قيمته مقترية من الواحد مع تخفيف المحلول . وتدل قيمة f الأقل من الواحد على أن التفاعل بين الأيونات يؤدي إلى ارتباطها فيما بينها . وإذا كان معامل الفاعلية قريباً من الواحد دل ذلك على وجود تفاعل متبادل ضعيف بين الأيونات . وبالفعل تكون الأيونات في المحاليل المخففة جدا بعيدة عن بعضها بحيث لا يظهر أى أثر للقوى الداخلية بينها .

تؤثر طبيعة الأيون في المحاليل المخففة تأثيراً طفيفاً على قيمة معامل فاعليته . ويمكن أن نعتبر تقريباً أن معامل فاعلية أيون ما يتعلق فقط بشحنة الأيون وبالقوة الأيونية I للمحلول التي يقصد بها نصف مجموع ضرب تراكيز جميع الأيونات الموجودة في المحلول بمربع شحنتها :

$$I = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

ولنحسب مثلاً القوة الأيونية لمحلول يمتزج 0.1 مول/لتر من كلوريد الصوديوم و 0.1 مول/لتر من كلوريد الباريوم . وهنا يساوى تركيز الأيونات $(C_1) Na^+$ 0.1 مول/لتر و $z_1 = 1$ ويساوى تركيز الأيونات $(C_2) Ba^{2+}$ 0.1 مول/لتر و $z_2 = 2$. أما التركيز الكلي لأيونات الكلوريد (C_3) . فيبلغ $0.1 + 2 \times 0.1 = 0.3$ مول/لتر و $z_3 = -1$. إذن

$$I = \frac{1}{2} [0.1 \cdot 1^2 + 0.1 \cdot 2^2 + 0.3 \cdot (-1)^2] = \frac{1}{2} (0.1 + 0.4 + 0.3) = 0.4$$

يتضمن الجدول 15 قيم معاملات الفاعلية لأيونات مختلفة الشحنة عندما تختلف القوة الأيونية للمحلول . وبسهولة نجد من معطيات هذا الجدول أن معامل فاعلية الأيونين وحيدى الشحنة Na^+ و Cl^- في المحلول السابق متساويان ويساوى كل منهما 0.82 ، في حين أن معامل فاعلية الأيون ثنائى الشحنة Ba^{2+} يساوى 0.45 .

وباستخدام قيم الفاعلية يمكن تطبيق قوانين التوازن الكيميائي على الإلكترونيات القوية ، حيث نحصل عندئذ بوجه خاص على قيم ثوابت تفكك الأحماض القوية .

وبعوض في معادلة ثابت التفكك عن تراكيز الأيونات والجزئيات غير المتفككة بفاعلياتها . وتعتبر مثل هذه الثوابت مفيدة بالرغم من شكلها نظراً لأنها تسمح بمقارنة خواص الأحماض القوية مع بعضها بعضاً . هذا وتدرج في الجدول 14 ثوابت التفكك لبعض الأحماض القوية حيث يعبر عنها من خلال الفاعلية .

الجدول 13

معاملات فاعلية الأيونات f عند اختلاف القوى الأيونية للمحلول

القوة الأيونية للمحلول I	شحنة الأيون z			القوة الأيونية للمحلول I	شحنة الأيون z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0.05	0.84	0.50	0.21	0.3	0.81	0.24	0.14
0.1	0.81	0.44	0.16	0.4	0.82	0.45	0.17
0.2	0.80	0.14	0.14	0.5	0.84	0.50	0.21

الجدول 14

ثوابت التفكك لبعض الأحماض القوية على المحاليل المائية عند الدرجة 25° مئوية

الحمض	الصيغة	ثابت التفكك K
حمض النيتريك	HNO ₃	43.6
برومييد الهيدروجين	HBr	10 ⁹
يوديد الهيدروجين	HI	10 ¹¹
حمض المنجنيزيك	HMnO ₄	200
حمض الكبريتيك	H ₂ SO ₄	$K_1 = 1000; K_2 = 10^{-2}$
حمض كلوريد الهيدروجين	HCl	10 ⁷

٨٧- خواص الأحماض والقواعد والأملاح من وجهة نظر نظرية التفكك الإلكتروني. سندرس فيما يلي ، على ضوء نظرية التفكك الإلكتروني ، خواص المواد التي تسلك في المحاليل المائية سلوك الإلكترونات .

الأحماض : تتمتع الأحماض بالخواص العامة التالية :

أ- تتفاعل مع القواعد مشكلة أملاحاً .

ب- تتفاعل مع بعض الفلزات مطلقة الهيدروجين .

ج- تستطيع تغيير لون الدلائل (indicators) ومنها خاصة عباد الشمس الذي يتحول لونه إلى الأحمر بفعل الأحماض .

د- طعمها حامض .

تتكون أيونات الهيدروجين أثناء تفكك الأحماض . ولهذا فإن جميع الخواص العامة عند محاليل الأحماض المائية يجب أن تعزى إلى وجود أيونات الهيدروجين المائية . فهذه الأيونات هي السبب في تحويل لون عباد الشمس إلى اللون الأحمر وإعطاء الأحماض طعمًا حامضًا ... الخ . وعندما تستعد أيونات الهيدروجين ، بتعديلهامثالاً ، تختفي الخواص الحمضية . ولهذا تعرف نظرية التفكك الإلكتروني الأحماض بأنها الإلكترونات التي تتفكك في المحاليل معطية أيونات الهيدروجين .

تظهر الخواص الحمضية عند الأحماض القوية التي تتفكك كلياً بنسبة أكبر منها عند الأحماض الضعيفة . وتزداد قوة الحمض كلما كان تفككه أفضل أى كلما ازداد ثابت تفككه .

نلاحظ لدى مقارنتنا لمعطيات الجدولين ١٢ و ١٤ أن قيم ثوابت تفكك الأحماض تتغير في مجالات واسعة جداً . ونشير على وجه الخصوص إلى أن ثابت تفكك سيانيد الهيدروجين أقل بكثير منه عند حمض الخليك . وبالرغم من أن هذين الحمضين يعتبران ضعيفين إلا أن حمض الخليك أقوى بكثير من سيانيد الهيدروجين . وتدل قيمتا ثابتي التفكك الأول والثاني لحمض الكبريتيك على أن حمض قوى بالنسبة إلى التفكك الأول وضعيف بالنسبة إلى التفكك الثاني . وتسمى أحياناً الأحماض التي تقع ثوابت تفككها ضمن المجال 10^{-4} و 10^{-10} بالأحماض المتوسطة القوة . ونذكر منها خاصة حمض أورثو

الفسفوريك وحمض الكبريتوز (بالنسبة إلى تفككها حسب المرحلة الأولى) .

القواعد : تتمتع المحاليل المائية للقواعد بالخواص العامة التالية :

أ- تتفاعل مع الأحماض مكونة الأملاح .

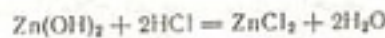
ب- تحول لون الدلائل بعكس تحويل الأحماض له (فتحول لون عباد الشمس إلى اللون الأزرق) .

ج- ذات طعم «صابوني» خاص .

ولما كانت الصفة المشتركة عند جميع محاليل القواعد هي احتواؤها على أيونات الهيدروكسيل لذا يصبح من الواضح أن الخواص القاعدية تعود إلى هذه الأيونات . ولهذا تعرف القواعد من وجهة نظر نظرية التفكك الإلكتروني بأنها الإلكترونات التي تتفكك في المحاليل معطية أيونات الهيدروكسيل .

تتعلق قوة القواعد ، بقوة الأحماض ، بقيمة ثابت تفككها . فكلما ازداد ثابت التفكك كانت القاعدة أقوى .

وهناك هيدروكسيدات تستطيع التفاعل ليس فقط مع الأحماض وإنما تتفاعل مع قواعد أخرى مشكلة الأملاح أيضاً . ومنها هيدروكسيد الزنك الذي يعطى بتفاعله مع حمض الهيدروكلوريك مثلاً كلوريد الزنك :



كما يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً زنكات الصوديوم



تسمى الهيدروكسيدات التي تتمتع بهذه الخاصة بالهيدروكسيدات الأمفوتيرية (الحمضية القاعدية amphoteric) أو الإلكترونات الأمفوتيرية . وتنتمي إليها ، بالإضافة إلى هيدروكسيد الزنك ، هيدروكسيدات الألومنيوم والكروم وغيرها .

تعزى ظاهرة الأمفوتيرية إلى أن متانة الرابطة بين الفلز والأكسجين في جزيئات الإلكترونات الأمفوتيرية تختلف قليلاً عن متانة الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين . ومن الممكن إذن أن يحدث تفكك هذه الجزيئات عند هاتين الرابطين . فإذا رمزنا إلى الإلكترونات الأمفوتيرية بالصيغة ROH أمكن التعبير عن تفككه كما يلي

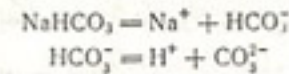


وهكذا يتم في محلول الإلكتروليت الأمفوتيري توازن معقد تشترك فيه نواتج التفكك حسب الحمض أو القاعدة على حد سواء.

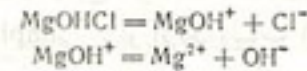
نلاحظ ظاهرة الأمفوتيرية عند بعض المركبات العضوية أيضاً. وهي تلعب دوراً هاماً في الكيمياء الحيوية، فالبروتينات مثلاً عبارة عن إلكتروليتات أمفوتيرية.

الأملاح: يمكن تعريف الأملاح بأنها الكتروليتات تتفكك لدى ذوبانها في الماء مشكلة أيونات موجبة تختلف عن أيونات الهيدروجين وأيونات سالبة تختلف عن أيونات الهيدروكسيل. وليست هناك أيونات مشتركة في المحاليل المائية للأملاح وهذا تمنع الأملاح بصفات مشتركة. والأملاح بصورة عامة تتفكك جيداً ويزداد تفككها كلما قلت شحنات الأيونات المكونة للملح.

وعند ذوبان الأملاح الحامضية تتكون في المحلول كاثيونات الفلز وأنيونات معقدة للشق الحمضي وكذلك أيونات ناتجة عن تفكك هذا الشق الحمضي المعقد، بما في ذلك أيونات الهيدروجين H^+ . فمثلاً عند ذوبان هيدروكربونات الصوديوم يتم التفكك حسب المعادلتين التاليتين:



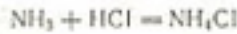
وتتكون أثناء تفكك الأملاح القاعدية أنيونات الحمض وكاثيونات معقدة تتألف من الفلز ومجموعة هيدروكسيلية. وهذه الكاثيونات المعقدة قادرة على التفكك أيضاً. ولهذا تتواجد الأيونات OH^- في محلول الملح القاعدي. فمثلاً عند ذوبان كلوريد هيدروكسي المغنسيوم يتم التفكك حسب المعادلتين التاليتين:



وهكذا تفسر نظرية التفكك الإلكتروليتي الخواص العامة للأحماض بأنها ناتجة عن وجود أيونات الهيدروجين في محاليلها كما تعزو الخواص العامة للقواعد إلى وجود أيونات الهيدروكسيل في محاليلها. ولكن لا يجوز اعتبار هذا التفسير عاماً شاملاً. إذ هناك تفاعلات كيميائية تشترك فيها الأحماض والقواعد ولا تنطبق عليها نظرية التفكك الإلكتروليتي.

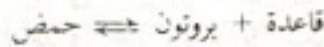
ونذكر على وجه الخصوص أن القواعد والأحماض يمكن أن تتفاعل مع بعضها دون أن تكون متفككة إلى أيونات.

وهكذا نرى أن كلوريد الهيدروجين اللامائي يتألف فقط من جزيئات تتفاعل بسهولة مع القواعد اللامائية. وعلاوة على ذلك، هناك مواد لا يحتوي تركيبها على مجموعات هيدروكسيلية ولكنها تظهر خواص قاعدية. فمثلاً يتفاعل النشادر مع الأحماض مكوناً أملاحاً (أملاح الأمونيوم) بالرغم من أنه لا يحتوي على مجموعات OH . وهو يعطى بتفاعله مع كلوريد الهيدروجين ملحاً نموذجياً هو كلوريد الأمونيوم



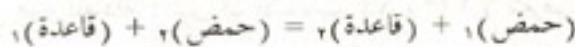
ولقد أدت دراسة هذا النوع من التفاعلات وكذلك التفاعلات الجارية في أوساط لامائية إلى إيجاد مفهوم أعم عن الأحماض والقواعد. وتعتبر النظرية البروتونية التي ظهرت عام ١٩٢٣ أهم النظريات الحديثة في هذا المجال.

وبناء على النظرية البروتونية يعرف الحمض بأنه مانح للبروتون أي أنه دقيقة (جزء) أو أيون) تستطيع منح أيون الهيدروجين - البروتون. وتعرف القاعدة بأنها متقبل للبروتون أي أنها دقيقة (جزء) أو أيون) تستطيع ضم البروتون. وتمثل العلاقة بين الحمض والقاعدة كما يلي:

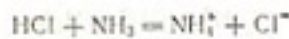


ويسمى الحمض والقاعدة المرتبطان بهذا الشكل بالمتراقتين. فمثلاً يعتبر الأيون HSO_4^- قاعدة مرتبطة بالحمض H_2SO_4 .

وتمثل النظرية البروتونية التفاعل بين الحمض والقاعدة كما يلي:



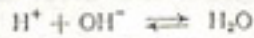
وهكذا نرى في التفاعل



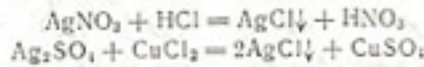
أن الأيون Cl^- قاعدة مرتبطة بالحمض HCl كما يعتبر الأيون NH_4^+ حمضاً مرتبطاً بالقاعدة NH_3 .

والمهم في النظرية البروتونية هو أن المادة تسلك سلوك الحمض أو القاعدة تبعاً للمادة

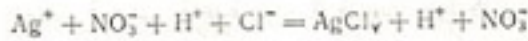
تفاعل تشكل الماء من الأيونات تفاعل عكوس ويعبر عنه بالمعادلة :



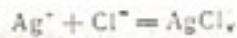
ومع ذلك ، فسرى أدناه أن الماء إلكتروليتي ضعيف جدا ولا يتفكك إلا بنسبة ضئيلة جدا . وتعبير آخر يكون التوازن بين جزيئات الماء والأيونات متزاحًا باتجاه تشكل الجزيئات . ولهذا يجرى تفاعل تعادل الحمض القوي بقاعدة قوية حتى النهاية عمليا . وعند مزج محلول ملح ما للفضة مع حمض الهيدروكلوريك أو محلول ملح له يتكون دوماً راسب ذو لون أبيض مميز يشبه القربشة هو كلوريد الفضة :



وتتلخص مثل هذه التفاعلات في عملية واحدة أيضاً . ولاستخراج المعادلة الجزيئية الأيونية لتفاعل كهذا نعيد كتابة معادلة التفاعل الأول مثلاً بأن نسجل الألكتروليات القوية . كما في المثال السابق . بشكلها الأيوني بيننا نكتب المادة الراسبة بشكلها الجزيئي :

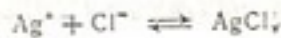


وكما نرى ، فإن الأيونات H^+ و NO_3^- لا تتعرض لأي تغيير أثناء التفاعل . ولهذا يمكن حذفها وإعادة كتابة المعادلة مرة أخرى :



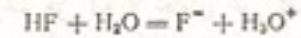
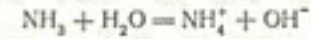
وهذه هي المعادلة الأيونية الجزيئية للعملية المذكورة .

وهنا يجب الأخذ بعين الاعتبار أن راسب كلوريد الفضة يوجد في حالة توازن مع الأيونات Ag^+ و Cl^- في المحلول ، لذا تكون العملية الممثلة بالمعادلة الأخيرة عكوسة :



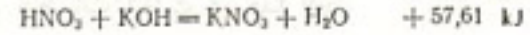
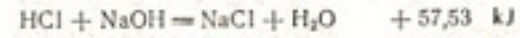
ولكن هذا التوازن متزاح جدا نحو اليمين نظراً لضعف ذوبانية كلوريد الفضة . وعليه يمكن القول بأن تفاعل تشكل $AgCl$ من الأيونات يجرى عمليا حتى النهاية .

الأخرى التي تتفاعل معها . والعامل الرئيسي في هذا المجال هو طاقة ارتباط المادة بالبروتون . فنرى مثلاً في السلسلة $NH_3 - H_2O - HF$ أن هذه الطاقة أعظم ما يمكن عند NH_3 وأصغر ما يمكن عند HF . ولهذا يلعب الماء في خليط مع NH_3 دور الحمض كما يلعب دور القاعدة في خليط مع HF :

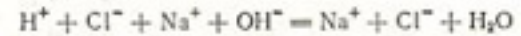


٨٨ - المعادلات الأيونية الجزيئية . عند تعادل حمض قوى ما بقاعدة قوية ينطلق مع

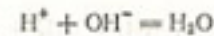
تشكل كل مول من الماء حوالي ٥٧,٦ كيلوجول من الحرارة :



ويدل هذا على أن مثل هذه التفاعلات تقوم بعملية واحدة . ويمكن استنتاج معادلة هذه العملية بعد دراسة تفصيلية لأحد التفاعلين المذكورين وليكن التفاعل الأول مثلاً . ولهذا الغرض ، نعيد كتابة معادلة هذا التفاعل على أن نسجل الألكتروليات القوية بصورة أيونية نظراً لأنها توجد في المحلول على شكل أيونات في حين نضع الألكتروليات الضعيفة في شكل جزيئي نظراً لأنها توجد في المحلول غالباً على شكل جزيئات (الماء إلكتروليتي ضعيف جدا ، راجع البند ٩٠) :

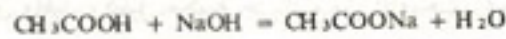


وباستعراض هذه المعادلة ، نرى أن الأيونات Na^+ و Cl^- لا تتعرض لأي تغيير أثناء التفاعل . ولهذا نحذف هذه الأيونات من طرفي المعادلة ، فتبقى لدينا المعادلة التالية :



إذن ، فتفاعل تعادل أي حمض قوى بقاعدة قوية ينحصر في عملية واحدة ألا وهي تشكل جزيئات الماء من أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل . ومن الواضح أن الآثار الحرارية لهذه التفاعلات يجب أن تكون متساوية أيضاً . ويمكن القول بكل تأكيد أن

تعاادل حمض ضعيف (حمض الخليك) بقاعدة قوية (هيدروكسيد الصوديوم) :



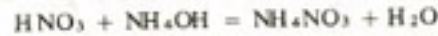
إن الإلكتروليتين القويين هنا هما هيدروكسيد الصوديوم والملح الناتج. أما الإلكتروليتان الضعيفان ، فهما الحمض والماء :



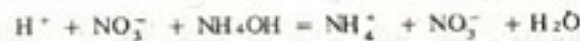
وكما هو واضح ، فإن أيونات الصوديوم فقط لا تتعرض لأي تغيير أثناء التفاعل. ولهذا تأخذ المعادلة الأيونية الجزئية الشكل التالي :



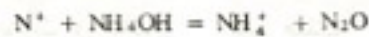
تعاادل حمض قوى (حمض النيتريك) بقاعدة ضعيفة (هيدروكسيد الأمونيوم) :



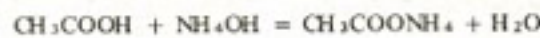
هنا يجب أن نكتب الحمض والملح الناتج على شكل أيونات بينما تترك جزيئات هيدروكسيد الأمونيوم والماء على حالها :



نلاحظ أن الأيونات NO_3^- لا تتغير أثناء التفاعل ، لذا نحصل بعد حذفها على المعادلة الأيونية الجزئية :



تعاادل حمض ضعيف (حمض الخليك) بقاعدة ضعيفة (هيدروكسيد الأمونيوم) :



إن جميع المواد في هذا التفاعل باستثناء الملح الناتج إلكتروليات ضعيفة ولهذا يكون الشكل الأيوني الجزئي للمعادلة كما يلي :



نرى من مقارنة المعادلات الأيونية الجزئية الناتجة أنها تختلف فيها ، ولهذا فإن اختلاف الحرارة التي ترافق هذه التفاعلات أمر مفهوم أيضاً .

يتكون الراسب AgCl دوماً عندما يكون تركيز الأيونات Ag^+ و Cl^- كبيراً في محلول واحد . ولهذا يمكن بواسطة أيونات الفضة الكشف عن الأيونات Cl^- في المحلول . وبالعكس ، فوجود أيونات الفضة يمكن كشفه بواسطة أيونات الكلور . فالأيون Cl^- يمكن أن يكون كاشفاً للأيون Ag^+ كما يكون الأيون Ag^+ كاشفاً للأيون Cl^- . هذا وسنتعين في المستقبل بالشكل الأيوني الجزئي لمعادلات التفاعلات التي تشترك فيها الإلكتروليتات .

ولكتابة المعادلات الأيونية الجزئية يجب معرفة الأملاح الذوابة وغير الذوابة في الماء . ونورد في الجدول ١٥ معلومات عامة عن ذوبانية أهم الأملاح في الماء .

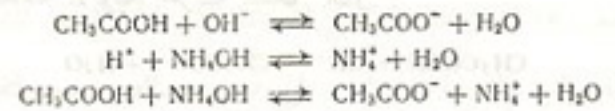
تساعد المعادلات الأيونية الجزئية على فهم خصائص سير التفاعلات بين الإلكتروليتات . وسنتعرض فيما يلي عدة تفاعلات تشترك فيها أحماض وقواعد ضعيفة .

لقد ذكرنا آنفاً أن تعاادل أي حمض قوى بأية قاعدة قوية يرافقه انطلاق كمية واحدة من الحرارة نظراً لأن عملية التعاادل هذه تتلخص في تشكيل جزيئات الماء من أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل . بيد أن الأثار الحرارية تختلف عند تعاادل حمض قوى بقاعدة ضعيفة أو تعاادل حمض ضعيف بقاعدة قوية أضعيفة . ولنكتب فيما يلي المعادلات الأيونية الجزئية لمثل هذه التفاعلات .

ذوبانية أهم الأملاح في الماء

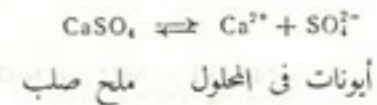
ذوبانية الأملاح	الأيونات والكاتيونات
جميع أملاحها ذوابة	NO_3^-
جميع أملاحها ذوابة ما عدا AgCl و CuCl و PbCl_2 و Hg_2Cl_2	Cl^-
جميع أملاحها ذوابة ما عدا BaSO_4 و SrSO_4 و PbSO_4 و CuSO_4	SO_4^{2-}
فضيفة الذوبان	CO_3^{2-}
تلوب من بين أملاحها النظامية أملاح الهيدروجين واليوتاسيوم والأمونيوم فقط	PO_4^{3-}
الشيء نفسه	$\text{Na}^+ , \text{K}^+ , \text{NH}_4^+$
تكون جميع أملاحها تقريباً ذوابة	

سبق وذكرنا أن تفاعلات تعادل الأحماض القوية بقواعد ضعيفة والتي تتحد فيها أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل مكونة جزيئات من الماء تجري عمليا حتى النهاية . أما تفاعلات التعادل ، التي تكون فيها ولو مادة واحدة على الأقل من المواد الأصلية الكتروليتا ضعيفا ، والتي تتواجد فيها جزيئات المواد ضعيفة التفكك في الطرفين الأيمن والأيسر من المعادلة الأيونية الجزيئية ، فلا تجري حتى النهاية ، بل تصل إلى حالة توازن يتواجد فيها الملح مع المادتين اللتين تشكل منها وهما الحمض والقاعدة . وعليه فمن الأصح أن تكتب معادلات هذه التفاعلات كتفاعلات عكوسة :



٨٩ - جداء الذوبان . نعلم الآن مما سبق (البند ٧٣) أنه عندما تذاب مادة صلبة في الماء ، فإن الذوبان يتوقف عندما يصبح المحلول مشبعاً ، أى عندما يتحقق توازن بين المادة الذائبة وجزيئاتها الموجودة في المحلول .

وعند ذوبان إلكتروليت ، كالمحلول مثلاً ، تنتقل إلى المحلول الأيونات وليس الجزيئات . وهذا يعني أن التوازن في محلول مشبع منه يتم بين الملح الصلب والأيونات المتحركة في المحلول . فمثلاً يتحقق التوازن التالي في محلول مشبع من كبريتات الكالسيوم :



ويعبر عن ثابت التوازن لهذه العملية بالمعادلة التالية :

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

إن مقام (مخرج) الكسر (تركيز الملح الصلب) قيمة ثابتة ويمكن إدخالها ضمن الثابت ، فإذا كتبنا عندئذ أن

$$K [\text{CaSO}_4] = K'$$

حصلنا على :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K'$$

إذن في محلول مشبع من الإلكتروليت يكون حاصل ضرب تراكيز أيوناته ثابتاً عند درجة حرارة معينة . وتعتبر هذه القيمة الثابتة كميًا عن قدرة الإلكتروليت على الذوبان وتسمى بجداء ذوبان الإلكتروليت ويرمز لها بالحرفين SP .

وبتعويض قيمة K' بـ SP_{CaSO_4} تصبح العلاقة السابقة :

$$SP_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

يمكن إيجاد القيمة العددية لجداء ذوبان الإلكتروليت بسهولة بعد معرفة ذوبانيته . فمثلاً تساوى ذوبانية كبريتات الكالسيوم في الدرجة 20°C القيمة $1,5 \times 10^{-2}$ مول/لتر . وهذا يعني أن تركيز كل من الأيونين Ca^{2+} و SO_4^{2-} في المحلول المشبع يساوى $1,5 \times 10^{-2}$ مول/لتر . إذن ، فجداء ذوبان هذا الملح يساوى :

$$SP_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

إن الحسابات السابقة التي تعتمد على النظرية الكلاسيكية للتفكك الإلكتروليتي ليست دقيقة تماماً نظراً لأنها لا تأخذ بعين الاعتبار التأثير الذي تحدثه القوى الكهربائية الاستاتيكية العاملة بين الأيونات على ذوبانية الإلكتروليت . فإذا أخذ هذا التأثير بعين الاعتبار ، أى إذا وضعنا بدلاً من تركيزي Ca^{2+} و SO_4^{2-} فاعليتهما في محلول مشبع من CaSO_4 ، حصلنا على قيمة لجداء الذوبان أصغر بقليل من القيمة السابقة . وتساوى القيمة الدقيقة لـ SP_{CaSO_4} : $1,3 \times 10^{-4}$.

ولكن يمكن إهمال تأثير القوى المذكورة في حالة الإلكتروليتات الضعيفة الذوبان جداً .

وعندما يحتوى الإلكتروليت على أيونين متساويين أو أكثر ، فإنه من البديهي أن ترفع تراكيز هذه الأيونات إلى القوة الموافقة وذلك عند حساب جداء الذوبان ، مثال ذلك :

$$SP_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$

يستفاد من معرفة جداء الذوبان في حل المشاكل المتعلقة بتشكيل أو ذوبان الرواسب أثناء التفاعلات الكيميائية . ولهذا الأمر أهمية خاصة في الكيمياء التحليلية . ويجب ألا يغرب عن البال أن جداء الذوبان المحسوب بغض النظر عن معاملات الفاعلية هو مقدار ثابت في حالة المواد ضعيفة الذوبان فقط ، شريطة أن تكون تراكيز الأيونات الأخرى

الموجودة في المحلول غير كبيرة . ويعزى ذلك إلى أن معاملات الفاعلية قريبة من الواحد في المحاليل المخففة جداً فقط (راجع الصفحة ٢٨٨) . أما في حالة الإلكتروليتات جيدة الذوبان . فإن قيمة جداء تراكيز الأيونات في محلول مشبع يمكن أن تتغير بشدة في وجود مواد أخرى . نظراً لتغير معاملات فاعلية الأيونات . ولهذا فإن حساب جداء الذوبان دون أخذ معاملات الفاعلية بعين الاعتبار يؤدي في هذه الحالات إلى نتائج خاطئة .

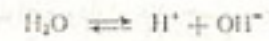
هذا ويتضمن الجدول ١٦ قيم جداء الذوبان لبعض المركبات ضعيفة الذوبان في الماء .

الجدول ١٦

جداء الذوبان لبعض المواد في الدرجة ٢٥ م

تركيب	جداء الذوبان	التركيب	جداء الذوبان
AgCl	1.8×10^{-10}	CaCO ₃	5×10^{-9}
AgBr	6×10^{-13}	CuS	6×10^{-36}
AgI	1×10^{-16}	Cu ₂ S	1×10^{-48}
Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}	FeS	5×10^{-18}
Zn(OH) ₂	1×10^{-17}	HgS	10^{-52}
Ba SO ₄	1.1×10^{-10}	MnS	2.5×10^{-10}
CaSO ₄	1.3×10^{-4}	ZnS	10^{-23}

٩٠ - تفكك الماء . دليل أيونات الهيدروجين . يتميز الماء النقي بأنه ناقل رديء جداً للتيار الكهربائي . ومع ذلك . فهو يتمتع بموصلية (ناقلية) كهربائية يمكن قياسها وناجحة عن التفكك الضعيف لجزيئات الماء إلى أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل :



ويمكن حساب تركيز أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل في الماء من قياس الموصلية الكهربائية للماء النقي . وقد وجد أن هذا التركيز يساوي ١٠^{-٧} مول/لتر . نكتب علاقة ثابت تفكك الماء :

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

ثم نعيد كتابتها على النحو التالي :

$$[H^+][OH^-] = [H_2O] K$$

وبما أن درجة تفكك الماء صغيرة جداً ، لذا يمكن اعتبار تركيز جزيئات H₂O غير المتفككة في الماء مساوياً عملياً التركيز الكلي للماء أي ٥٥,٥٥ مول/لتر (بحوى اللتر الواحد ١٠٠٠ جم من الماء أي ١٠٠٠ ÷ ١٨,٠٢ = ٥٥,٥٥ مول) . ويمكن اعتبار تركيز الماء في المحاليل المائية المخففة مساوياً لهذه القيمة . ولهذا نحصل بعد تبديل الجداء [H₂O] K في المعادلة الأخيرة بثابت جديد K_{H₂O} على ما يلي :

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

تبين هذه المعادلة أنه في حالة الماء والمحاليل المائية المخففة تكون لجداء تراكيز أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل قيمة ثابتة عند درجة حرارة ثابتة . وتسمى هذه القيمة الثابتة بالجداء الأيوني للماء . ويمكن تحديد قيمته بسهولة بالتعويض في المعادلة الأخيرة عن تراكيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل بقيمتها التي تبلغ في الماء النقي وعند الدرجة ٢٥ م $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l}$. وعليه يكون في الدرجة المذكورة :

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

تسمى المحاليل التي تتساوى فيها تراكيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل بالمحاليل المتعادلة . وكما ذكرنا آنفاً ، فإنه في المحاليل المتعادلة وعند الدرجة ٢٥ م يكون تركيز أيونات الهيدروجين وكذلك تركيز أيونات الهيدروكسيل مساوياً ١٠^{-٧} مول/لتر . وفي المحاليل الحمضية يكون تركيز أيونات الهيدروجين أكبر بينما يكون تركيز أيونات الهيدروكسيل أكبر في المحاليل القلوية . ولكن مهما كانت طبيعة المحلول ، فإن جداء تركيز أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل يبقى ثابتاً .

فتلاً ، إذا أضفنا إلى الماء النقي كمية من الحمض تكفي لرفع تركيز أيونات الهيدروجين

* تزداد قيمة الجداء الأيوني للماء بارتفاع درجة الحرارة ، فهي تصل إلى 10×10^{-7} عند الدرجة ١٠٠ مئوية .

حتى 10^{-14} ، فإن تركيز أيونات الهيدروكسيل يجب أن ينقص حتى تبقى قيمة الجداء $[H^+][OH^-]$ مساوية 10^{-14} . وهكذا يكون تركيز أيونات الهيدروكسيل في هذا المحلول مساوياً

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ mole/l}$$

وبالمقابل ، عندما نضيف مادة قلوية ما إلى الماء بحيث يرتفع تركيز أيونات الهيدروكسيل حتى 10^{-6} مول/لتر مثلاً ، فإن تركيز أيونات الهيدروجين يصبح :

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} \text{ mole/l}$$

بدل المثالان السابقان على أنه إذا كان تركيز أيونات الهيدروجين في محلول مائي معروفاً أمكن حساب تركيز أيونات الهيدروكسيل . وهكذا نستطيع أن نعين كمية درجة الحموضة ودرجة القلوية في محلول ما بعد معرفة تركيز أيونات الهيدروجين فيه :

$[H^+] = 10^{-7} \text{ mole/l}$	في المحلول المتعادل يكون
$[H^+] > 10^{-7} \text{ mole/l}$	وفي المحلول الحمضي يكون
$[H^+] < 10^{-7} \text{ mole/l}$	وفي المحلول القلوي يكون

يمكن التعبير عن حموضة أو قلوية محلول ما بطريقة أخرى أسهل وأنسب : فبدلاً من كتابة تركيز شوارد الهيدروجين يؤخذ اللوغاريتم العشري لهذا التركيز مع إشارة معاكسة . وتسمى هذه القيمة الأخيرة بدليل أيونات الهيدروجين (الدليل الهيدروجيني) ويرمز لها بـ pH :

$$pH = - \lg [H^+]$$

فمثلاً ، إذا كان $[H^+] = 10^{-5} \text{ mole/l}$ كان $pH = 5$ ، وإذا كان $pH = 10^{-9} \text{ mole/l}$ فإن $pH = 9$ الخ . ويتضح من هنا أنه في محلول متعادل ($[H^+] = 10^{-7} \text{ mole/l}$) يكون $pH = 7$ وفي المحاليل الحمضية تكون قيمة pH أصغر من 7 وتزداد حمضية المحلول كلما انخفضت هذه القيمة . ومن ناحية أخرى نجد في المحاليل القلوية أن قيمة pH أكبر من 7 وتزداد قلوية المحلول كلما ازدادت هذه القيمة .

وهناك عدة طرائق لقياس قيم الـ pH . فيمكن تقريباً تعيين طبيعة تفاعل محلول ما بواسطة بعض الكواشف الخاصة التي تسمى بالدلائل (indicators) . ويتغير لون هذه الدلائل تبعاً لتركيز أيونات الهيدروجين . وأكثر الدلائل استعمالاً هي : الميثيل البرتقالي والميثيل الأحمر والفينول فتالين . هذا وندرج في الجدول ١٧ خواص بعض الدلائل .

الجدول ١٧

أهم الدلائل

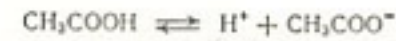
لون الدليل في أوساط مختلفة			الدليل
في وسط قوي	في وسط متعادل	في وسط حمضي	
أصفر	برتقالي	أحمر	الميثيل البرتقالي
(pH > 4,4)	(3,1 < pH < 4,4)	(pH < 3,1)	
أصفر	برتقالي	أحمر	الميثيل الأحمر
(pH > 6,3)	(4,2 < pH < 6,3)	(pH < 4,2)	
أحمر	أحمر مبهيج	عديم اللون	الفينول فتالين
(pH > 9,8)	(8,0 < pH < 9,8)	(pH < 8,0)	
أزرق	بني	أحمر	معدن الشمس
(pH > 8)	(5 < pH < 8)	(pH < 5)	

تلعب قيمة pH دوراً كبيراً في حالات كثيرة . فدم الإنسان والحيوانات يجب أن يتمتع بقيمة ثابتة جداً لـ pH . ولا تنمو النباتات بصورة طبيعية إلا عندما تقع قيم pH محلول التربة ضمن مجال محدد وخاص بكل نوع من النباتات . كما أن خواص المياه الطبيعية . وبوجه خاص فاعليتها التآكلية . تتعلق كثيراً بقيم الـ pH العائدة لها .

٩١ - التوازنات الأيونية . إن التوازن الحاصل في محاليل الإلكتروليتات . كأي توازن كيميائي . يبقى على حاله مادامت الشروط المحددة له لم تتغير . فأي تغير في هذه

الشروط بسبب خرق التوازن .

وهكذا يخل التوازن عند تغير تركيز أحد الأيونات المشتركة فيه : فإذا ازداد التركيز ارتبطت الأيونات مع بعضها . فمثلاً ، إذا أضفنا إلى محلول حمض الخليك الذي يتفكك حسب المعادلة



ملاحاً ما لهذا الحمض حيث نكون قد رفعنا بذلك تركيز الأيونات CH_3COO^- فإنه . بمقتضى قانون لوشاتولييه ، يتزاح التوازن نحو اليسار ، أى تنخفض درجة تشرّد حمض الخليك عندئذ . ومن هنا يتبع أن إضافة أيونات مماثلة لأيونات محلول إلكتروليت ضعيف (أى أيونات مماثلة لأحد أيونات الإلكتروليت) تؤدي إلى خفض درجة تفكك هذا الإلكتروليت . وبالمقابل ، فإن انخفاض تركيز أحد الأيونات بسبب تفكك كمية جديدة من الجزئيات . فمثلاً إذا أضفنا أيونات الهيدروكسيل إلى محلول الحمض المذكور ، نجد أن تفكك الحمض يرتفع نتيجة ارتباط هذه الأيونات بأيونات الهيدروجين .

وبصورة مماثلة يخل التوازن في حالة إلكتروليت ضعيف الذويان : إذ يتكون راسب كلما ازداد جداء تركيز أيونات الإلكتروليت ضعيف الذويان عن جداء الذويان . فمثلاً إذا أضفنا إلى محلول مشبع من كبريتات الكالسيوم الكتروليتا آخر جيد الذويان ، مثل كبريتات البوتاسيوم . ونعوى أيوناً مشتركاً مع كبريتات الكالسيوم . فإن التوازن يتزاح باتجاه تكوين بلورات من CaSO_4 . نظراً لازدياد تركيز الأيونات SO_4^{2-} . حيث تفصل الأيونات Ca^{2+} و SO_4^{2-} من المحلول مكونة راسباً من CaSO_4 . وستستمر هذه العملية حتى يصبح جداء تركيز هذه الأيونات مساوياً جداء ذويان CaSO_4 . وبالنسبة لثقل كمية كبريتات الكالسيوم في المحلول .

إذن ، تنخفض ذويانية الإلكتروليت عندما تضاف إلى المحلول أيونات مماثلة لأحد أيوناته . ونستثنى من هذه القاعدة الحالات التي ترتبط فيها أحد الأيونات الموجودة في المحلول مع الأيونات المضافة مشكلة أيونات أكثر تعقيداً (الأيونات المعقدة ، راجع الباب الثامن عشر) .

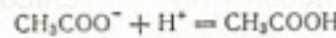
وبناء على الأمثلة المذكورة أعلاه يمكن التوصل إلى النتيجة العامة التالية .

إن الشرط اللازم لحدوث تفاعلات بين الإلكتروليتات هو انفصال أيونات ما من المحلول ، كأن يتم ذلك مثلاً نتيجة تشكل مواد ضعيفة التفكك أو مواد تفصل من المحلول على شكل غاز أو راسب . ويتعبّر آخر ، فإن التفاعلات في محاليل الإلكتروليتات تجري دوماً باتجاه تشكل مواد أقل تفككاً أو أقل ذوياناً .

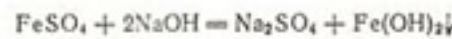
ومن هنا يتبع ، بوجه خاص ، أن الأحماض القوية تطرد الأحماض الضعيفة من محاليل أملاحها . فمثلاً عندما تتفاعل أسيتات الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك يتكون أساساً حمض الخليك :



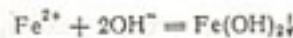
أو بالشكل الأيوني الجزئى :



وهكذا تجري التفاعلات بين القواعد القوية وأملاح القواعد الضعيفة . فمثلاً عند تأثير هيدروكسيد الصوديوم على كبريتات الحديدوز يتفصل هيدروكسيد الحديدوز

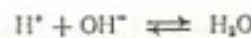


أو بالشكل الأيوني الجزئى :



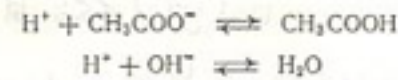
هذا ويعتبر التفاعل الأخير مثلاً على تشكل ليس فقط إلكتروليت ضعيف وإنما إلكتروليت ضعيف الذويان أيضاً .

ومن وجهة النظر هذه يتضح الفرق بين تفاعلات تعادل حمض قوى بقاعدة قوية وتفاعلات التعادل التي تكون فيها إحدى المواد الأصلية على الأقل عبارة عن إلكتروليت ضعيف . فعند تعادل حمض قوى بقاعدة قوية يتكون في المحلول إلكتروليت ضعيف واحد فقط هو الماء . وعندها يتزاح التوازن

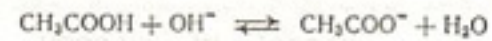


بشدة نحو اليمين ، ويجرى التفاعل في هذه الحالة حتى النهاية عملياً . ولكن نرى عند تعادل

حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة أن المحلول يحتوي على الأقل على إلكتروليتين ضعيفين هما الماء والحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة . فثلاً عند تعادل حمض الخليك بقاعدة قوية يتحقق في المحلول التوازنان التاليان :

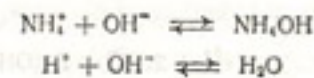


إذن يستطيع أيون الهيدروجين الارتباط في جزىء حمض الخليك أو جزىء الماء . وبظهور وكأن الأيونات CH_3COO^- و OH^- تتنافس فيما بينها على ربط أيون الهيدروجين . ولهذا فإن تفاعل التعادل في هذه الحالة لا يجرى حتى النهاية وإنما يصل إلى حالة التوازن :



يبد أن التوازن مترجح جداً نحو اليمين نظراً لأن الماء الإلكتروني أضعف بكثير من حمض الخليك ، وعليه يكون ارتباط الأيونات H^+ في جزيئات الماء أكبر منه في جزيئات حمض الخليك .

وعند تعادل قاعدة ضعيفة (هيدروكسيد الأمونيوم) بـ حمض قوى يتحقق في المحلول التوازنان :



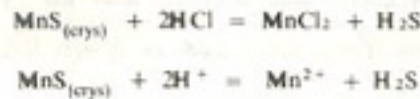
وهنا تتنافس الأيونات NH_4^+ و H^+ على ربط أيونات الهيدروكسيل في جزيئات غير متشككة . وبالتالي لا يجرى هذا التفاعل حتى النهاية وإنما يصل إلى حالة التوازن التالية :



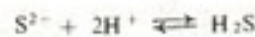
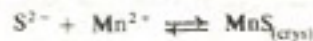
ولكن بما أن الماء الإلكتروني أضعف بكثير من NH_4OH . لذا يكون التوازن مترجحاً جداً نحو اليمين .

تحدث عمليات مماثلة أثناء التفاعلات التي تتحول فيها مادة ضعيفة الذوبان إلى مادة ذوابة ولكنها ضعيفة التفكك . وهذا ما يحدث مثلاً أثناء ذوبان كبريتيدات بعض الفلزات

في حمض الهيدروكلوريك . وهكذا يتفاعل كبريتيد المنجنيز مع حمض الهيدروكلوريك حسب المعادلة :

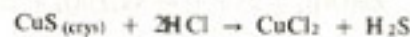


إن وجود الإلكترونيات ضعيف الذوبان (MnS) بين المواد الأصلية ترتبط عند تشككه الأيونات S^{2-} . يؤمن سير التفاعل نحو اليسار . ومن ناحية أخرى ، فإن الأيونات S^{2-} ترتبط عند تشكل الإلكترونيات ضعيف (H_2S) أيضاً الأمر الذي يساعد على سير التفاعل نحو اليمين . إذن تشترك الأيونات S^{2-} في عمليتين متنافستين تهدفان إلى تحقيق التوازنين :



يتوقف اتجاه هذا التفاعل على درجة ربط المادتين للأيونات S^{2-} (أيها أكثر ربطاً H_2S أم MnS) . ويساوى الثابت الكلي لتفكك كبريتيد الهيدروجين $K = K_1 K_2 = 6 \cdot 10^{-22}$ (راجع الجدول ١٢) . ويساوى جداء ذوبان MnS (راجع الجدول ١٦) $2.5 \cdot 10^{-10}$. ومن هنا يتضح أن ارتباط الأيونات S^{2-} في جزيئات كبريتيد الهيدروجين أشد منه في جزيئات MnS . ولهذا يجرى التفاعل المذكور نحو اليمين أى يذوب كبريتيد المنجنيز في حمض الهيدروكلوريك .

يتحقق توازنان مماثلان في الجملة : حمض الهيدروكلوريك + كبريتيد النحاسيك . ولكن جداء ذوبان CuS صغير جداً ويساوى $6 \cdot 10^{-36}$ (راجع لجدول ١٦) . ولهذا يكون ربط الأيونات S^{2-} في CuS أشد منه في جزيئات كبريتيد الهيدروجين ، وعليه ينزح التوازن في الجملة نحو اليسار



أى أن كبريتيد النحاسيك لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك . تساعد القواعد المذكورة أعلاه على فهم سلوك الهيدروكسيدات الأمفوتيرية . فثلاً

يختل التوازن القائم بين راسب هيدروكسيد الزنك والمحلول عند إضافة حمض أو مادة قلوية على حد سواء. ففي هذه الحالة يمكن كتابة التوازن على الشكل التالي^٥



محلول

↓

Zn(OH)₂

راسب

يزداد تركيز أيونات الهيدروجين عندما يضاف حمض ما إلى هيدروكسيد الزنك. ويصبح الجداء [H⁺][OH⁻] أكبر من الجداء الأيوني للماء أي تحدث عملية تشكل الجزيئات H₂O من الأيونات. وعندئذ يختل التوازن في الجملة Zn(OH)₂ أيضاً. فبناء على مبدأ لوشاتوليه، وبالنظر إلى ازدياد تركيز الأيونات H⁺ وانخفاض تركيز الأيونات OH⁻ يتضائل تفكك Zn(OH)₂ حسب الشكل الحمضي بينما يشتد تفككها حسب الشكل القاعدي. وبالنتيجة يذوب الراسب Zn(OH)₂ ويتكون ملح يلبس فيه الزنك دور الكاثيون. ففي حالة حمض الهيدروكلوريك يجرى التفاعل التالي:



يزداد تركيز الأيونات OH⁻ عندما تضاف مادة قلوية إلى هيدروكسيد الزنك. ففي هذه الحالة تجرى العملية باتجاه ربط أيونات الهيدروجين، ويختل التوازن في الجملة، ويكون تفكك Zn(OH)₂ حسب الشكل الحمضي هو الغالب الآن. وبالنتيجة يذوب الراسب Zn(OH)₂ ويتكون ملح يدخل الزنك فيه في تركيب الأنيون. وهكذا يجرى التفاعل التالي عند إضافة NaOH:



^٥ يكون هذا التوازن أكثر تعقيداً في الواقع. فمن جهة أولى يجرى التفكك هنا تدريجياً ومن جهة ثانية تتكون إلى جانب الأيونات البسيطة أيونات معقدة أيضاً. إلا أن الدراسة الدقيقة لهذه العمليات لا تغير النتائج التي تم الحصول عليها بناء على المخطط المبسط المذكور أعلاه.

فالعملية ممكنة في كلتا الحالتين وهي تجرى لأن ارتباط الأيونات H⁺ و OH⁻ بجزيئات الماء يتم بنسبة أكبر من ارتباطها في جزيئات Zn(OH)₂.

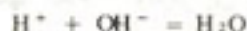
٩٢ - حلمأة الأملاح. تعرف الحلمأة^٦ (hydrolysis) بأنها تفاعل يجرى بين مادة ما والماء حيث تتحد الأجزاء المكونة للمادة مع الأجزاء المكونة للماء. وكمثال على الحلمأة نخص بالذكر تفاعل ثلاثي كلوريد الفوسفور PCl₃ مع الماء حيث يتكون بتبعية حمض أورثو الفوسفوروز H₃PO₃ وحمض الهيدروكلوريك:



ولا تقتصر عملية الحلمأة على مركبات معينة بل تخضع لها مركبات من مختلف الفصائل. وستعرض في هذا البند أهم حالات الحلمأة وهي حلمأة الأملاح.

لقد سبق وذكرنا أن التفاعلات لا تجرى حتى النهاية في عمليات التعادل التي تشترك فيها أحماض وقواعد ضعيفة. وهذا يعني أنه يجرى إلى حد ما تفاعل عكسي (تفاعل الملح مع الماء) يؤدي إلى تشكل الحمض والقاعدة. وهذا هو تفاعل حلمأة الملح.

وتشترك في تفاعلات الحلمأة الأملاح الناتجة من تفاعل حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة أو تفاعل حمض ضعيف وقاعدة قوية أو تفاعل قاعدة ضعيفة وحمض قوي، بينما لا تحدث حلمأة الأملاح الناتجة من تفاعل حمض قوي وقاعدة قوية. فالتعادل في هذه الحالة يتلخص في العملية التالية



أما التفاعل العكسي (تفكك جزيئات الماء إلى أيونات)، فيجرى بنسبة ضئيلة جداً. ولندرس الآن لمائة ملح متكون من حمض أحادي القاعدية وفلز أحادي التكافؤ. وكمثال على ذلك نأخذ أسيتات الصوديوم وهي ملح لحمض ضعيف وقاعدة قوية وتكون معادلة حلمأة هذا الملح على الشكل التالي:



أو بالشكل الأيوني الجزيئي



^٦ تعني كلمة الحلمأة «التفكك بواسطة الماء».

تدل المعادلة على أن أيون الملح يتعرض لعملية الحلمأة في هذه الحالة وأن الأيونات OH^- تتكون في هذه العملية. ولكن ، بما أن الجداء الأيوني للماء $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ قيمة ثابتة ، لذا يقل تركيز أيونات الهيدروجين كلما ازداد تراكم الأيونات OH^- . وعليه فإن محاليل الأملاح المتكونة من حمض ضعيف وقاعدة قوية ذات تفاعل قلوي .

ونلاحظ صورة مماثلة في حالة ملح متكون من قاعدة ضعيفة وحمض قوى حيث ينضج كأيون الملح لعملية الحلمأة وتتكون الأيونات H^+ من جراء التفاعل . مثال ذلك :



أو



ويؤدي عندئذ تراكم الأيونات H^+ إلى انخفاض تركيز الأيونات OH^- . إذن ، فمحاليل الأملاح المتكونة من قاعدة ضعيفة وحمض قوى ذات تفاعل حمضي . يظهر من الحالتين السابقتين أن ما يتعرض لعملية الحلمأة ليس كمية الملح كلها الموجودة في المحلول وإنما جزء منها فقط . ويتعبير آخر ، يتحقق في المحلول توازن بين الملح من جهة والحمض والقاعدة المكونين له من جهة أخرى . ويتوقف ذلك الجزء من المادة الذي يتعرض لعملية الحلمأة (أى ما يسمى بدرجة الحلمأة) بثابت هذا التوازن كما يتعلق بدرجة الحرارة وتركيز الملح أيضاً .

لنكتب معادلة الحلمأة بشكلها العام : ولنرمز إلى الحمض بـ HA وإلى القاعدة بـ MOH وإلى الملح المتكون منها بـ MA . عندئذ تأخذ معادلة الحلمأة الشكل التالى :



ويكون ثابت هذا التوازن :

$$K = \frac{[\text{HA}][\text{MOH}]}{[\text{MA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

ومن المعلوم أن تركيز الماء في المحاليل المخففة هو قيمة ثابتة عمليا . فباعتبار أن

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_b$$

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{MOH}]}{[\text{MA}]}$$

يسمى K_b بثابت حلمأة الملح . وتعبير قيمته عن قدرة الملح المعنى على الدخول في تفاعل الحلمأة . فكلما ازدادت قيمة K_b جرت الحلمأة بنسبة أكبر (عند تساوى درجة الحرارة وتركيز الملح) .

وفي حالة ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة قوية ، يرتبط ثابت الحلمأة بثابت تفكك الحمض K_a بالعلاقة التالية :

$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$$

وتدل هذه العلاقة على أنه كلما ازدادت قيمة K_b انخفضت قيمة K_a . ويتعبير آخر كلما كان الحمض ضعيفاً ازدادت نسبة حلمأة ملحه .

وفي حالة الأملاح المشتقة من قاعدة ضعيفة وحمض قوى توجد علاقة مماثلة تربط ثابت الحلمأة بثابت تفكك القاعدة K_b :

$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$$

وعليه ، فكلما كانت القاعدة ضعيفة ازدادت نسبة حلمأة الأملاح المتكونة منها . وفي حالة الأملاح المشتقة من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة يرتبط ثابت الحلمأة مع ثابت تفكك كل من الحمض والقاعدة بالعلاقة التالية :

$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a K_b}$$

ويمكن انطلاقاً من معادلة ثابت الحلمأة الحصول بسهولة على العلاقات التى تربط هذا الثابت بثابتى تفكك الحمض والقاعدة . وسنستخرج العلاقة الأولى منها التى تعود إلى حالة حمض ضعيف وقاعدة قوية . ولهذا الغرض نعتبر أن القاعدة MOH التى يتكون منها الملح MA هى قاعدة قوية أى أنها تتفكك كلياً . ولهذا :

$$[\text{MOH}] = [\text{OH}^-]$$

ويتفكك الملح نفسه كلياً أيضاً ؛ لذا نكتب أن :

$$[\text{MA}] = [\text{A}^-]$$

ونعبر عن تركيز الحمض بعد إهمال الجزء المتفكك منه وذلك من خلال ثابت تفكك الحمض K_a :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{أو} \quad [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a}$$

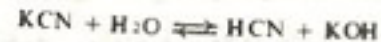
نعوض الآن قيم التراكيز MOH و MA و HA في علاقة ثابت الحموضة :

$$K_a = \frac{[HA][MOH]}{[MA]} = \frac{[H^+][A^-][OH^-]}{K_b[A^-]} = \frac{[H^+][OH^-]}{K_b}$$

وبالأخذ بعين الاعتبار أن $[H^+][OH^-]$ هو الجداء الأيوني للماء ، نحصل أخيراً على :

$$K_a = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

تتبع درجة الحموضة بطبيعة الملح وتركيزه ودرجة الحرارة أيضاً . فطبيعة الملح تنعكس في قيمة ثابت الحموضة . أما العلاقة بالتركيز ، فتتضح من أن درجة الحموضة تزداد كلما خفف المحلول . وبالفعل ، لنفرض أنه لدينا محلول من سيانيد البوتاسيوم مثلاً . ففي هذا المحلول يتحقق التوازن التالي :



ويساوى ثابت هذا التوازن :

$$K_b = \frac{[HCN][KOH]}{[KCN]}$$

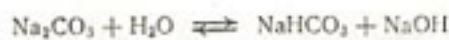
لنخفف المحلول عشر مرات . ففي أول الأمر سينخفض تركيز جميع المواد KCN و HCN و KOH عشر مرات . ونتيجة لذلك سينخفض البسط (الصورة) في الطرف الأيمن من معادلة ثابت الحموضة ١٠٠ مرة بينما سينخفض المقام (المخرج) عشر مرات فقط . ولكن ثابت الحموضة ، كأى ثابت توازن آخر ، لا يتعلق بتراكيز المواد . وهذا سيختل التوازن في المحلول . فلكي يتحقق هذا التوازن مرة أخرى يجب أن يزداد البسط وينخفض المقام في هذا الكسر . أى يجب أن تتحلل كمية إضافية مامن الملح . ونتيجة لذلك سيزداد تركيزاً KOH و HCN وسينخفض تركيز KCN وهذا

يعنى أن درجة حموضة الملح ستزداد .

يتأثر تأثير درجة الحرارة على درجة الحموضة من مبدأ لوشاتوليه . فجميع تفاعلات التعادل يرافقها انتشار حرارة (راجع البند ٨٨) ، بينما يصحب عملية الحموضة امتصاص حرارة يزداد بارتفاع درجة الحرارة ، لذا تزداد درجة الحموضة بارتفاع درجة الحرارة أيضاً

يتضح مما ذكر أعلاه أنه لإضعاف عملية الحموضة يجب حفظ المحاليل وهي مركزة وعند درجات حرارة منخفضة . وعلاوة على ذلك ، فإن تحميص المحلول (في حالة الأملاح المشتقة من حمض قوى وقاعدة ضعيفة) أو تقيته (جعله قلوياً) في حالة الأملاح المشتقة من قاعدة قوية وحمض ضعيف) تساعد على إخماد عملية الحموضة

لندرس الآن حموضة الأملاح المتكونة من حمض ضعيف متعدد القاعدية أو قاعدة ضعيفة لفلز متعدد التكافؤ : نجري حموضة مثل هذه الأملاح تدريجياً فمثلاً نجري المرحلة الأولى من حموضة كربونات الصوديوم حسب المعادلة التالية :



أو بالشكل الأيوني الجزئي :



وبعد ذلك ، يخضع الملح الحمضي الناتج ، بدوره ، لعملية الحموضة (المرحلة الثانية) :



أو



وكما نرى ، فإن الحموضة في المرحلة الأولى تعطى أيون HCO_3^- الذي يعبر عن تفككه بالثابت الثاني لتفكك حمض الكربونيك أما الحموضة في المرحلة الثانية ، فتؤدي إلى تشكيل حمض الكربونيك الذي يعبر الثابت الأول لتفككه عن مجمل عملية تفككه . وهذا يرتبط ثابت الحموضة للمرحلة الأولى K_{a1} مع الثابت الثاني لتفكك الحمض بينما يتوقف

ثابت الحموضة في المرحلة الثانية $K_{a,2}$ على الثابت الأول لتفكك الحمض . ويعبر عن هذا الارتباط بالعلاقتين التاليتين :

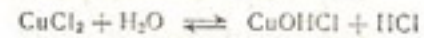
$$K_{a,1} = \frac{K_{H_2O}}{K_{2,0}} \quad \text{أو} \quad K_{a,2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{1,0}}$$

وبما أن الثابت الأول لتفكك الحمض أكبر دوماً من الثابت الثاني ، لذا يكون ثابت الحموضة في المرحلة الأولى أكبر دوماً منه في المرحلة الثانية :

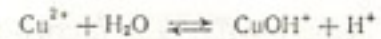
$$K_{a,1} > K_{a,2}$$

ولهذا السبب تجري دائما الحموضة في المرحلة الأولى بنسبة أكبر منها في المرحلة الثانية . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن الأيونات التي تتكون أثناء الحموضة في المرحلة الأولى (الأيونات OH^- في مثالنا المدروس أعلاه) تساعد على انزياح توازن المرحلة الثانية نحو اليسار أي أنها تخمد الحموضة في المرحلة الثانية أيضا .

وبصورة مماثلة تجري حموضة الأملاح المتكونة من قاعدة ضعيفة لفلز متعدد التكافؤ . فمثلا يتكون أثناء حموضة كلوريد النحاسيك في المرحلة الأولى كلوريد هيدروكسي النحاسيك :



أو بالشكل الأيوني الجزيئي :



أما الحموضة في المرحلة الثانية ، فتم بنسبة ضئيلة جدا :

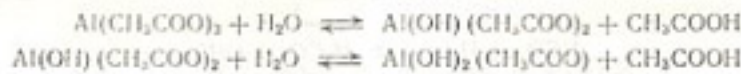


أو

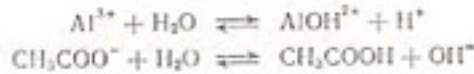


تجري حموضة الأملاح المتكونة من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة بنسبة كبيرة . فبناء على المعادلة الواردة أعلاه يتناسب ثابت الحموضة في هذه الحالة عكسا مع جداء ثابتي

تفكك الحمض والقاعدة أي أن قيمته كبيرة . وكمثال على هذه الحالة نخص بالذكر حموضة أسيتات الألومنيوم التي تستمر حتى يتشكل ملحان قاعدتان هما أسيتات هيدروكسي الألومنيوم وأسيتات ثنائي هيدروكسي الألومنيوم :



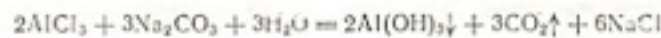
ولندرس من أجل هذه الحالة حموضة الكاثيون وحموضة الأنيون كلا على حدة . فهاتان العمليتان تمثلان بالمعادلتين الأيونيتين الجزئيتين التاليتين :



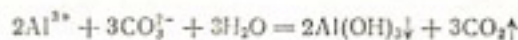
وهكذا تتكون الأيونات H^+ أثناء حموضة الكاثيون بينما تتكون الأيونات OH^- أثناء حموضة الأنيون . وهذه الأيونات لا تستطيع التواجد بتراكيز كبيرة إذ تتحد مع بعضها مكونة جزيئات من الماء . وهذا ما يؤدي إلى انزياح كلا التوازنين نحو اليمين . وبتعبير آخر ، فإن حموضة الكاثيون وحموضة الأنيون تعززان بعضهما بعضا .

يتعلق تفاعل محاليل الأملاح المتكونة من حمض وقاعدة ضعيفة بالنسبة بين ثابتي تفكك الحمض والقاعدة المكونين لهذا الملح . فإذا كان ثابت تفكك الحمض أكبر من ثابت تفكك القاعدة كان تفاعل المحلول حمضيا ضعيفا . ويكون هذا التفاعل قلويا ضعيفا في الحالة المعاكسة .

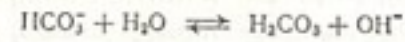
وعندما يكون الحمض والقاعدة المكونان للملح إلكتروليتين ضعيفين وضعيفي الذوبان أيضا أو غير ثابتين ويتفككان مكونين نواتج طيارة ، فإن حموضة الملح تجري غالبا في هذه الحالة بصورة غير عكوسة أي يرافقها تفكك كامل للملح . وهكذا ، عندما يتفاعل في المحلول ملح للألومنيوم ، كالملاح $AlCl_3$ مثلا ، مع كربونات الصوديوم يتكون راسب من هيدروكسيد الألومنيوم وينطلق ثاني أكسيد الكربون :



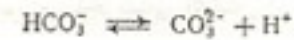
أو



تخضع الأملاح الحمضية للأحماض الضعيفة لعملية الحلمأة أيضا . ولكن يحدث هنا إلى جانب الحلمأة تفكك أنيون الملح الحمضي . وهكذا يحدث في محلول هيدروكربونات الصوديوم عمليتان في آن واحد هما : حلمأة الأيون HCO_3^- التي تؤدي إلى تراكم الأيونات OH^-

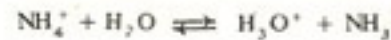


وتفكك الأيون HCO_3^- حيث تتكون الأيونات H^+ من جراء ذلك :



إذن ، فتفاعل محلول الملح الحمضي يمكن أن يكون قلويا (عندما تتفوق حلمأة الأيون على عملية تفككه) أو حمضيا (في الحالة المعاكسة) . وهذا ما تحدده النسبة بين ثابت حلمأة الملح والثابت الموافق لتفكك الحمض . ففي المثال المذكور أعلاه يكون ثابت حلمأة الأنيون أعلى من الثابت الموافق لتفكك الحمض . ولهذا يتمتع المحلول بتفاعل قلوئي ضعيف . وفي الحالة المقابلة يكون تفاعل المحلول حمضيا .

وأخيرا ، تعتبر النظرية البروتونية للأحماض والقواعد عملية الحلمأة كحالة خاصة للتوازن الحمضي القاعدي : فالبروتون ينتقل من جزيء الماء إلى الأيون المعنى أو العكس . فمثلا يمكن تمثيل حلمأة أيون الأمونيوم بالمعادلة التالية :



الباب التاسع

تفاعلات الأكسدة والاختزال .

مبادئ الكيمياء الكهربائية

٩٣ - أكسدة العناصر . عندما يوجد العنصر في حالة حرة أي عندما يكون مادة بسيطة ، تكون حركة الإلكترونات حول جميع ذرات هذه المادة متساوية . وهذا القول ينطبق على جميع المواد البسيطة بغض النظر عن بنيتها . فمثلا ، تتحرك الإلكترونات في جزيء الهيدروجين حول ذرتي هذا الجزيء بصورة متساوية : وعليه يكون الجزيء H_2 لاقطبيا . وفي حالة البلورات ذات الرابطة الإسهامية تكون الروابط الكيميائية بين الذرات متماثلة (متناظرة) بالنسبة إلى الذرات المرتبطة . وفي الفلزات يكون توزيع الإلكترونات المرتبطة والحررة متساويا أيضا .

ويختلف الأمر في المواد المعقدة . فالروابط الكيميائية بين ذرات العناصر المختلفة غير متماثلة . وبوجه عام ، تتكون في جزيئات المواد المعقدة روابط إسهامية قطبية . وفي المركبات الأيونية يكون عدم التساوي في توزيع الإلكترونات أعظما . فعند تشكل مادة ذات رابطة أيونية تنتقل الإلكترونات التكافئية بأكملها تقريبا من ذرة عنصر إلى ذرة عنصر آخر .

ولقد أطلق اسم الأكسدة على عدم التساوي في توزيع الإلكترونات بين ذرات المركبات . وهنا يظهر العنصر الذي تتراوح إلكتروناته نحو ذرات عنصر آخر (تتراوح هذه الإلكترونات كلها في حالة الرابطة الأيونية أو جزئيا في حالة الرابطة القطبية) أكسدة موجبة . أما العنصر الذي تتراوح إلكتروناته نحو ذراته الكثرونات ذرة عنصر آخر ، فيظهر أكسدة سالبة .

وتعرف درجة أكسدة العنصر بأنها عدد الإلكترونات المنفصلة من ذرة عنصر ما (أثناء الأكسدة الموجبة) أو المتراحة إلى ذرة عنصر آخر (أثناء الأكسدة السالبة) تساوي درجة أكسدة العنصر في المواد البسيطة الصفر دوماً وهناك عناصر تتمتع في مركباتها بدرجة أكسدة واحدة، بيد أن درجة أكسدة معظم العناصر تختلف باختلاف مركباتها

تكون درجة الأكسدة ثابتة عند الفلزات القلوية (+1) والفلزات الأرضية القلوية (+2) والفلور (-1). ويتصف الهيدروجين بدرجة أكسدة تساوي +1 في معظم مركباته باستثناء هيدريدات الفلزات وبعض المركبات الأخرى حيث تساوي درجة أكسدة الهيدروجين -1. وتساوي درجة أكسدة الأكسجين -2 في معظم مركباته باستثناء مركبات فوق الأكاسيد (حيث تساوي درجة أكسدة الأكسجين -1) وفلوريد الأكسجين OF₂ حيث تساوي درجة أكسدة الأكسجين +2. ومن السهل حساب درجة أكسدة عنصر مائي مركب من مركباته المتعددة إذا علمنا صيغة هذا المركب وأخذنا بعين الاعتبار أن مجموع درجات أكسدة جميع الذرات في الجزيء يساوي الصفر. فلنحسب، كمثال على ذلك، درجة أكسدة الكربون في المركبات CO و CO₂ و CH₄ و C₂H₆ و C₂H₅OH. ولنرمز إلى هذه الدرجة بـ x فإذا تذكرنا أن درجة أكسدة الهيدروجين تساوي +1 ودرجة أكسدة الأكسجين تساوي -2. حصلنا على ما يلي:

CO	$x + (-2) = 0$	$x = +2$
CO ₂	$x + 2(-2) = 0$	$x = +4$
CH ₄	$x + 4(+1) = 0$	$x = -4$
C ₂ H ₆	$2x + 6(+1) = 0$	$x = -3$
C ₂ H ₅ OH	$2x + 6(+1) + (-2) = 0$	$x = -2$

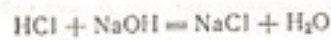
ولتعيين درجة أكسدة العناصر في مركباتها، يمكن الاستعانة بجدول السالبة الكهربائية للكهربائية للعناصر (جدول ٦). وهنا يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أنه عندما تشكل الرابطة الكيميائية تتراح الإلكترونات نحو ذرة العنصر ذي السالبة الكهربائية الأكبر. فمثلاً تساوي السالبة الكهربائية النسبية للفسفور واليود على التوالي ٢,٢ و ٢,٦. ولهذا تكون الإلكترونات المشتركة في المركب PI_٥ متراحة نحو ذرات اليود وتساوي درجة أكسدة كل

* نسي هذه القيمة أحياناً بعدد الأكسدة للعنصر

من الفوسفور واليود على التوالي +٣ و -١. ولكن نجد في نيتريد اليود PI_٣ أن درجة أكسدة كل من النيتروجين واليود تساوي -٣ و +١ على التوالي. وذلك لأن السالبة الكهربائية للنيتروجين (٣,٠٧) أعلى منها عند اليود.

٩٤ - تفاعلات الأكسدة والاختزال. يمكن تقسيم جميع التفاعلات الكيميائية إلى فئتين. ففي تفاعلات الفئة الأولى تبقى أكسدة جميع العناصر الداخلة في تركيب المواد المتفاعلة ثابتة بينما تتغير أكسدة عنصر أو عدة عناصر في تفاعلات الفئة الثانية.

وكمثال على تفاعلات الفئة الأولى، نورد تفاعل التعادل التالي:



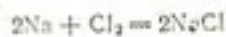
يعتبر تفاعل الفلز مع الحمض مثلاً على تفاعلات الفئة الثانية:



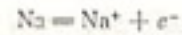
ففي تفاعل التعادل لا تتغير درجة أكسدة أي عنصر فيه بينما نلاحظ في المثال الثاني أن درجة أكسدة الزنك تتغير من الصفر إلى +٢ كما تتغير درجة أكسدة الهيدروجين من +١ إلى الصفر.

تسمى التفاعلات التي تتغير فيها درجة أكسدة العناصر بتفاعلات الأكسدة والاختزال.

تلعب تفاعلات الأكسدة والاختزال دوراً هاماً في الجمل البيولوجية. فالنخيلق الضوئي وعمليات التنفس والهضم كلها سلسلة من تفاعلات الأكسدة والاختزال ولتفاعلات الأكسدة والاختزال أهمية كبرى في الصناعة. فصناعة التعدين كلها تقوم على عمليات الأكسدة والاختزال التي تنفصل خلالها الفلزات من مركباتها الطبيعية وأبسط مثال على تفاعلات الأكسدة والاختزال هو تفاعل تشكل مركب أيوني من مواد بسيطة كتفاعل الصوديوم مع الكلور:

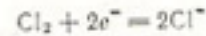


فهذا التفاعل، كأى تفاعل لامتناس. يجري على عدة مراحل. ففي مرحلة منها تتحول ذرات الصوديوم إلى أيونات موجبة الشحنة. وتتغير درجة أكسدة الصوديوم من صفر إلى +١:



وتسمى هذه العملية (أى عملية منح الإلكترونات التي ترافقها زيادة في درجة أكسدة العنصر) بالأكسدة .

تستقبل ذرات الكلور الالكترونات القادمة من الصوديوم فتتحول هذه الذرات عندئذ إلى أيونات سالبة الشحنة وتتغير درجة أكسدة الكلور من صفر إلى -١ :



وتسمى عملية ضم الالكترونات التي يرافقها انخفاض في درجة أكسدة العنصر بالاختزال .

إذن ففي التفاعل المذكور أعلاه يتأكسد الصوديوم ويختزل الكلور

تسمى المادة التي يدخل في تركيبها عنصر مؤكسد باختزل (مادة مختزلة reducer) بينما تسمى المادة التي نحوى عنصرا مختزلا بالمؤكسد (مادة مؤكسدة oxidizer) وهكذا يكون الصوديوم في المثال المذكور أعلاه مختزلا ويكون الكلور مؤكسدا .

يظهر من معادلتى عمليتى الاختزال والأكسدة أن جزيئا واحدا من الكلور يضم عند اختزاله إلكترونين بينما تعطى أكسدة ذرة واحدة من الصوديوم الكترونا واحدا . ولا يتغير العدد الكلى للإلكترونات في الجملة أثناء التفاعلات الكيميائية : فعدد الالكترونات التي تمنحها جزيئات (ذرات أو أيونات) المختزل يساوى عدد الالكترونات التي تضمها جزيئات (ذرات أو أيونات) المؤكسد . ولهذا يستطيع جزيء واحد من الكلور أكسدة ذرتين من الصوديوم .

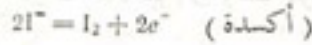
٩٥ - كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال . استعرضنا في البند ٩٤ أبسط مثال على تفاعلات الأكسدة والاختزال وهو تشكل مركب من مادتين بسيطتين . إلا أن معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال تكون عادة أعقد من ذلك كما يكون من الصعب جدا في أغلب الأحيان اختيار وترتيب الأمثال العددية فيها . وسنورد أدناه بعض الأمثلة على ذلك .

مثال ١ : التفاعل بين يوديد الهيدروجين وحمض الكبريتيك المركز . يجرى هذا التفاعل حسب المعادلة التالية :



إذا حسبنا درجة أكسدة كل عنصر في المواد الأصلية والناجمة ، رأينا أن هذه الدرجة تتغير عند اليود والكبريت . فهي تساوى في HI بالنسبة إلى اليود -١ وتساوى الصفر في اليود الحر . أما درجة أكسدة الكبريت . فتتغير من +٦ (في H_2SO_4) إلى -٢ (في H_2S) . إذن تزداد درجة أكسدة اليود وتنخفض درجة أكسدة الكبريت . وهذا يعنى أن اليود يتأكسد بينما يختزل الكبريت .

إن معادلة عملية أكسدة اليود بسيطة الشكل :



أما معادلة اختزال الكبريت ، فأكثر تعقيدا نظرا لأن المادتين الأصلية (H_2SO_4 أو SO_4^{2-}) والناجمة (H_2S) تحويان إلى جانب الكلور عناصر أخرى فعند كتابة هذه المعادلة يجب الانطلاق من أن التفاعل يجرى في وسط حمضى مائى ، كما يتحول الأيون SO_4^{2-} إلى الجزيء H_2S :



تتحرر في هذه العملية أربع ذرات من الأكسجين ترتبط فيما بعد في أربعة جزيئات من الماء . ويتطلب ذلك ثمانية أيونات من الهيدروجين . وعلاوة على ذلك ، فإن تشكل الجزيء H_2S يحتاج إلى أيونين من الهيدروجين . إذن يجب أن تتفاعل مع الأيون SO_4^{2-} عشرة أيونات من الهيدروجين :

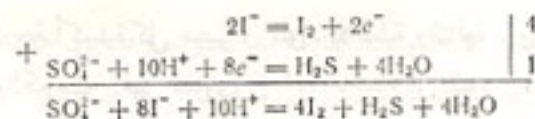


تساوى الشحنة الكلية للأيونات الموجودة في الطرف الأيسر من المعادلة ثمان شحنات موجبة بينما لا توجد في الطرف الأيمن سوى دقاتق غير مشحونة . وبما أن الشحنة الكلية تبقى ثابتة أثناء العملية ، لذا تشترك في عملية الاختزال ثمانية الكترونات أيضا :

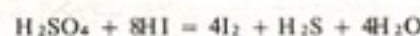


ففي هذا المثال ، تساوى النسبة بين عدد الالكترونات المشتركة في عملية الاختزال وعدد الالكترونات المنحرة أثناء الأكسدة ٤ : ١ . فللحصول على المعادلة الإجمالية

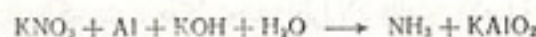
للتفاعل يجب عند جمع معادلتى الاختزال والأكسدة أخذ هذه النسبة بعين الاعتبار وهذا يعنى ضرب معادلة الاختزال بالعدد ٤ . ولقد جرت العادلة هنا أن نكتب حدود الضرب على يمين الخط العامدى :



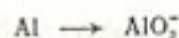
ويمكن كتابة معادلة التفاعل الناتجة بشكل جزئى على النحو التالى :



مثال ٢ : تفاعل الألومنيوم مع نترات البوتاسيوم فى وسط قلوئى : يجرى هذا التفاعل حسب المعادلة التالية :



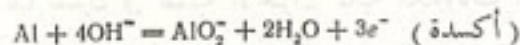
تتغير درجة الأكسدة هنا عند النتروجين والألومنيوم . ففلز الألومنيوم (تساوى درجة أكسدته الصفر) يتحول إلى الأيون AlO_2^- الذى تساوى فيه درجة أكسدة الألومنيوم $+3$. ولكتابة معادلة الأكسدة نبدأ من المعادلة التالية



وفى وسط قلوئى . تعتبر الأيونات OH^- المصدر الذى يقدم الأكسجين اللازم لسير هذه العملية . فارتباط ذرة واحدة من الألومنيوم فى الأيون AlO_2^- يحتاج إلى أربعة أيونات من الهيدروكسيل :



توجد أربع شحنات سالبة فى الطرف الأيسر من هذه المعادلة وشحنة واحدة سالبة فى الطرف الأيمن . وهذا يعنى أنه تتحرر ثلاثة إلكترونات فى هذه العملية :



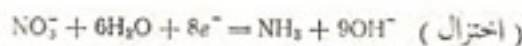
وللحصول على معادلة الاختزال نبدأ من المعادلة :



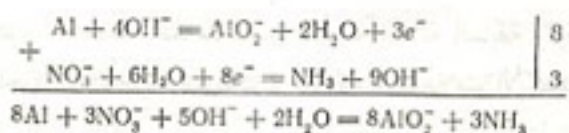
تفقد ذرات النتروجين فى هذه العملية ذرات الأكسجين وترتبط مع ذرات الهيدروجين . فلكى يتم ذلك فى وسط قلوئى لا بد من اشتراك جزيئات الماء . وهكذا يحتاج ربط ثلاث ذرات من الأكسجين إلى ثلاثة جزيئات من الماء . كما تلزم ثلاثة جزيئات أخرى منه لتشكيل الجزيء NH_3 :



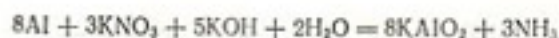
توجد فى الطرف الأيمن من المعادلة تسع شحنات سالبة بينما هناك شحنة سالبة واحدة فى الطرف الأيسر . وهذا يعنى أنه نشترك فى العملية ثمانية إلكترونات :



تساوى النسبة بين عدد الإلكترونات المتحررة فى عملية الأكسدة وعدد الإلكترونات المكتسبة أثناء الاختزال ٣ : ٨ . إذن فللحصول على المعادلة الإجمالية للتفاعل يجب جمع معادلتى الأكسدة والاختزال بعد ضرب الأولى منها بالعدد ٨ والثانية بالعدد ٣



وأخيرا نكتب هذه المعادلة بالشكل الجزئى :

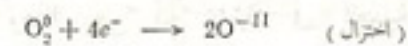
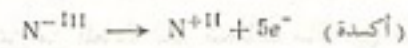


مثال ٣ : الأكسدة الحفزية للنشادر : يستخدم هذا التفاعل فى صناعة حمض النتريك (راجع البند ١٤٣) . ويجرى حوالى الدرجة 750° مئوية حسب المعادلة التالية :



إن تكاتف بخار الماء غير ممكن عند الدرجة 750° مئوية . وعليه لن نكتب معادلتى الأكسدة والاختزال كما هو متبع بالنسبة إلى التفاعلات التى تجرى فى وسط مائى ، أى باشتراك جزيئات الماء وأيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيل ، ولكن سنحسب فقط عدد الإلكترونات المشتركة فى الأكسدة والاختزال . سنأخذ بعين الاعتبار أن ازدياد درجة أكسدة العنصر يساوى عدد الإلكترونات الممنوحة بينما يساوى انخفاض هذه الدرجة عدد الإلكترونات المكتسبة .

وبناء على معادلة التفاعل ، تتغير درجة الأكسدة عند النروجين والأكسجين فهي تزداد عند النروجين من -3 إلى +2 وتنخفض عند الأكسجين من الصفر إلى -2 . ولتكتب هذه التغيرات على شكل معادلات يشار فيها إلى درجة أكسدة العناصر بأرقام رومانية (لتمييزها عن شحنة الأيون) توضع فوق رمز كل عنصر :



تساوى النسبة بين عدد الإلكترونات المكتسبة أثناء الاختزال وعدد الإلكترونات الممنوحة أثناء الأكسدة ٤ : ٥ . إذن نستطيع خمسة جزيئات من الأكسجين أكسدة أربعة جزيئات من النشادر :



ولقد تمت كتابة معادلات التفاعلات في الأمثلة الثلاثة السابقة وفوق ترتيب معين يمكن اتباعه في الحالات الأخرى لدى كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال . وهذا الترتيب كما يلي :

- ١ - كتابة معادلة التفاعل ببيان صيغ المواد الأصلية والناجئة .
- ٢ - تعيين درجة أكسدة العناصر في المواد الواقعة على طرفي المعادلة ، مع الإشارة إلى العناصر التي تتغير درجة أكسدتها .
- ٣ - كتابة معادلات عمليتي الأكسدة والاختزال ، ثم إيجاد النسبة بين عدد الإلكترونات المكتسبة أثناء الاختزال وعدد الإلكترونات الممنوحة أثناء الأكسدة .
- ٤ - جمع معادلات الأكسدة والاختزال مع الأخذ بعين الاعتبار النسبة بين عدد الإلكترونات (الفقرة ٣) .

٩٦ - أهم المؤكسدات واختزلات . أى المواد تظهر خواص المؤكسدات وأياها تظهر خواص اختزلات ؟ لقد ذكرنا آنفاً أن المؤكسد يحتوى في تركيبه على عنصر يخفض درجة أكسدته ، بينما يحوى المختزل عنصرا تزداد درجة أكسدته أثناء التفاعل . إذن ، فالمؤكسدات هى ، قبل كل شيء ، مركبات يتمتع فيها العنصر المعنى بدرجة أكسدة

عظمى . أما المختزلات ، فهي مركبات يتمتع فيها العنصر المعنى بدرجة أكسدة دنيا .

تظهر الفلزات في مركباتها أكسدة موجبة فقط . وتساوى درجة أكسدتها الدنيا الصفر . ويتعبّر آخر ، فإن الفلزات تتمتع بدرجة أكسدة دنيا وهى في الحالة الحرة فقط . وبالفعل ، تظهر جميع الفلزات الحرة خواص مختزلة فقط بنسب مختلفة . ويستخدم كل من الألومنيوم والمنغنسيوم والصوديوم والبوتاسيوم والزنك وبعض الفلزات الأخرى ، كمختزلات في المجال العملى . وعندما يتمتع الفلز بعدة درجات أكسدة ، فإن المركبات التي يظهر فيها هذا الفلز درجة أكسدة دنيا تعتبر عادة مختزلات . مثال ذلك مركبات الحديدوز والقصديروز والكروموز والنحاسوز ويمكن أن تقوم بدور المؤكسدات مركبات الفلزات التي تكون فيها درجة أكسدة الفلز عالية وبالتحديد مساوية لرقم فصيلة الفلز أو قريبة منه . وتستخدم عمليا بوجه خاص المركبات التالية : محلول أكسيد الفضة في النشادر ومحلول كبريتات النحاسيك في النشادر وكلوريد الزئبقيك وثانى أكسيد الرصاص وكلوريد الحديديك وكرومات وثانى كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ و K_2CrO_4) وبرمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 وثانى أكسيد المنجنيز .

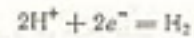
تظهر اللافلزات أكسدة موجبة وسالبة على حد سواء . وطبيعى أن المركبات التي تحوى لافلزات بدرجة أكسدة موجبة عليا يمكن أن تلعب دور المؤكسدات . أما المركبات التي يظهر فيها اللافلز أكسدة سالبة ، فتلعب دور المختزلات .

وأهم المختزلات الهيدروجين والكربون وأكسيد الكربون .

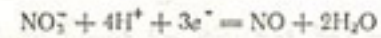
تنتمى إلى المؤكسدات القوية لافلزات الجزء العلوى من الفصيلتين السادسة والسابعة في الجدول الدورى . وتعزى الخواص المؤكسدة القوية عند هذه المواد إلى السالبية الكهربائية الكبيرة لذراتها . وتظهر الخواص المؤكسدة أشد ما يمكن عند الفلور ، ولكن غالبا ما يستخدم الأكسجين والكلور والبروم كمؤكسدات في المجال العملى .

وتنتمى الأحماض إلى المركبات التي تستخدم كمؤكسدات . وأكثر الأحماض أهمية من الناحية العملية حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتيك وحمض النتريك . وهنا يعتبر الهيدروجين العنصر المؤكسد في حمض الهيدروكلوريك والنروجين العنصر المؤكسد في حمض النتريك والهيدروجين في حمض الكبريتيك المنخفض والكبريت في حمض الكبريتيك المركز . ولهذا تكتب معادلة عملية اختزال كل من حمض الهيدروكلوريك

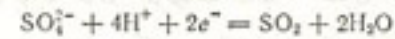
وحمض الكبريتيك المخفف على النحو التالي :



يمكن أن يختزل حمض النتريك حتى درجات أكسدة مختلفة للنتروجين (راجع البند ١٤٢) وذلك تبعاً لتركيزه ودرجة الحرارة وطبيعة المختزل . ويعتبر أكسيد النتروجين (NO) أحد النواتج الطبيعية لعملية الاختزال هذه :



وعند اختزال حمض الكبريتيك المركز تتكون نواتج مختلفة أيضاً (راجع البند ١٣٠) منها ثاني أكسيد الكبريت :



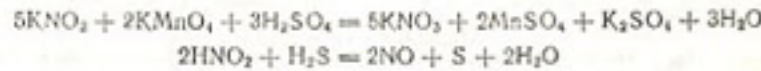
ومن بين مركبات اللافلزات الأخرى المستخدمة كمؤكسدات نخص بالذكر فوق أكسيد الهيدروجين وأملاح الأحماض التي يظهر فيها العنصر المكون للحمض درجة أكسدة عالية كالكلورات ($KClO_3$) وفوق الكلورات ($KClO_4$) مثلاً .

٩٧ - ازدواجية الأكسدة والاختزال . الأكسدة والاختزال داخل الجزئيات . تستطيع المركبات التي يتمتع فيها العنصر المعنى بدرجة أكسدة عليا الاشتراك في تفاعلات الأكسدة والاختزال كمؤكسدات فقط . ففي الحالة فقط تنخفض درجة أكسدة العنصر . أما المركبات ذات درجة الأكسدة الدنيا ، فيمكن أن تكون مختزلات فقط . وهنا ترتفع درجة أكسدة العنصر . وعندما يتمتع العنصر بدرجة أكسدة وسطية ، فإن ذراته تستطيع تبعاً للشروط القائمة كسب أو منح الإلكترونات . ففي الحالة الأولى تنخفض درجة أكسدة العنصر بينما تزداد في الحالة الثانية . ولهذا تتمتع المركبات التي تحتوي على عناصر ذات درجة أكسدة وسطية بازدياد أكسدة واختزال أي أنها تستطيع الاشتراك في التفاعلات كمؤكسدات ومختزلات على حد سواء .

وهكذا نرى أن النتروجين يشكل مركبات تتغير درجة أكسدته فيها من -٣ (النشادر وأملاح الأمونيوم) إلى +٥ (حمض النتريك وأملاحه) فالنتروجين الداخلى في تركيب النشادر يمكن أن يشترك في التفاعل كمختزل فقط . أما النتروجين الداخلى في حمض النتريك ، فلا يشترك إلا كمؤكسد فقط . ويشترك حمض النتروز HNO_2 . وكذلك

أملاحه ، حيث تساوى درجة أكسدة النتروجين +٣ ، في تفاعلات مع المؤكسدات القوية والمختزلات القوية على حد سواء . ففي الحالة الأولى يتأكسد هذا الحمض متحولاً إلى حمض النتريك بينما يختزل عادة في الحالة الثانية متحولاً إلى أكسيد النتروجين . NO

وكمثال على ازدواجية الأكسدة والاختزال عند حمض النتروز نورد فيما يلى التفاعلين التاليين :

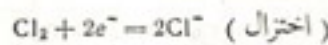
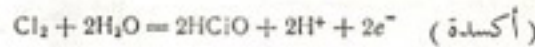


وبالإضافة إلى حمض النتروز ، يتمتع كل من الكبريت واليود وفوق أكسيد الهيدروجين وعدد من المواد الأخرى بازدياد أكسدة واختزال .

إن المواد الحاوية على عنصر ذى درجة أكسدة وسطية تتمتع في عدد من الحالات بخاصة مميزة أخرى أيضاً . وتتخلص هذه الخاصة في أن هذه المواد تتعرض في شروط معينة لعملية يتأكسد أثناءها قسم من العنصر ويختزل القسم الآخر . وتسمى هذه العملية بالأكسدة الذاتية بالاختزال الذاتى . فمثلاً عندما يتفاعل الكلور مع الماء يتكون خليط من حمضى الهيدروكلوريك ونحمت الكلوروز ($HClO$) :



وهنا يتعرض الكلور وحده لعملية الأكسدة والاختزال :



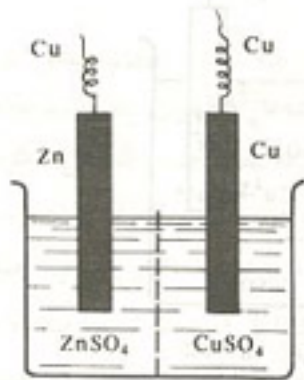
ويطلق على عملية الأكسدة الذاتية والاختزال الذاتى اسم آخر هو عملية عدم التناسب .

تتعرض بعض المواد المعقدة في شروط معينة (أثناء التسخين عادة) لعملية أكسدة واختزال داخل الجزئى . ففي هذه العملية يقوم أحد الجزئين المكونين للمادة بدور المؤكسد بينما يلعب الجزء الآخر دور المختزل . وتعتبر معظم عمليات التفكك الحرارى أمثلة على الأكسدة والاختزال داخل الجزئى .

طاقته تتحول إلى طاقة كهربائية يمكن الاستفادة منها بربط جهاز في السلسلة الخارجية يستهلك طاقة كهربائية (كجهاز تسخين كهربائي أو مصباح كهربائي أو ما شابه ذلك .
تسمى الأجهزة التي تستخدم لتحويل طاقة التفاعل الكيميائي إلى طاقة كهربائية مباشرة بالخلايا الجلفانية ، كما تسمى بالمصادر الكيميائية للطاقة الكهربائية أو المصادر الكيميائية للتيار .

اتفق في الصناعة على إطلاق تسمية الخلايا الجلفانية على المصادر الكيميائية للطاقة الكهربائية التي تجري فيها تفاعلات لاعكوسة . وهذه المصادر لا يمكن شحنها من فترة إلى الأخرى : فهي مخصصة للاستعمال مرة واحدة . أما المصادر الكيميائية للطاقة الكهربائية التي تجري فيها تفاعلات عكوسة فتسمى بالمرکبات (accumulators) . فهذه الأخيرة يمكن شحنها من فترة إلى أخرى واستخدامها عدة مرات .

يقوم عمل أية خلية جلفانية على حدوث تفاعل أكسدة واختزال فيها . وفي أبسط الحالات تتألف الخلية الجلفانية من صفيحتين أو سلكين مصنوعين من فلزين مختلفين ومغمورين في محلول الإلكتروليت . فهذه الطريقة بتأمين فصل تفاعل الأكسدة والاختزال إذ تجري الأكسدة على أحد الفلزين بينما يجري الاختزال على الفلز الآخر . وهكذا تنتقل الإلكترونات من المختزل إلى المؤكسد عن طريق سلسلة خارجية .



ولندرس كمثال على ذلك خلية جلفانية من النحاس والزنك تعمل على حساب طاقة التفاعل المذكور أعلاه بين الزنك وكبريتات النحاس (الشكل ٨٢) . تتألف هذه الخلية (خلية باكوني ودانييل) من صفيحة نحاسية مغمورة في محلول كبريتات النحاس (الإلكتروليت النحاس) وصفيحة من الزنك مغمورة في محلول كبريتات الزنك (الإلكتروليت الزنكي) ويكون هذان المحلولان يجوار بعضهما ولكنها مفصولان بحاجز من مادة مسامية وذلك للحيلولة دون اختلاطها .

الشكل ٨٢ . خلية جلفانية من النحاس والزنك .

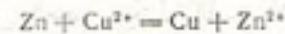
وهكذا نرى أثناء التفكك الحراري لبخار الماء
 $2H_2O = 2H_2 + O_2$
أن الأكسجين يتأكسد (تزداد درجة أكسدته من -٢ إلى الصفر) بينما يختزل الهيدروجين (تنخفض درجة أكسدته من +١ إلى الصفر) .

وكمثال آخر على ذلك نخص بالذكر تفاعل تفكك نترات الأمونيوم . إذ يستخدم هذا التفاعل في الأعمال الخبيرة من أجل الحصول على النتروجين النقي :

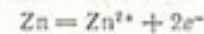


وهنا يتأكسد الأيون NH_4^+ بينما يختزل الأيون NO_2^- متحولاً إلى نتروجين حر .

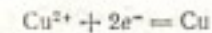
٩٨ - المصادر الكيميائية للطاقة الكهربائية . نعلم الآن أنه في أي تفاعل أكسدة واختزال يتم انتقال الإلكترونات من المختزل إلى المؤكسد . وهكذا يتم التفاعل التالي لدى غمس صفيحة من الزنك في محلول كبريتات النحاس :



فالمختزل هنا (وهو الزنك) يمتح الإلكترونات . ويعبر عن نصف التفاعل هذا بالمعادلة التالية :

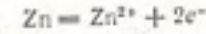


أما المؤكسد (وهو أيون النحاس) ، فيأخذ الإلكترونات . وتكون معادلة نصف التفاعل هذا على النحو التالي :

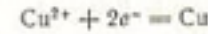


يجري نصف التفاعل في المثال المذكور أعلاه في منطقة تلامس الزنك مع المحلول ولهذا تنتقل الإلكترونات مباشرة من ذرات الزنك إلى أيونات النحاس . ولكن يمكن إجراء هذا التفاعل بحيث يكون نصف التفاعل الخاص بالأكسدة بعيداً عن نصف التفاعل الخاص بالاختزال ، وعندئذ لن تنتقل الإلكترونات من المختزل إلى المؤكسد مباشرة وإنما تنتقل عن طريق موصل للتيار الكهربائي أي بواسطة سلسلة خارجية . وهذا التيار الموجه من الإلكترونات ما هو إلا تيار كهربائي . وفي حال تحقيق تفاعل أكسدة واختزال كهذا فإن

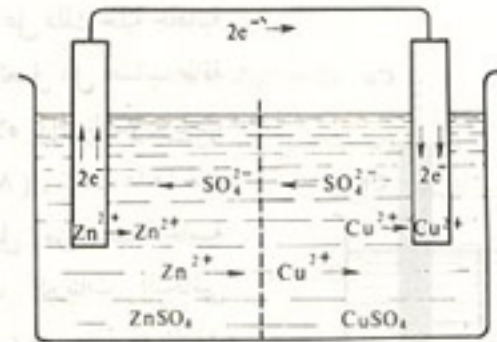
بتأكسد الزنك أثناء عمل الخلية ، أى عندما تقفل السلسلة : إذ تتحول ذراته الواقعة على سطح تلامسه مع المحلول إلى أيونات تتحلماً ثم تنتقل إلى المحلول . أما الألكتروليت المتحررة نتيجة لذلك ، فتوجه عن طريق السلسلة الخارجية نحو الألكتروليت النحاسي . ويمكن تمثيل محصلة هاتين الحادثتين بمعادلة نصف التفاعل أو بالمعادلة الكيميائية الكهربائية :



يتم اختزال أيونات النحاس على الألكتروليت النحاسي . إذ تتحد الألكتروليت القادمة إلى هنا من الألكتروليت الزنكي مع أيونات النحاس المتروعة الماء والمنفصلة من المحلول ، فتتكون عندئذ ذرات النحاس التي تنفصل على شكل فلز . وتأخذ المعادلة الكيميائية الكهربائية الموافقة لذلك الشكل التالي :



ويمكن بجمع هاتين المعادلتين الحصول على المعادلة الإجمالية للتفاعل الحادث في الخلية . وهكذا نرى أثناء عمل الخلية الجلفانية أن الألكتروليت تنتقل من المختزل إلى المؤكسد عن طريق السلسلة الخارجية كما تحدث عمليات كيميائية كهربائية على الألكتروليت وتلاحظ في المحلول حركة موجهة للأيونات .



الشكل ٨٣ . حركة الأيونات والألكتروليت أثناء عمل خلية جلفانية من النحاس والزنك .

تعزى الحركة الموجهة للأيونات في المحلول إلى حدوث عمليات كيميائية كهربائية على الألكتروليتات . وكما ذكرنا آنفاً فإن الكاثيونات تنتقل عند الألكتروليت الزنكي إلى المحلول مكونة فية شحنة موجبة فائضة بينما يحدث العكس عند الألكتروليت النحاسي حيث يعانى

المحلول طيلة الوقت من نقص في الكاثيونات ولهذا يشحن المحلول هنا بشحنة سالبة . وينشأ من جراء ذلك مجال كهربائي تتحرك فيه الكاثيونات الموجودة في المحلول (Cu^{2+} و Zn^{2+}) من الألكتروليت الزنكي إلى الألكتروليت النحاسي بينما تتحرك الأنيونات SO_4^{2-} في الاتجاه المعاكس . وبالنتيجة يبقى السائل عند الألكتروليتين متعادلاً كهربائياً . هذا ويمثل الشكل ٨٣ حركة الألكتروليت والأيونات أثناء عمل خلية جلفانية من الزنك والنحاس .

يسمى الألكتروليت الذي تحدث الأكسدة عليه بالأنود ، ويسمى الألكتروليت الذي يحدث الاختزال عليه بالكاثود . ففي خلية من الزنك والنحاس يقوم الألكتروليت الزنكي بدور الأنود بينما يلعب الألكتروليت النحاسي دور الكاثود .

يعتبر تفاعل الأكسدة والاختزال الذي يجرى في الخلية الجلفانية عملية معقدة . فهو يتضمن المراحل الكيميائية الكهربائية (تحولات الذرات أو الأيونات أو الجزيئات على الألكتروليتات) وحمل الألكتروليتات وحمل الأيونات وجميع هذه المراحل مرتبطة ببعضها وتجرى بسرعة متساوية . فعدد الألكتروليتات التي يمنحها الزنك في وحدة الزمن يساوى عدد الألكتروليتات التي تكتسبها أيونات النحاس خلال الزمن نفسه . ولهذا تتناسب سرعة التفاعل في الخلية الجلفانية مع كمية الكهرباء المنتقلة في السلسلة في وحدة الزمن أى تتناسب مع شدة التيار في السلسلة .

يمكن أن يقوم التيار الكهربائي المار في السلسلة الخارجية للخلية الجلفانية بشغل مفيد . ولكن الشغل الذي يمكن تنفيذه على حساب طاقة التفاعل الكيميائي يتعلق بسرعة هذا التفاعل ؟ فهو يكون أعظمية عندما يجرى التفاعل بسرعة بطيئة جداً (التفاعل عكوس) (راجع البند ٦٧) . إذن ، فالشغل الذي يمكن إنجازه على حساب التفاعل الذي يحدث في خلية جلفانية يتعلق بقيمة التيار المأخوذ من الخلية . فإذا خفضنا التيار حتى قيمة صغيرة جداً وذلك بزيادة مقاومة السلسلة الخارجية فإن سرعة التفاعل في الخلية تصبح صغيرة جداً أيضاً كما يصبح الشغل عندئذ أعظمية . وبالعكس تصبح الحرارة المنطلقة في السلسلة الداخلية من الخلية أصغر ما يمكن .

يعبر عن شغل التيار الكهربائي بحاصل ضرب كمية الكهرباء المارة خلال السلسلة في الجهد . ففي خلية من النحاس والزنك تمر في السلسلة كمية من الكهرباء تساوى فارادى

واحد (الفارادى الواحد يساوى ٩٦٤٨٥ كولونا^٥) وذلك عند أكسدة مكافئ واحد من الزنك واختزال مكافئ واحد من أيونات النحاس في الوقت نفسه. وعليه يكون الشغل المقيد A' الذى ينجزه التيار مساويا :

$$A' = FV$$

حيث V الجهد القائم بين قطبي الخلية .

ولكن ، بما أن هذا الشغل يتعلق بشدة التيار ، لذا فإن الجهد القائم بين قطبي الخلية يتعلق هو الآخر بشدة التيار (F مقدار ثابت) . ويكون الجهد أعظما عندما يجرى التفاعل فى الخلية بصورة عكوسة . فى هذه الحالة تسمى القيمة الأعظمى لجهد الخلية الجلفانية بالقوى الدافعة الكهربائية (ق . د . ك) للخلية المعينة

ومن أجل هذه الحالة الحدية يعبر عن الشغل المقيد الذى ينجزه التيار الكهربائى فى خلية من النحاس والزنك عندما يتفاعل مكافئ واحد من الزنك مع مكافئ واحد من أيونات النحاس بالمعادلة :

$$A'_{\max} = FV_{\max} = FE$$

حيث $E = V_{\max}$ وهى القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

ومن الواضح أنه عند تفاعل مول واحد من ذرات الزنك مع مول واحد من أيونات النحاس تأخذ المعادلة الشكل التالى:

$$A_{\max} = 2A'_{\max} = 2FE$$

وفى الحالة العامة ، عندما يذوب (أو يفضل) مول واحد من مادة تحمل أيوناتها شحنة مساوية يكون الشغل المقيد الأعظمى مرتبطا بالقوة الدافعة الكهربائية بالمعادلة :

$$A_{\max} = zFE$$

يساوى الشغل المقيد الأعظمى للتفاعل عند درجة حرارة وضغط ثابتين تغير طاقة جيبس ΔG مأخوذا بإشارة معاكسة (راجع البند ٦٧) . ومنه :

$$\Delta G = -zFE$$

نعتمد فى الحسابات القيمة التقريبية للفارادى وهى ٩٦٥٠٠ كولون/مول .

عندما تساوى تراكيز (أو بتغيير أدق فاعليات) المواد المشتركة فى التفاعل الواحد ، أى عندما تتوفر الشروط القياسية . تسمى القوة الدافعة الكهربائية للخلية بالقوة الدافعة الكهربائية القياسية ويرمز لها بـ E° . وعندئذ تأخذ المعادلة الأخيرة الشكل التالى :

$$\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ}$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن التغير القياسى لطاقة جيبس التفاعل مرتبط بثابت توازن هذا التفاعل (راجع البند ٦٨) بالعلاقة $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ حصلنا على معادلة تربط القوة الدافعة الكهربائية القياسية بثابت توازن التفاعل الجارى فى الخلية الجلفانية :

$$RT \ln K = zFE^{\circ}$$

يمكن إجراء قياسات للقوى الدافعة الكهربائية بدقة عالية . وتشكل هذه القياسات طريقة من أدق الطرائق المتبعة فى تعيين طاقة جيبس القياسية ، وبالتالى ثابت توازن تفاعل الأكسدة والاختزال فى المحاليل .

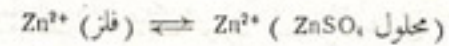
يجرى تفاعل الأكسدة والاختزال فى الخلية الجلفانية بالرغم من أن المؤكسد والمختزل لايتلامسان مباشرة . ولفهم كيفية حدوث ذلك وكيف تنشأ القوة الدافعة الكهربائية عندما تكون عمليتا الأكسدة والاختزال منفصلتين فراغيا سندرس بالتفصيل الظواهر التى تحدث على الحدود الفاصلة بين الأطوار فى الخلية الجلفانية .

تدل التجارب التى تستخدم فيها الدلائل المشعة أنه عندما يوضع الفلز (M) فى تلامس مع محلول ملحه فإن أيونات الفلز (M^{z+}) تنتقل من الطور الفلزى إلى المحلول ومن المحلول إلى الفلز . وبما أن الحالة الطاقية للأيونات ليست واحدة فى هذين الطورين ، لذا يتم فى اللحظة الأولى وبعد حدوث التلامس انتقال أيونات الفلز من الفلز إلى المحلول ثم تنتقل فى الاتجاه العاكس بسرعة مختلفة . وعندما يتغلب انتقال الأيونات من الطور الفلزى إلى المحلول على الانتقال العكسى يكتب المحلول عندئذ شحنة موجبة ويشحن الإلكترونات المحلول بشحنة سالبة . كلما ازدادت هذه الشحنات تعذر انتقال الكاثيونات إلى المحلول المشحون بشحنة مماثلة لها . وعليه تتضاءل سرعة هذه العملية بينما تزداد سرعة انتقال الكاثيونات من المحلول إلى الإلكترونات المشحون بشحنة سالبة . وبالتيجة تساوى سرعتنا هاتين العمليتين ويتحقق بين الفلز والمحلول التوازن تئالى :

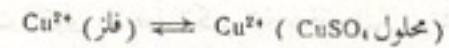


وعندئذ يصبح الإلكترود الفلزى مشحوناً بشحنة سالبة بينما يشحن المحلول بشحنة موجبة . وإذا تم تلامس بين الفلز والمحلول وكانت سرعة انتقال الكاثيونات من الفلز إلى المحلول أقل من سرعة انتقالها في الاتجاه العكسي ، فإنه يتحقق توازن بين الإلكترود والمحلول . ولكن الإلكترود في هذه الحالة يشحن بشحنة سالبة يشحن المحلول بشحنة موجبة .

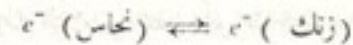
وفي خلية ياكوبي ودانييل يتحقق توازن بين إلكترود الزنك ومحلول كبريتات الزنك



وتوازن آخر بين الكترود النحاس ومحلول كبريتات النحاس :



ويوجد في هذه الخلية حدان فاصلان بين الأطوار : الأول بين محلولي كبريتات الزنك والنحاس والثاني يفصل بين النحاس والزنك (راجع الشكل ٨٢) . فالحد الفاصل بين المحلولين لا يؤثر تأثيراً ملموساً على قيمة القوة الدافعة الكهربائية ولا يؤثر على سير التفاعل أثناء عمل الخلية . أما فيما يتعلق بالحد الفاصل بين الفلزين ، فإن ما يمر خلاله هو الألكتروليتات* وليس الأيونات كما هو الأمر في حالة الحد الفاصل بين الفلز والمحلول . وهنا أيضاً تختلف السرعة البدائية لانتقال الألكتروليتات من فلز إلى آخر عن سرعة انتقالها في الاتجاه العكسي وذلك نظراً لعدم تساوى الحالة الطاقية للألكتروليتات في كل من النحاس والزنك . ومع ذلك ، يتحقق التوازن بسرعة في هذه الحالة أيضاً حيث يمتلك الفلزان عندئذ شحنتين متعاكستين بالإشارة



إذن تتحقق توازنات على الحدود الثلاثة الفاصلة بين الأطوار في خلية ياكوبي - دانييل ، كما تشحن الأطوار عندئذ . وبالنتيجة تختلف الحالة الطاقية للألكتروليتات على طرفي السلسلة : إذ تصبح طاقة جيبس الألكتروليتات على السلك النحاسي الذي يتصل بالإلكترود الزنكي أعلى بينما تكون هذه الطاقة أقل على السلك الذي يرتبط بالإلكترود

* يتم انتشار الذرات والأيونات من الفلز إلى الفلز الآخر بسرعة أبطأ بكثير منها في حالة الألكتروليتات ، وهو لا يؤثر عملياً على حدوث التوازن على الحد الفاصل بين الفلزين .

النحاسي . فهذا الفرق بين طاقتي جيبس للألكتروليتات على طرفي السلسلة هو الذي يحدد القوة الدافعة الكهربائية للمخلة المعينة .

وعند إغلاق السلسلة تنتقل الألكتروليتات من الإلكترود الزنكي إلى الإلكترود النحاسي . ولهذا تختل التوازنات القائمة على الحدود الفاصلة بين الأطوار ويحدث انتقال موجه لأيونات الزنك من الفلز إلى المحلول وانتقال موجه آخر لأيونات النحاس من المحلول إلى الفلز . أما الألكتروليتات ، فتنتقل من الزنك إلى النحاس : وهكذا يجرى تفاعل الأكسدة والاختزال .

إن أى تفاعل أكسدة واختزال يستطيع ، من حيث المبدأ ، إعطاء طاقة كهربائية إلا أن عدد التفاعلات المستخدمة عملياً كمصادر كيميائية للطاقة الكهربائية ليس كبيراً . ويعود ذلك إلى أنه ليس باستطاعة أى تفاعل أكسدة واختزال تأمين خلية جلفانية ذات خواص جيدة تكتيكياً (قوة دافعة كهربائية عالية وثابتة عملياً ، وإمكانية انتقاء تيارات كبيرة وعمل مستمر طويل وغير ذلك) . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن العديد من تفاعلات الأكسدة والاختزال يستهلك مواد غالية الثمن .

يستخدم في جميع الخلايا الجلفانية والمركبات الحديثة إلكتروليت واحد وليس إلكتروليتان كما هو الحال في خلية النحاس والزنك . وتكون مصادر التيار هذه أسهل استخداماً من الناحية العملية . فمثلاً يلعب محلول حمض الكبريتيك دور الإلكتروليت في المركبات الرصاصية (راجع البند ١٨٩) .

وفي الوقت الحاضر يصنع الأنود في جميع الخلايا الجلفانية تقريباً من الزنك ، أما المادة المستخدمة عادة ككاثود ، فهي أكاسيد الفلزات الأقل فاعلية .

تستخدم المصادر الكيميائية للطاقة الكهربائية في مختلف مجالات الصناعة . فهي تلعب دور منابع التغذية الكهربائية في أجهزة الاتصال (كالراديو الهاتف والبرق) وأجهزة القياسات الكهربائية كما تستخدم في وسائل النقل كالسيارات والطائرات والجرارات وغيرها وفي مصابيح الجيب للإنارة .

إن معظم المصادر الكيميائية للطاقة الكهربائية ظهرت في القرن التاسع عشر. ولقد استخدمت هذه المصادر، من مركبات «كلاسيكية» وخلايا جلفانية، بنجاح على مدى سنوات عديدة في مختلف فروع العلم والتكنيك. ولكن تبين في السنوات العشر الأخيرة أن هذه الخلايا الجلفانية والمركبات المستخدمة حتى ذلك التاريخ ليست قادرة على تلبية حاجات ومتطلبات الفروع الحديثة من الصناعة التي تتطور باستمرار. ومن أهم هذه المتطلبات نذكر بعض المواصفات مثل النسبة بين كمية الطاقة التي يمكن أن تعطيها الخلية وكتلة هذه الخلية (الطاقة النوعية أو السعة الطاقية) وكذلك النسبة بين قدرة (استطاعة) الخلية وكتلتها (القدرة النوعية).

ولقد كان علم الفضاء أول العلوم التي احتاجت إلى مصادر للتيار الكهربائي ذات طاقة وقدرة نوعية عالية، وتلت ذلك فروع العلم والصناعة على الأرض، إذ أصبحت هذه الفروع في الوقت الحاضر بحاجة ماسة إلى مجتمعات للطاقة الكهربائية فعالة جداً. فهذه المجتمعات ضرورية، مثلاً، في صناعة وسائط النقل التي تعمل على الطاقة الكهربائية، ذلك أن السيارات الكهربائية تبقى محتفظة بأفضل المزايا المتوفرة في السيارات العادية، بالإضافة إلى أنها لا تلوث الجو بالغازات العادمة.

وكان من نتائج الأبحاث التي أجريت في مراكز البحث العلمي والمؤسسات الصناعية في عدد من البلدان، أن تم تصميم مصادر كيميائية للطاقة الكهربائية تختلف اختلافاً جذرياً عن المصادر القديمة، وأهمها الخلايا الوقودية والمركبات التي تعمل في درجات حرارة عالية.

يتلخص عمل الخلايا الوقودية في أكسدة مواد مختزلة متوفرة ورخيصة الثمن (كالهيدروجين والهيدروكربونات الغازية أو السائلة وغيرها). ويمكن أن تقوم بهذا الدور أنواع الوقود الغازية أو السائلة العادية (ومن هنا جاءت تسميتها بالخلايا الوقودية) التي تتمتع بمعامل فعل مفيد (مردود) أقل بكثير منه عند استعمالها في المصادر الكيميائية للطاقة الكهربائية. وبهذا تتجلى أهم مزايا الخلايا الوقودية بالإضافة إلى رخص ثمن المواد المستهلكة فيها. ويقوم الأكسجين بدور المؤكسد في هذه الخلايا، كما يحفظ المختزل (الهيدروجين مثلاً) والمؤكسد (الأكسجين) كل على حدة خارج الخلية ويدفعان إليها عند اللزوم.

إن أهم خلية وقودية في الوقت الحاضر هي خلية الهيدروجين والأكسجين. ويصنع إلكترودا هذه الخلية من فلزات (كالتيتانيوم مثلاً) تستطيع إذابة الغازات وتحتوي على

إضافات تحفز العمليات الإلكترودية. وتقوم بدور الإلكتروليت في هذه الخلية محاليل الأحماض أو القلويات، وكذلك بعض المواد الصلبة التي تنصف بموصلية أيونية في درجات الحرارة العالية.

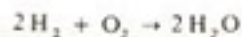
تحدث أكسدة الهيدروجين على الأنود أثناء عمل خلية الهيدروجين الأكسجين:



وتتحرك أيونات الهيدروجين المتكونة هذه عبر الإلكتروليت متجهة نحو الكاتود الذي يجري عليه اختزال الأكسجين:



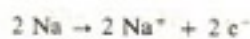
فإذا جمعنا معادلتي العمليتين الأنودية والكاثودية حصلنا على المعادلة العامة للتفاعل الذي يجري أثناء عمل الخلية:



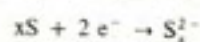
تدل هذه المعادلة على أن ناتج التفاعل هنا مادة غير ضارة بتأناً هي الماء. وبهذا تتجلى المزية الهامة لخلية الهيدروجين والأكسجين.

وكمثال على مصادر الطاقة التي تعمل في درجات حرارة عالية نذكر مركب الصوديوم والكبريت. يعمل هذا المركب في الدرجة ٢٠٠ - ٣٥٠ م، ويتألف من إلكترودين يوجدان أثناء عمل أو شحن المركب في حالة سائلة (وهما الأنود الصوديومي والكاتود الكبريتي) ويفصل بينهما إلكتروليت صلب عبارة عن مادة خزفية تتألف أساساً من β - الألومينا. وهذا الأخير مركب غير قياسي يعبر تقريباً عن تركيبه بالصيغة $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$ ولتسخين المركب في البداية تستخدم وسائل تسخين خاصة.

وعند عمل المركب يتأكسد الصوديوم على الأنود:

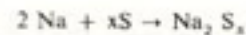


وتتحرك كاتيونات الصوديوم عبر الإلكتروليت الصلب متجهة نحو الكاتود حيث يختزل الكبريت وتتكون أيونات بولي كبريتيدية (متعددة الكبريت):

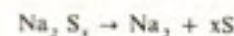


وتتراوح قيمته x عادة بين ٣ و ٥. وتشكل الأنيونات البولي كبريتيدية (المتعددة

الكباريت) مع الكاتيونات القادمة إلى الكاثود بولي كبريتيدات الصوديوم . وبهذا يكون التفاعل العام على الشكل التالي :



وعندما يشحن المركب بواسطة مصدر خارجي للطاقة الكهربائية تحدث عمليات معاكسة للعمليات التي تجري أثناء عمل المركب : إذ تختزل أيونات الصوديوم على الإلكترود الصوديومي (الذي يقوم الآن بدور الكاثود) متحوّلة إلى فلز حر ، بينما تتأكسد الأيونات البولي كبريتيدية على الإلكترود الكبريتي (وهو الآن يلعب دور الأنود) متحوّلة إلى كبريت حر . ويمكن التعبير عن التفاعل العام الذي يجري في هذه الحالة بالمعادلة التالية :

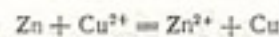


تكن المزية الرئيسية لمركب الصوديوم والكبريت في أن طاقته النوعية وقدرته النوعية كبيرتان . أما عيب هذا المركب . فتتلخص في كون درجة الحرارة التي يعمل فيها عالية ، ذلك أن الموصلية الأيونية لـ β - الألومينا تنخفض انخفاضاً حاداً تحت الدرجة 300° مئوية .

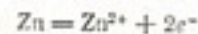
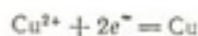
٩٩ - الجهود الإلكترودية . يتألف كل تفاعل أكسدة واختزال من نصفي تفاعلين للأكسدة والاختزال . فعندما يجري التفاعل في خلية جلفانية أو يتم عن طريق التحليل الكهربائي فإن كل نصف تفاعل يحدث على الإلكترود المناسب . ولهذا تسمى أنصاف التفاعلات بالعمليات الإلكترودية أيضاً . ولقد بينا في البند ٩٨ أن تفاعل الأكسدة والاختزال الذي يجري في الخلية الجلفانية يوافق القوة المحركة الكهربائية E هذه الخلية ، وترتبط هذه القوة مع تغير طاقة جيبس للتفاعل ΔG بالمعادلة :

$$\Delta G = -zFE$$

وبالنظر إلى تقسيم تفاعل الأكسدة والاختزال إلى نصفي تفاعل ، فقد اتفق على التعبير عن القوى الدافعة الكهربائية بالفرق بين قيمتين توافقت كل منهما نصف التفاعل المعنى . وتسمى هاتان القيمتان بالجهود الإلكتروديين . ففي خلية من النحاس والزنك يقسم التفاعل الحادث أثناء عملها



إلى نصفي تفاعل هما :



وبمقتضى ذلك يمكن التعبير عن القوة الدافعة الكهربائية (E) هذه الخلية بفرق بين جهدين إلكتروديين أحدهما (φ_1) يوافق نصف التفاعل الأول والآخر (φ_2) يوافق نصف التفاعل الثاني :

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

وعندئذ يكون تغير طاقة جيبس ΔG_1 الذي يوافق الاختزال العكوس ثرموديناميكيًا لمول واحد من أيونات النحاس مساوياً :

$$\Delta G_1 = -2F\varphi_1$$

أما تغير طاقة جيبس ΔG_2 الذي يوافق الأكسدة العكوسة ثرموديناميكيًا لمول واحد من ذرات الزنك ، فيساوي :

$$\Delta G_2 = -2F\varphi_2$$

وبوجه عام ، يقابل كل عملية إلكترودية



جهد إلكترودي φ وتغير في طاقة جيبس ΔG يساوي :

$$\Delta G = -zF\varphi$$

وهنا Red و Ox اختصار لكلمتين لاتينيتين reductio (تعني الاختزال) و oxidatio (تعني الأكسدة) وهما يعبران عن الشكلين المختزل والمؤكسد للعنصر .

وعند التطرق إلى العمليات الإلكترودية في المستقبل فإننا سنكتب معادلات هذه العمليات باتجاه الاختزال (طبعاً باستثناء تلك الحالات التي سيدور الكلام فيها حول الأكسدة خاصة) .

ولقد ثبت من دراسة جهود مختلف العمليات الإلكترودية أن قيمها تتعلق بالعوامل الثلاثة التالية : أ - بطبيعة المواد المشتركة في العملية الإلكترودية ؛ ب - بالنسبة بين

تراكيز هذه المواد ؛ جـ - بدرجة حرارة الجملة . ويعبر عن هذه العلاقة بالمعادلة :

$$\psi = \psi^{\circ} + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

حيث ψ° الجهد الإلكترودى القياسى للعملية المعنية وهى ثابت سنوضح أدناه المعنى الفيزيائى له . R ثابت الغازات العام و T درجة الحرارة المطلقة و z عدد الإلكترونات المشتركة فى العملية و F عدد فارادى و $[Ox]$ و $[Red]$ جدا تراكيز المواد المشتركة فى العملية بالشكلين المؤكسد (Ox) والمختزل (Red) .

يصبح المعنى الفيزيائى للقيمة ψ° مفهوماً عند دراسة حالة تكون فيها تراكيز (فاعليات) جميع المواد المشتركة فى العملية الإلكترودية المعنية مساوية الواحد . ففى حالة توفر هذا الشرط يتحول الحد الثانى فى الطرف الأيمن من المعادلة إلى الصفر ($\lg 1 = 0$) وتأخذ المعادلة عندئذ الشكل التالى :

$$\psi = \psi^{\circ}$$

تسمى التراكيز (الفاعليات) التى تساوى الواحد بالتراكيز (الفاعليات) القياسية . ولهذا يسمى الجهد الموافق هذه الحالة بالجهد القياسى . إذن ، فالجهد الإلكترودى القياسى هو جهد عملية إلكترودية تكون تراكيز (أو بتعبير أدق الفاعليات) جميع المواد المشتركة فيها مساوية الواحد .

وهكذا نرى فى معادلة الجهد الإلكترودى أن الحد الأول فى الطرف الأيمن منها (ψ°) بأخذ بعين الاعتبار تأثير طبيعة المواد على قيمته بينما يتضمن الحد الثانى $\left(\frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$ تراكيز هذه المواد . وعلاوة على ذلك ، فإن هذين الحدين يتغيران بتغير درجة الحرارة .

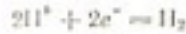
وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن درجة الحرارة القياسية أثناء القياسات الكيميائية الكهربية هى درجة الحرارة العادية ($25^{\circ}C = 298 K$) ووضعنا قيم الحدود الثابتة

بتعبير أدق . نقول إن قيمة الجهد الإلكترودى لا تتعلق بالنسبة بين التراكيز وإنما تتعلق بالنسبة بين الفاعليات (راجع البند ٨٦) . وعليه يجب وضع الفاعلية بدلاً من التركيز فى جميع المعادلات التى سندرسها فيما بعد . إلا أن الخطأ الناتج عن إبدال الفاعلية بالتركيز ليس كبيراً عندما تكون تراكيز العاليل صغيرة .

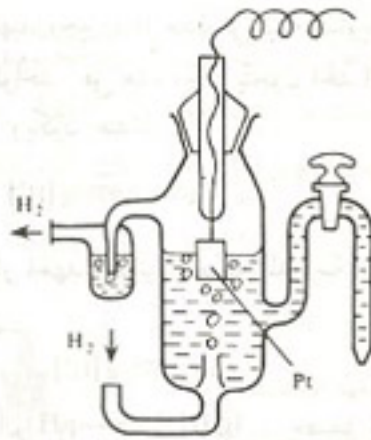
[كولون/مول $F = 96500$ و (جول/مول . درجة) $R = 8,31$] أصبح شكل المعادلة كما يلى :

$$\psi = \psi^{\circ} + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{z \cdot 96500} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \psi^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

ولوضع السلم العددي للجهد الإلكترودية ، لابد من اعتبار جهد عملية إلكترودية ما مساوياً الصفر . ولقد اتفق على أخذ العملية الإلكترودية التالية كمقياس لهذا السلم :



يعتبر تغير طاقة جيبس المرافق لسير نصف التفاعل هذا فى الشروط القياسية مساوياً الصفر . وبمقتضى ذلك يؤخذ الجهد القياسى للعملية الإلكترودية المعنية مساوياً الصفر أيضاً . هذا ونذكر أن جميع قيم الجهود الإلكترودية المعتمدة فى هذا الكتاب ومعظم الكتب الحديثة الأخرى مأخوذة من هذا السلم المسمى بالسلم الهيدروجينى .



الشكل ٨٤ . الإلكترود الهيدروجينى .

تم العملية الإلكترودية المذكورة أعلاه على الإلكترود الهيدروجينى . وهو يتألف من صفيحة بلاتينية مغطاة إلكتروليتياً ببلاتين إسفنجى ومغمورة فى محلول حمض يمرر خلاله الهيدروجين (الشكل ٨٤) . يدوب الهيدروجين جيداً فى البلاتين وعندها تنفكك جزيئاته إلى ذرات (يحفز البلاتين عملية التفكك هذه) . وقد تحدث على سطح تلامس البلاتين مع محلول الحمض أكسدة ذرات الهيدروجين أو اختزال أيوناته . وهنا لا يشترك البلاتين عملياً فى التفاعلات الإلكترودية ولكنه يلعب دور إسفنج مشبعة بهيدروجين الذرى .

يقاس جهد الإلكترود الهيدروجيني لدقة عالية جدا ، ولهذا تم أخذه كمقياس عند وضع سلم الجهود الإلكترودية .

لنعين شكل المعادلة العامة للجهد الإلكترودي في حالة الإلكترود الهيدروجيني . فبموجب معادلة العملية الإلكترودية (راجع الصفحة ٣٤٠) يكون $z = 2$ و $[Ox] = [H^+]^2$ و $[Red] = [H_2]$. ويتناسب تركيز الهيدروجين الذي يذوب في البلاطين مع ضغط الهيدروجين الجزئي p_{H_2} :

$$[H_2] = k p_{H_2}$$

حيث k قيمة ثابتة عند درجة الحرارة المعنية . فإذا وضعنا هذه القيمة في علاقة φ حصلنا على ما يلي :

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 \lg [H^+] - 0,030 \lg p_{H_2}$$

يحافظ الضغط الجزئي للهيدروجين p_{H_2} عادة على قيمة مساوية للضغط الجوي العادي الذي يؤخذ شرطيا مساويا الواحد . ففي هذه الحالة يتحول الحد الأخير في المعادلة السابقة إلى الصفر ($\lg 1 = 0$) ويكون عندئذ :

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 \lg [H^+]$$

وبما أنه اتفق على اعتبار الجهد القياسي للعملية المدروسة مساويا للصفر لذا نكتب أن :

$$\varphi = 0,059 \lg [H^+]$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن $\lg [H^+] = -pH$ ، حصلنا نهائيا على ما يلي :

$$\varphi = -0,059 pH$$

فلنتعين جهد عملية إلكترودية ما ينبغي تركيب خلية جلفانية من الإلكترود المدروس والإلكترود الهيدروجيني القياسي ثم يقاس القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية . وبما أن جهد الإلكترود الهيدروجيني القياسي يساوي الصفر لذا تعبر القوة الدافعة الكهربية التي تم قياسها عن جهد العملية الإلكترودية المعنية .

وعمليا لا يستخدم الإلكترود الهيدروجيني القياسي كإلكترود للمقارنة أثناء قياس الجهود بل تستخدم عوضا عنه إلكترودات أخرى أكثر استقرارا وسهولة أثناء العمل كما أن

جهودها بالنسبة إلى الإلكترود الهيدروجيني القياسي معروفة جيدا . وعندئذ لا بد من حساب القوة الدافعة الكهربية للخلية حسب المعادلة :

$$E = |\varphi_{av} - \varphi_x|$$

حيث E القوة الدافعة الكهربية للخلية و φ_{av} الجهد المعلوم للإلكترود المقارنة و φ_x جهد الإلكترود المدروس .

فيحل هذه المعادلة بالنسبة إلى φ_x نجد :

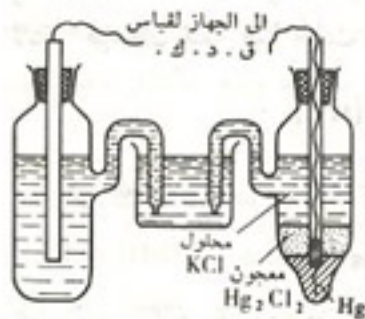
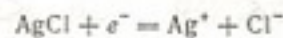
$$\text{عندما } \varphi_{av} > \varphi_x :$$

$$\varphi_x = \varphi_{av} - E$$

$$\text{وعندما } \varphi_{av} < \varphi_x :$$

$$\varphi_x = \varphi_{av} + E$$

وكإلكترود للمقارنة غالبا ما يستخدم الإلكترود الكالوميل وإلكترود كلوريد الفضة . وهذا الأخير عبارة عن سلك من الفضة مغطى من $AgCl$ ومغمور في محلول من حمض الهيدروكلوريك أو ملحه . ويجرى على هذا السلك أثناء غلق السلسلة التفاعل التالي :



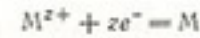
الشكل ٨٥ . سلسلة لقياس الجهد الإلكترودي : من اليسار : الإلكترود الذي يجب قياس جهده ، من اليمين : الإلكترود الكالوميل ، في الوسط : وعاء وصل .

أما الإلكترود الكالوميل ، فيتألف من الزئبق المغطى بمعلق من الكالوميل Hg_2Cl_2 في محلول KCl . ويقاس جهد كل من هذين الإلكترودين بدقة عالية . وهذا ويمثل الشكل ٨٥ سلسلة تحتوي على الإلكترود الكالوميل .

فلايجاد قيمة الجهد الإلكترودى ينبغى قياس القوة الدافعة الكهربية للخلية وليس جهدها . وتكون مقاومة السلسلة الخارجية (أى جهاز القياس) كبيرة جدا أثناء قياس هذه القوة . كما أن التفاعل عندئذ لا يجرى عمليا فى الخلية . وعلى هذا الأساس ، توافق الجهود الإلكترودية السير العكوس للعمليات أو ، وهذا نفس الشيء ، حالة التوازن الكيميائى الكهربالى على الإلكترودات . وهذا غالبا ما تسمى الجهود الإلكترودية بالجهود الإلكترودية التوازنية أو الجهود التوازنية فقط .

ولنبحث الآن عن الشكل الذى تأخذه المعادلة العامة للجهد الإلكترودى فى الحالات العامة .

١ - يعبر عن العملية الإلكترودية بالمعادلة :



حيث ترمز M إلى ذرات فلز ما وترمز M^{z_1} إلى أيونات هذا الفلز المشحونة بالشحنة z .

ينتمى إلى هذه الحالة إلكترودا الخلية الزنكية النحاسية ، كما ينتمى إليها بوجه عام كل إلكترود فلزى يكون مغمورا فى محلول ملح هذا الفلز . وهنا يكون الشكل المؤكسد للفلز هو أيوناته بينما تأخذ ذراته الشكل المختزل . إذن يكون $[Ox] = [M^{z_1}]$ و $[Red] = const$ نظرا لأن تركيز الذرات فى الفلز عند درجة حرارة ثابتة هو قيمة ثابتة . فبإدخال قيمة هذا الثابت فى المقدار φ^0 نحصل على :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg [M^{z_1}]$$

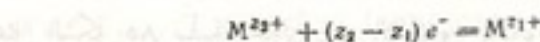
فى العملية $Ag^+ + e^- = Ag$ مثلا نجد أن

$$\varphi = 0,799 + 0,059 \lg [Ag^+]$$

كما نجد من أجل العملية $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ أن :

$$\varphi = -0,763 + 0,030 \lg [Zn^{2+}]$$

٢ - يعبر عن العملية الإلكترودية بالمعادلة :



فى هذه الحالة يوجد الشكلان المؤكسد (M^{z_1}) والمختزل (M^{z_2}) للفلز فى المحلول ويكون تركيز كل منهما قيمة متغيرة . ولهذا :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z_2 - z_1} \lg \frac{[M^{z_2}]}{[M^{z_1}]}$$

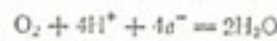
فن أجل العملية $Fe^{2+} + e^- = Fe^{3+}$ نجد :

$$\varphi = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

فى هذه الحالة والحالات التى سندرسها أدناه يصنع الإلكترود الذى تجرى عليه العملية الإلكترودية من فلز خامل . وغالبا ما يستخدم البلاتين لهذا الغرض .

لقد درسنا حتى الآن العمليات الإلكترودية التى تشترك فيها أيونات لفلز واحد فقط . ولكن غالبا ما تتألف المادة المؤكسدة أو المختزلة من عنصرين أو أكثر . وكثيرا ما يدخل الأكسجين فى تركيب المؤكسد . وعندها يشترك فى العملية الإلكترودية عادة الماء ونواتج تفككه أى أيونات الهيدروجين (فى وسط حمضى) أو أيونات الهيدروكسيل (فى وسط قلوئى) . وسندرس فيما يلى شكل معادلات جهود العمليات الإلكترودية فى مثل هذه الحالات .

٣ - يعبر عن العملية الإلكترودية بالمعادلة :



يلعب نصف التفاعل هذا (وعندما يجرى فى اتجاه الاختزال) دورا كبيرا جدا أثناء تآكل الفلزات (راجع البند ١٩٦) . فالأكسجين مؤكسد واسع الانتشار وهو بسبب تآكل الفلزات فى وسط مائى .

فى هذه العملية الإلكترودية يتكون للماء من اجراء تفاعل اختزال الأكسجين الذى يجرى باشتراك أيونات الهيدروجين . إذن يكون لدينا $[Red] = [H_2O]$ و $[Ox] = [O_2][H^+]^4$. ويمكن اعتبار تركيز الماء ثابتا فى المحاليل المخففة . أما تركيز الأكسجين فى المحلول ، فيتناسب مع ضغطه الجزئى فوق المحلول $([O_2] = k p_{O_2})$. فباجراء بعض التعديلات اللازمة على المعادلة ثم الرمز إلى مجموع القيم الثابتة بـ φ^0 نحصل على :

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg [H^+] + \frac{0,059}{4} \lg p_{O_2}$$

الجهود الإلكترونية في المحاليل المائية عند الدرجة ٢٥° مئوية وعندما يساوى الضغط الجزئي للغازات الضغط الجوي العادي

معادلة الجهد الإلكتروني	العملية الإلكترونية
$\varphi = -3,045 + 0,059 \lg [Li^+]$	$Li^+ + e^- = Li$
$\varphi = -2,925 + 0,059 \lg [Rb^+]$	$Rb^+ + e^- = Rb$
$\varphi = -2,924 + 0,059 \lg [K^+]$	$K^+ + e^- = K$
$\varphi = -2,923 + 0,059 \lg [Cs^+]$	$Cs^+ + e^- = Cs$
$\varphi = -2,866 + 0,030 \lg [Ca^{2+}]$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$
$\varphi = -2,714 + 0,059 \lg [Na^+]$	$Na^+ + e^- = Na$
$\varphi = -2,353 + 0,030 \lg [Mg^{2+}]$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$
$\varphi = -2,251 - 0,059 \lg [H^+]$	$H_2 + 2e^- = 2H^-$
$\varphi = -1,063 + 0,020 \lg [Al^{3+}]$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$
$\varphi = -1,630 + 0,030 \lg [Ti^{2+}]$	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$
$\varphi = -1,179 + 0,030 \lg [Mn^{2+}]$	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$
$\varphi = -0,913 + 0,030 \lg [Cr^{2+}]$	$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$
$\varphi = -0,763 + 0,030 \lg [Zn^{2+}]$	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$
$\varphi = -0,744 + 0,020 \lg [Cr^{3+}]$	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$
$\varphi = -0,61 + 0,059 \lg \frac{[Au(CN)_2^-]}{[CN^-]^2}$	$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$
$\varphi = -0,059 \text{ pH}$	$2H^+ + 2e^- = H_2$
$\varphi = 0,536 - 0,059 \lg [I^-]$	$I_2(s) + 2e^- = 2I^-$
$\varphi = 0,564 + 0,059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^{2-}]}$	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$
$\varphi = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$
$\varphi = 0,78 + 0,059 \lg [NO_3^-] - 0,113 \text{ pH}$	$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$
$\varphi = 0,788 + 0,030 \lg [Hg_2^{2+}]$	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$
$\varphi = 0,789 + 0,059 \lg [Ag^+]$	$Ag^+ + e^- = Ag$
$\varphi = 0,850 + 0,030 \lg \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]}$	$Hg_2^{2+} + 2e^- = Hg$
$\varphi = 0,920 + 0,030 \lg \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]}$	$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$
$\varphi = 1,065 - 0,059 \lg [Br^-]$	$Br_2(x) + 2e^- = 2Br^-$
$\varphi = 1,188 + 0,030 \lg [Pt^{2+}]$	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$
$\varphi = 1,228 - 0,059 \text{ pH}$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$
$\varphi = 1,333 + 0,010 \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - 0,138 \text{ pH}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
$\varphi = 1,359 - 0,059 \lg [Cl^-]$	$Cl_2(r) + 2e^- = 2Cl^-$
$\varphi = 1,149 - 0,030 \lg [Pb^{2+}] - 0,118 \text{ pH}$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$
$\varphi = 1,498 + 0,020 \lg [Au^+]$	$Au^{3+} + 3e^- = Au$

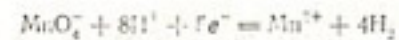
في العملية المدروسة يكون $\varphi^\circ = 1,228V$. إذن نجد أن :

$$\varphi = 1,228 - 0,059 \text{ pH} + 0,015 \lg p_{O_2}$$

وعندما يساوى الضغط الجزئي للأوكسجين الضغط الجوي العادي (الذي نعتبره شرطياً مساوياً الواحد) يكون $\lg p_{O_2} = 0$ وتأخذ المعادلة الأخيرة الشكل التالي :

$$\varphi = 1,228 - 0,059 \text{ pH}$$

٤- يعبر عن العمليات الإلكترونية بمعادلات أكثر تعقيداً من السابقة كما تحتوي معادلات الجهود على عدد أكبر من التراكيز المتغيرة . وسندرس ، كمثال على ذلك ، العملية الإلكترونية التالية :



يجرى نصف التفاعل هذا (في اتجاه الاختزال) أثناء تفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع معظم المختللات في وسط حمضي .

إن تراكيز جميع المواد المشتركة في هذه العملية الإلكترونية باستثناء الماء عبارة عن قيم متغيرة . ويكون في هذه العملية $\varphi^\circ = 1,507V$. عندئذ تأخذ معادلة الجهد الإلكتروني الشكل التالي :

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8 \cdot 0,059}{5} \lg [H^+] = \\ &= 1,507 + 0,012 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0,095 \text{ pH} \end{aligned}$$

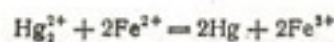
بدل المثالان ٣ و ٤ على أن تركيز أيونات الهيدروجين يدخل في بسط الحد اللوغاريتمي من معادلة الجهد وذلك في العمليات الكيميائية الكهربائية التي يشترك فيها الماء . ولهذا تتعلق الجهود الإلكترونية لهذه العمليات بـ pH المحلول وتزداد قيمتها كلما ازدادت حموضة المحلول .

وكما ذكرنا آنفاً ، فإن المقدار φ° يتضمن علاقة الجهد الإلكتروني بطبيعة المواد المشتركة في العمليات الإلكترونية . وبناء على ذلك ، فقد اتفق على ترتيب جميع العمليات الإلكترونية في سلسلة وذلك حسب قيم جهودها القياسية . هذا وتدرج في الجدول ٢٠ معادلات أهم العمليات الإلكترونية والجهود الإلكترونية الموافقة لها مرتبة حسب تزايد القيم φ° .

والثانية والثالثة من الجدول الدوري . أما العناصر التي تشكل مركبات ذات درجات أكسدة مختلفة كالألوان والعديد من فلزات الفصائل الفرعية في الجدول الدوري ، فحتل أماكن عديدة في سلسلة φ° .

تساعد سلسلة الجهود الإلكترونية القياسية على حل قضية اتجاه السير التلقائي لتفاعلات الأكسدة والاختزال . فكما هو الحال في أي تفاعل كيميائي ، فإن إشارة تغير طاقة جيبس للتفاعل تلعب هنا دوراً حاسماً . فإذا شكلنا من جملتين كيميائيتين كهربائيتين خلية جلفانية لاحظنا أثناء عمل هذه الخلية أن الإلكترونات تنتقل تلقائياً من القطب السالب للخلية إلى القطب الموجب أي من الجملة الكيميائية الكهربائية ذات الجهد الإلكتروني الأقل إلى الجملة ذات الجهد الإلكتروني الأكبر . وهذا يعني من جهة أخرى أن الجملة الأولى ستلعب دور المختزل بينما ستلعب الجملة الثانية دور المؤكسد . إذن ، في الخلية الجلفانية يمكن لتفاعل الأكسدة والاختزال أن يجرى تلقائياً في ذلك الاتجاه الذي تلعب فيه الجملة الكيميائية الكهربائية ذات الجهد الإلكتروني الأكبر دور المؤكسد ، أي في الاتجاه الذي تختزل فيه هذه الجملة . وعندما تتفاعل المواد مباشرة فإن الاتجاه الممكن لسير التفاعل سيبقى هو نفسه طبعاً في حال حدوث التفاعل في الخلية الجلفانية .

وعندما يقع المؤكسد في السلسلة φ° بعيداً عن المختزل . فإن اتجاه التفاعل يتوقف عملياً على وضعها المتبادل في هذه السلسلة . فمثلاً ، يطرد الزنك ($\varphi^\circ = -0,763 \text{ V}$) النحاس ($\varphi^\circ = +0,337 \text{ V}$) من محلوله المائي مهما كان تركيز هذا المحلول . ولكن عندما تكون قيمتا للمؤكسد والمختزل قريبتين من بعضهما ، فإن معرفة اتجاه السير التلقائي للتفاعل تستدعي الأخذ بعين الاعتبار تأثير تراكيز المواد على الجهود الإلكترونية . إذ نرى مثلاً أن التفاعل



يمكن أن يجرى تلقائياً من اليسار إلى اليمين أو بالعكس على حد سواء . ويتعين اتجاه سيره بتراكيز أيونات الحديد والزنك . وتشتبك في هذا التفاعل جملتان كيميائيتان كهربائيتان :

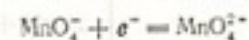
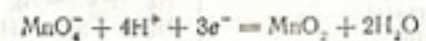
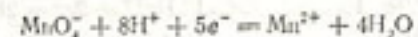


معادلة الجهد الإلكتروني	الجملة الإلكترونية
$\varphi = 1,507 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,095 \text{ pH}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\varphi = 1,685 + 0,030 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,118 \text{ pH}$	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\varphi = 1,692 + 0,059 \lg [\text{Au}^+]$	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$
$\varphi = 1,692 + 0,020 \lg [\text{MnO}_4^-] - 0,079 \text{ pH}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\varphi = 1,776 + 0,030 \lg [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,059 \text{ pH}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$
$\varphi = 2,010 + 0,030 \lg \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$
$\varphi = 2,87 - 0,059 \lg [\text{F}^-]$	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$

ويعبر وضع أية جملة كيميائية كهربائية في هذه السلسلة عن قدرتها على الأكسدة والاختزال . ويقصد هنا بالجملة الكيميائية الكهربائية مجموع المواد المشتركة في العملية الإلكترونية المعنية .

إن القدرة على الأكسدة والاختزال هي مفهوم خاص بالجملة الكيميائية الكهربائية بالذات ، ولكن غالباً ما يدور الكلام حول القدرة على الأكسدة والاختزال لهذه المادة (أو الأيون) أو تلك . ولكن يجب هنا الأخذ بعين الاعتبار أن العديد من المواد يمكن أن يتأكسد أو يختزل متحولاً إلى نواتج مختلفة . فمثلاً نستطيع برمنجنات البوتاسيوم (أيون MnO_4^-) الاختزال إما إلى الأيون Mn^{2+} أو إلى MnO_2 أو إلى الأيون MnO_3^{2-} وذلك تبعاً لشروط التفاعل وخاصة pH المحلول .

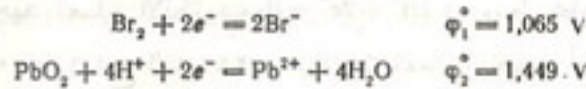
ويعبر عن العمليات الإلكترونية الموافقة لذلك بالمعادلات التالية :



وبما أن الجهود القياسية لهذه العمليات الإلكترونية الثلاثة تختلف من عملية إلى أخرى (راجع الجدول ١٨) لذا نحتل هذه الجمل الثلاثة أماكن مختلفة في السلسلة φ° . إذن ، فللمؤكسد الواحد (MnO_4^-) يستطيع شغل عدة أماكن مختلفة في سلسلة الجهود القياسية .

تتمتع العناصر التي تظهر في مركباتها درجة أكسدة واحدة فقط بخصائص أكسدة واختزال بسيطة وهي تشغل في سلسلة الجهود القياسية عدداً قليلاً من الأماكن . وتنتمي إلى هذه العناصر بصورة رئيسية فلزات الفصائل الرئيسية الأولى

ثم نجد في الجدول ٢٠ الجهود الإلكترودية القياسية للجمل الكيميائية الكهربية المشتركة في التفاعل :

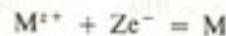


تلعب الجملة الكيميائية الكهربية ذات الجهد الإلكترودي الأكبر دور المؤكسد وبما أن φ_2° هنا أكبر من φ_1° . لذا فإنه عند أية تراكيز للمواد المتفاعلة يلعب أيون البروميد دون المختزل ويتأكسد بثاني أكسيد الرصاص : أي أن التفاعل سيجرى تلقائياً من اليسار إلى اليمين .

وكما ازداد رقم ترتيب هذه الجملة أو تلك في سلسلة الجهود القياسية ، أى كلما ازداد جهدها القياسي ، لعب الشكل المؤكسد لها كمؤكسد أشد فاعلية . وبالعكس . كلما اقترب موقع الجملة من أعلى السلسلة ، أى كلما انخفضت قيمة φ° ، ازدادت شدة اختزال الشكل المختزل لها . والحقيقة أننا نجد بين الأشكال المؤكسدة للجمل الواقعة في نهاية السلسلة مؤكسدات قوية مثل F_2 و H_2O_2 و MnO . وأقوى المختزلات هي الأشكال المختزلة للجمل الواقعة في أول السلسلة : أى الفلزات القلوية الأرضية .

تنخفض تراكيز المواد الأصلية بينما تزداد تراكيز النواتج أثناء سير تفاعلات الأكسدة والاختزال . وهذا يؤدي بدوره إلى تغير جهدي نصفي التفاعلين : حيث ينخفض الجهد الإلكترودي للمؤكسد ويزداد الجهد الإلكترودي للمختزل . وعندما يصبح جهدا العمليتين متساويين ينتهي التفاعل أى تسود حالة التوازن الكيميائي .

١٠٠ - سلسلة جهود الفلزات . إذا فصلنا من سلسلة الجهود الإلكترودية القياسية تلك العمليات الإلكترودية التي توافق المعادلة العامة :



حصلنا على ما يسمى بسلسلة جهود الفلزات . ويترجح دوماً في هذه السلسلة ، بالإضافة إلى الفلزات ، الهيدروجين أيضاً مما يساعد على معرفة الفلزات التي تستطيع طرد الهيدروجين من المحاليل المائية للأحماض . ويتضمن الجدول ١٩ سلسلة الجهود العائدة لأهم الفلزات .

ويعبر مكان هذا الفلز أو ذلك في سلسلة الجهود عن قدرة هذا الفلز على الدخول في تفاعلات الأكسدة والاختزال في المحاليل المائية وفي الشروط القياسية . وتقوم أيونات الفلزات بدور المؤكسدات بينما تلعب الفلزات الحرة دور المختزلات . وهنا ، كلما انخفض مكان الفلز في سلسلة الجهود اشتد الدور المؤكسد لأيوناته في المحلول المائي . وبالمقابل .

ويساوى الجهد في كل عملية الكترودية منها :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,788 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{2+}] \\ \varphi_2 &= 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{aligned}$$

فلنحسب قيمة كل من φ_1 و φ_2 عندما $[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1}$: $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mole / 1000 g H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,788 + 0,030 \lg 10^{-1} = 0,788 - 0,030 \approx 0,76 \text{ V} \\ \varphi_2 &= 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0,771 - 3 \cdot 0,059 \approx 0,59 \text{ V} \end{aligned}$$

إذن ، فن أجل هذه النسبة بين التراكيز يكون $\varphi_1 > \varphi_2$ كما يجرى التفاعل من اليسار إلى اليمين .

لنحسب الآن φ_1 و φ_2 عند نسبة عكسية بين التراكيز ولنفرض أن

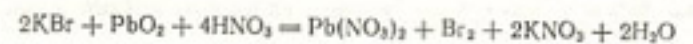
$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-1} \text{ mole / 1000 g H}_2\text{O} \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,788 + 0,030 \lg 10^{-4} = 0,788 - 4 \cdot 0,030 \approx 0,67 \text{ V} \\ \varphi_2 &= 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0,771 + 3 \cdot 0,059 \approx 0,95 \text{ V} \end{aligned}$$

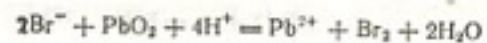
إذن . فعند هذه التراكيز يكون $\varphi_2 > \varphi_1$ ويجرى التفاعل من اليمين إلى اليسار وعندما يشترك في تفاعل الأكسدة والاختزال الماء وأيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيل فإنه ينبغي أخذ قيمة pH الوسط بعين الاعتبار أيضاً

يحتوى الجدول ٢٠ على ٣٨ نصف تفاعل يمكن جمعها مع بعضها حل مسألة اتجاه السير التلقائي لـ $\frac{38 \times 38}{2} = 722$ تفاعلاً

مثال . عين اتجاه السير الممكن للتفاعل :



لنكتب معادلة هذا التفاعل بالشكل الأيونى الجزئى :



يظهر الفلز الحر خواص اختزالية أشد كلما اقترب مكانه من رأس السلسلة

بساوى جهد العملية الإلكترودية $2H^+ + 2e^- = H_2$ في وسط محايد (pH = 7) القيمة ٠.٤١ فولت (راجع البند ٢٨٢). والفلزات الفعالة الواقعة في أعلى السلسلة والتي تملك جهداً أكثر سلبية من القيمة — ٠.٤١ فولت تزيح الهيدروجين من الماء. فالمنغنسيوم

الجدول ١٩

سلسلة جهود الفلزات

الجهد القياسي عند الدرجة ٢٥° مئوية مقار بالفلز	معادلة العملية الالكترودية	الجهد القياسي عند الدرجة ٢٥° م مقار بالفلز	معادلة العملية الالكترودية
٠.٢٧٧ -	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	٣.٠٤٥ -	$Li^+ + e^- = Li$
٠.٢٥٠ -	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	٢.٩٢٥ -	$Rb^+ + e^- = Rb$
٠.١٣٦ -	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	٢.٩٢٤ -	$K^+ + e^- = K$
٠.١٢٦ -	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	٢.٩٢٣ -	$Cs^+ + e^- = Cs$
٠.٠٣٧ -	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	٢.٨٦٦ -	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$
صفر	$2H^+ + 2e^- = H_2$	٢.٧١٤ -	$Na^+ + e^- = Na$
٠.٢١٥	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	٢.٣٦٣ -	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$
٠.٣٣٧	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	١.٦٦٣ -	$Al^{3+} + 3e^- = Al$
٠.٥٢٠	$Cu^+ + e^- = Cu$	١.٦٣٠ -	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$
٠.٧٨٨	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	١.١٧٩ -	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$
٠.٧٩٩	$Ag^+ + e^- = Ag$	٠.٩١٣ -	$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$
٠.٨٥٠	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	٠.٧٦٣ -	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$
١.١٨٨	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	٠.٧٤٤ -	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$
١.٤٩٨	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	٠.٤٤٠ -	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$
١.٦٩٢	$Au^+ + e^- = Au$	٠.٤٠٣ -	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$

يزيح الهيدروجين من الماء الساخن فقط. أما الفلزات الواقعة بين المنغنسيوم والكاديوم فلا تزيح عادة الهيدروجين من الماء. إذ تشكل على سطحها طبقات أكسيد ذات ف وقالى°.

والفلزات الواقعة بين المنغنسيوم والهيدروجين تزيح هذا الأخير من محاليل الأحماض وهما تتشكل أيضا على سطح بعض الفلزات طبقات واقية تكبح التفاعل. وهكذا نرى الطبقة الأكسيدية على الألومنيوم تجعل هذا الفلز ثابتا ليس فقط في الماء بل وفي محال بعض الأحماض أيضا. والرصاص لا يدوب في حمض الكبريتيك عندما يقل ترو الحمض عن ٨٠٪ وذلك لأن الملح $PbSO_4$ المتكون من تفاعل الرصاص مع حمض الكبريتيك غير ذواب ويشكل على سطح الفلز طبقة واقية. وتسمى ظاهرة الكبح الشد لأكسدة الفلز والناجمة عن وجود طبقات واقية من الملح أو الأكسيد على سطحه بالسلب أو الحمول (passivity) أما حالة الفلز عندئذ، فتسمى بالحالة السلبية أو الحاملة

تستطيع الفلزات إزاحة بعضها بعضا من محاليل الأملاح. ويتعين اتجاه التفاعل عند إمكان كل فلز في سلسلة الجهود. ولدى دراسة حالات معينة من هذه التفاعلات يجب تذكر أن الفلزات الفعالة تزيح الهيدروجين ليس فقط من الماء وإنما تزيحه من أى محلو مالى آخر. ولهذا فإن إزاحة الفلزات لبعضها البعض من محاليل أملاحها لا تحدث عمليا عند الفلزات الواقعة في السلسلة بعد المنغنسيوم.

كان ييكيتوف° أول من درس بالتفصيل إزاحة الفلزات من مركباتها بفلزات أخر وقد توصل بنتيجة دراسته إلى ترتيب الفلزات حسب فاعليتها الكيميائية في «سلس الإزاحة» التي تعتبر أساسا لسلسلة جهود الفلزات.

* إن جهود الفلزات في الماء تختلف، طبعاً، عن جهودها في الشروط القياسية وهي في معظم الحالات ذات فو سالبة أكبر. ولكن هذا الأمر لا يؤثر، بوجه عام، على صحة النتائج المتعلقة بقدرة الفلزات على إزاحة الهيدروجين الماء.

** يقولاي ييكيتوف (١٨٢٦ - ١٩١١) عالم روسي بارز في الكيمياء الفيزيائية. ومن أهم أعماله الدراسة نشرها عام ١٨٦٥ حول «ظواهر إزاحة العناصر لبعضها بعضاً» ولقد اكتشف خاصية الألومنيوم في إزاحة الفلزات أكاسيدها عند درجة حرارة عالية. وقد أصبح هذا الاكتشاف أساساً للمعالجة الحرارية للفلزات (راجع البند ٩٢ التي استخدمت بشكل واسع في اليتالورجيا. ولقد قام ييكيتوف بإجراء العديد من القياسات الكيميائية الحرارية. أول من أدخل (منذ عام ١٨٦٠) تدريس الكيمياء الفيزيائية كأداة علمية مستقلة.

يبدو لأول وهلة أن وضع بعض الفلزات في سلسلة الجهود لا ينطبق مع وضعها في الجدول الدوري. فزى مثلا أن الفاعلية الكيميائية للبوتاسيوم، بناء على وضعه في الجدول الدوري، يجب أن تكون أكبر منها عند الصوديوم، وأن الفاعلية الكيميائية للصوديوم يجب أن تكون أكبر منها عند الليثيوم. ويظهر من سلسلة الجهود أن الليثيوم أكثر هذه الفلزات فاعلية، كما يمثل البوتاسيوم مكانا وسطا بين الليثيوم والصوديوم. ويجب أن يكون الزنك والنحاس حسب وضعهما في الجدول الدوري متساويين تقريبا في الفاعلية الكيميائية ولكن الزنك يقع في سلسلة الجهود قبل النحاس بكثير.

تؤخذ قيمة طاقة تأين الذرات الحرة كمقياس للفاعلية الكيميائية (القدرة الاختزالية) أثناء مقارنة الفلزات التي تحتل هذا المكان أو ذلك في الجدول الدوري. والحقيقة أننا نرى أثناء الانتقال من الأعلى إلى الأسفل في الفئة الرئيسية من الفصيلة الأولى في الجدول الدوري أن طاقة تأين الذرات تتناقص نظرا لزيادة أنصاف أقطارها (أى لابتعاد الالكترونات الخارجية أكثر فأكثر عن النواة) وتزايد حجب الطبقات الالكترونيات الوسطية للشحنة الموجبة للنواة (راجع البند ٣١). ولهذا تظهر ذرات البوتاسيوم فاعلية كيميائية أكبر (أى تتمتع بخواص اختزال أشد) منها عند ذرات الصوديوم، التي تظهر بدورها فاعلية كيميائية أكبر منها عند ذرات الليثيوم.

وعند مقارنة الفلزات في سلسلة الجهود يؤخذ كمقياس للفاعلية الكيميائية الشغل الناجم عن تحول الفلز الموجود في حالة صلبة إلى أيونات مميبة في محلول مائي. ويمكن تمثيل هذا الشغل كمجموع لثلاثة حدود هي: طاقة التذرية atomization (أى تحول بلورة الفلز إلى ذرات مستقلة معزولة) وطاقة تأين الذرات الحرة للفلز وطاقة إمامة الأيونات المشكلة. فطاقة التذرية تعبر عن مئانة الشبكة البلورية للفلز المعنى. أما طاقة تأين الذرات (أى فصل الالكترونات التكافئية منها)، فتتبع مباشرة بوضع الفلز في الجدول الدوري وتعلق الطاقة المنتشرة أثناء الإمامة بالبنية الالكترونية للأيون وشحنته ونصف قطره. ولهذا فإن أيونات الليثيوم والبوتاسيوم التي تملك شحنة واحدة، ولكنها تختلف في نصف قطرها ستخلق حول نفسها مجالات كهربائية مختلفة. فالجال الذي ينشأ حول أيونات الليثيوم الصغيرة سيكون أقوى من الجال الناشئ حول أيونات البوتاسيوم الكبيرة. ومن هنا يتضح أنه ستطلق أثناء إمامة أيونات الليثيوم طاقة أكبر منها أثناء إمامة أيونات البوتاسيوم.

إذن، فإثناء هذا التحول تصرف الطاقة على عمليتي التذرية والتأين بينا تنطلق الطاقة

أثناء الإمامة. وكما انخفض الاستهلاك الإجمالى للطاقة، أصبح تحقيق العملية كلها أسهل واقترت مكان الفلز المعنى من رأس سلسلة الجهود. ولكن طاقة التأين هي الحد الوحيد بين الحدود الثلاثة للمحصلة العامة للطاقة الذى يتعين بوضع الفلز في الجدول الدوري. ولهذا ليس هناك أى مبرر للافتراض بأن وضع هذه الفلزات أو تلك في سلسلة الجهود يجب أن يتفق دوما مع وضعها في الجدول الدوري. وهكذا نجد أن الاستهلاك الإجمالى للطاقة في حالة الليثيوم يكون أقل منه في حالة البوتاسيوم. وبناء على ذلك يقع الليثيوم قبل البوتاسيوم في سلسلة الجهود.

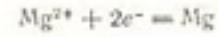
إن كمية الطاقة المصروفة على تأين الذرات الحرة مساوية تقريبا لكية الطاقة المكتسبة أثناء إمامة الأيونات في حالة النحاس والزنك. ولكن فلز النحاس يشكل شبكة بلورية أكثر مئانة من الشبكة البلورية للزنك. وهذا ما يبدو واضحا من مقارنة درجتى انصهار هذين الفلزين: فالزنك ينصهر عند الدرجة ٤١٩,٥° مئوية بينما ينصهر النحاس عند الدرجة ١٠٨٣°م فقط. ولهذا تكون الطاقة المصروفة على تذرية كل من هذين الفلزين مختلفة تماما. وينجم عن ذلك أن الاستهلاك الإجمالى للطاقة في العملية كلها يكون في حالة النحاس أكبر بكثير منه في حالة الزنك، وهذا ما يفسر وضع كل من هذين الفلزين في سلسلة الجهود.

يمكن أن يتغير وضع الفلزات في سلسلة الجهود عند الانتقال من الماء إلى المذيبات اللامائية. ويعود السبب في ذلك إلى أن طاقة تذاب أيونات مختلف الفلزات تتغير تغيرا مختلفا أثناء الانتقال من مذيب إلى آخر.

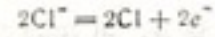
ونذكر هنا على وجه الخصوص أن أيون النحاس يتذاب بنشاط في بعض المذيبات عضوية. وهذا ما يؤدي إلى جعل النحاس في هذه المذيبات يقع في سلسلة الجهود قبل الهيدروجين ويترجح هذا الأخير من محاليل الأحماض.

إذن، فسلسلة جهود الفلزات، خلافا للجدول الدوري للعناصر، لا تعبر عن القانون العام الذى يمكن على أساسه إعطاء وصف متعدد الوجوه للمخاوص الكيميائية للفلزات، وإنما تعبر فقط عن قدرة الجملة الكيميائية الكهربائية « فلز - أيون الفلز » على الأكسدة والاختزال في شروط محدودة تماما: ذلك أن القيم الواردة في هذه السلسلة تنسب إلى المحلول المائى والدرجة ٢٥° مئوية والتركيز (الفاعلية) الموحد لأيونات الفلز.

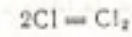
١٠١ - التحليل بالكهرباء (التحليل الكهربائي) . يقصد بالتحليل الكهربائي مجموعة العمليات التي تجري عند مرور تيار كهربائي ثابت خلال جملة كيميائية كهربائية مؤلفة من الكتروليت ومحلول الإلكتروليت أو صهارته . وكمثال على هذه العملية نخص بالذكر التحليل الكهربائي لصفارة كلوريد المغنسيوم : فعندما يمر تيار كهربائي خلال صفارة $MgCl_2$ تتجه كاثيودات المغنسيوم تحت تأثير المجال الكهربائي نحو الإلكتروليت السالب . حيث تختزل تتفاعلها مع الإلكترونات القادمة إلى هنا عن طريق السلسلة الخارجية :



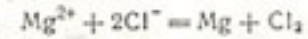
وتنتقل أنيونات الكلور إلى الإلكتروليت الموجب حيث تتخلى عن الإلكترونات الفائضة وتتأكسد من جراء ذلك . وهنا تجري العملية الكيميائية الكهربائية على مرحلتين الأولى منها وهي أكسدة أيونات الكلور



والثانية هي ارتباط ذرات الكلور المتكونة ببعضها البعض وتحولها إلى جزيئات :



ويجمع معادلات العمليات الجارية عند الإلكتروليت نحصل على المعادلة الإجمالية لتفاعل الأكسدة والاختزال الذي يحدث أثناء التحليل الكهربائي لصفارة $MgCl_2$:



لا يمكن أن يجري هذا التفاعل تلقائيا . فالطاقة اللازمة لتحقيقه تأتي من مصدر خارجي للتيار .

وكما هو الأمر في حالة المصدر الكيميائي للطاقة الكهربائية ، فإن الإلكتروليت الذي تحدث عليه عملية الاختزال يسمى بالكاثود ويسمى الإلكتروليت الذي تحدث عليه عملية الأكسدة بالأنود . ولكن الكاثود يشحن أثناء التحليل الكهربائي بشحنة سالبة بينما يشحن الأنود بشحنة موجبة ، أي أن توزيع إشارة الشحنة على الإلكتروليتين معاكس لما هو عليه أثناء عمل الخلية الجلفانية . ويعزى ذلك إلى أن العمليات التي تجري أثناء التحليل الكهربائي هي من حيث المبدأ عكس العمليات التي تحدث أثناء عمل الخلية الجلفانية . ففي التحليل الكهربائي يتم التفاعل الكيميائي على حساب طاقة التيار الكهربائي المقدم من

الخارج في حين أنه أثناء عمل الخلية الجلفانية تتحول طاقة التفاعل الكيميائي الذي يجري فيها تلقائيا إلى طاقة كهربائية .

وعند دراسة التحليل الكهربائي للمحاليل المائية يجب ألا ننسى أنه توجد في كل محلول مائي بالإضافة إلى أيونات الإلكتروليت أيونات أخرى ناتجة من تفكك جزيئات الماء أي H^+ و OH^- . ففي المجال الكهربائي تتجه أيونات الهيدروجين نحو الكاثود بينما تتجه أيونات OH^- نحو الأنود . وهكذا تنفرغ عند الكاثود كاثيودات الإلكتروليت وكاثيودات الهيدروجين ، كما يتم عند الأنود تفريغ شحنة كل من أنيونات الإلكتروليت وأنيونات الهيدروكسيل وعلاوة على ذلك ، فقد تتعرض جزيئات الماء لعملية الأكسدة أو الاختزال .

ما هي العمليات الكيميائية الكهربائية التي تجري على الإلكتروليت أثناء التحليل الكهربائي وتتعلق قبل كل شيء بالقيم النسبية للجهود الإلكتروليتية للجمل الكيميائية الكهربائية المناسبة ؟ تجري من بين عدد من العمليات الممكنة تلك العملية التي يتطلب حدوثها أقل كمية ممكنة من الطاقة . وهذا يعني أنه تختزل على الكاثود الأشكال المؤكسدة للجمل الكيميائية الكهربائية ذات الجهد الإلكتروليتي الأعظمي وتتأكسد على الأنود الأشكال المختزلة للجمل ذات الجهد الإلكتروليتي الأصغرى . هذا ويؤثر نوع المادة التي يصنع منها الإلكتروليت تأثيرا كبيرا كما نرى على سير بعض العمليات الكيميائية الكهربائية .

سنتقتصر دراستنا للعمليات الكاثودية التي تجري أثناء التحليل الكهربائي للمحاليل المائية على أهم حالة منها وهي الاختزال الكاثودي المؤدى إلى انفصال العناصر في حالة حرة . وهنا يجب أن نأخذ بعين الاعتبار قيمة جهد عملية اختزال أيونات الهيدروجين . فهذا الجهد يتعلق بتركيز أيونات الهيدروجين (راجع الصفحة ٣٤٢) وهو يساوى في حالة المحاليل المحايدة ($pH = 7$) $(pH = 7) \Rightarrow \log [H^+] = -0.41$) ولهذا . عندما يكون كاثيود الإلكتروليت فلزا جهده الإلكتروليتي أكثر إيجابية من - ٠.٤١ فلظ فإن هذا الفلز ينفصل على الكاثود من المحلول المحايد لهذا الإلكتروليت . وتقع أمثال هذا الفلز في سلسلة الجهود بالقرب من الهيدروجين (ابتداء من القصدير تقريبا) وبعده . وبالمقابل . عندما يكون كاثيود الإلكتروليت فلزا جهده الإلكتروليتي أكثر سلبية من - ٠.٤١ فلظ . فإن هذا الفلز لن يختزل عندئذ وسنطلق الهيدروجين في هذه الحالة . ونسرى هذه الحالة على الفلزات الواقعة في بداية سلسلة الجهود حتى التيتانيوم تقريبا . وأخيرا عندما يكون جهد الفلز قريبا

من القيمة ٠.٤١٠ فلفظ (الفلزات الواقعة في منتصف السلسلة مثل Zn و Cr و Fe و Cd و Ni) فإنه يحتمل حدوث اختزال الفلز أو انطلاق الهيدروجين وذلك تبعاً لتركيز المحلول وشروط عملية التحليل الكهربائي . ويلاحظ في بعض الأحيان نحر الفلز والهيدروجين معا . يتم انفصال الهيدروجين من المحاليل الحمضية من جراء تفرغ أيوناته . ولكنه يحدث في الأوساط المتعادلة أو القلوية نتيجة الاختزال الكيميائي الكهربائي للماء :

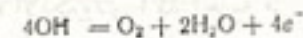


إذن ، قطبية العملية الكاثودية أثناء التحليل الكهربائي للمحاليل المائية تتعين قبل كل شيء بوضع الفلز المعنى في سلسلة الجهود . وفي عدد من الحالات يلعب pH المحلول وكذلك تركيز أيونات الفلز وغيرها دورا كبيرا في عملية التحليل الكهربائي .

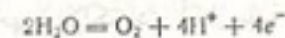
عند دراسة العمليات الأنودية يجب الانتباه إلى أن مادة الأنود يمكن أن تتأكسد أثناء التحليل الكهربائي . ولهذا يميز بين التحليل الكهربائي ذي الأنود الخامل والتحليل الكهربائي ذي الأنود الفعال .

فالأنود الخامل لا تتأثر مادته بالأكسدة أثناء التحليل الكهربائي بينما يكون الأنود الفعال مصنوعاً من مادة يمكن أن تتأكسد أثناء التحليل الكهربائي . وغالبا ما يصنع الأنود الخامل من الجرافيت أو الفحم أو البلاتين .

تجرى على الأنود الخامل أكسدة الماء التي يرافقها انطلاق الأكسجين وذلك أثناء التحليل الكهربائي للمحاليل المائية والقلويات والأحماض الحاوية على الأكسجين وأملاحها وكذلك فلوريد الهيدروجين والفلوريدات . وقد يختلف سير هذه العملية تبعاً لـ pH المحلول ، ويمكن التعبير عنها بمعادلات مختلفة . ففي وسط قلوي تكون المعادلة على الشكل التالي :



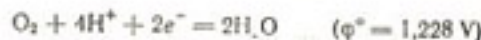
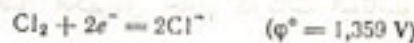
وهي كما يلي في وسط حمضي أو قلوي :



* تعتبر كثافة التيار ودرجة الحرارة وتركيب المحلول من أهم الشروط الواجب توفرها أثناء التحليل الكهربائي . وتعرف كثافة التيار بأنها نسبة شدته إلى السطح المعدل للإلكترود .

وفي الحالات المدروسة أعلاه تعتبر الأكسدة الكيميائية الكهربائية للماء العملية الأكثر ملاءمة من حيث الطاقة . فالأيونات الحاوية على الأكسجين إما أنها لا تستطيع التأكسد أو أن أكسدتها تجري عند جهود كبيرة جدا . فالجهود القياسية لأكسدة الأيون SO_4^{2-} مثلا $2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$ يساوي ٢,٠١٠ فلفظ . وهو يزيد كثيرا عن الجهد القياسي لأكسدة الماء (١,٢٢٨ فلفظ) ويقل عن الجهد القياسي لأكسدة الأيون F^- (٢,٨٧ فلفظ)

تتفرغ الأيونات عند الأنود أثناء التحليل الكهربائي للمحاليل المائية للأحماض الخالية من الأكسجين وأملاح هذه الأحماض (باستثناء HF والفلوريدات) . ونذكر على وجه الخصوص أنه أثناء التحليل الكهربائي لمحاليل المواد HBr و HI و HCl وأملاحها يتحرر الهالوجين المناظر عند الأنود . ونتوه هنا بأن نحر الكلور أثناء التحليل الكهربائي لـ HCl وأملاحه يتعارض مع وضع الحملتين التاليتين في سلسلة الجهود الإلكترودية القياسية :

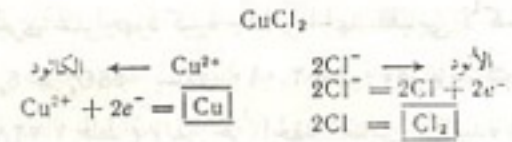


وهذا التناقض عائد إلى الجهد الزائد (راجع البند ١٠٤) عند العملية الإلكترودية الثانية . ذلك أن مادة الأنود تؤثر تأثيرا كبيرا كما نجا على عملية انطلاق الأكسجين .

يرتفع عدد عمليات الأكسدة المتنافسة في حالة الأنود الفعال إلى ثلاث عمليات هي : الأكسدة الكيميائية الكهربائية للماء التي يرافقها انطلاق الأكسجين وعملية تفرغ الأيون (أي أكسدته) والأكسدة الكيميائية الكهربائية للفلز الأنود (ما يسمى بالذوبان الأنودي للفلز) . وستجرى من بين هذه العمليات الممكنة العملية الأكثر ملاءمة من حيث الطاقة . فإذا كان مكان فلز الأنود في سلسلة الجهود القياسية قبل مكان العمليتين الأخريين جرت عملية الذوبان الأنودي للفلز ، وإلا فستحدث عملية انطلاق الهيدروجين أو تفرغ الأيون .

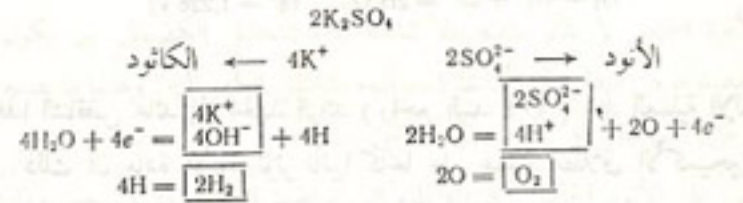
ولنتعرض الآن عدة حالات معروفة للتحليل الكهربائي للمحاليل المائية . التحليل الكهربائي لمحلول $CuCl_2$ في وجود أنود خامل : يقع النحاس في سلسلة الجهود بعد الهيدروجين : أثناء يحدث عند الكاثود تفرغ الأيونات Cu^{2+} وانفصال فلز النحاس بينما

تتفرغ أيونات الكلوريد عند الأنود. وفيما يلي معطط التحليل الكهربائي لمخلول كلوريد النحاسيك :



التحليل الكهربائي لمخلول K_2SO_4 في وجود أنود خامل : بما أن البوتاسيوم يقع في سلسلة الجهود قبل الهيدروجين بكثير لذا يتم على الكاثود انفصال الهيدروجين وتجمع الأيونات OH^- . كما يحدث على الأنود انفصال الأكسجين وتتراكم الأيونات H^+ وفي الوقت نفسه تتوجه الأيونات K^+ نحو المجال المحيط بالكاثود بينما تتوجه الأيونات SO_4^{2-} نحو المجال الأنودي. وعلى هذا الأساس يبقى المخلول في جميع أقسامه محايداً كهربائياً. ومع ذلك تتجمع المادة القلوية حول الكاثود كما يتجمع الحمض حول الأنود.

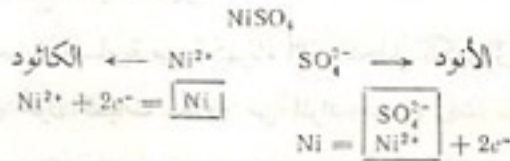
وفيما يلي معطط التحليل الكهربائي لمخلول كبريتات البوتاسيوم



التحليل الكهربائي لمخلول NiSO_4 في وجود أنود مصنوع من النيكل. إن الجهد القياسي للنيكل (- ٠,٢٥٠ فلت) أعلى من - ٠,٤١ فلت. وعليه ، فإنه أثناء التحليل الكهربائي لمخلول متعادل من NiSO_4 يجرى أساساً على الكاثود تفرغ الأيونات Ni^{2+} وانفصال الفلز. وتجرى على الأنود عملية معاكسة هي أكسدة الفلز وذلك لأن جهد النيكل أقل بكثير من جهد أكسدة الماء. وبالتالي فهو أقل من جهد أكسدة الأيون SO_4^{2-} . إذن فالتحليل الكهربائي في هذه الحالة يتلخص في ذوبان فلز الأنود وتحرر هذا الفلز على الكاثود.

وضعت صيغ النواتج النهائية للتحليل الكهربائي ضمن إطار في هذه المخططات والمخططات التي تليه.

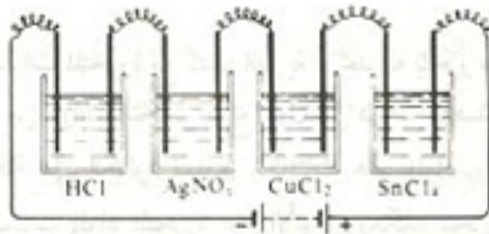
وفيما يلي معطط التحليل الكهربائي لمخلول كبريتات النيكل :



وتستخدم هذه العملية من أجل التنقية الكهربائية للنيكل (ما يسمى بالتنقية relining الإلكترونية ، راجع الفقرة ١٠٣).

١٠٢ - قوانين التحليل الكهربائي. كان الفيزيائي الإنكليزي البارز فارادي أول درس عملية التحليل الكهربائي من الناحية الكمية في الثلاثينات من القرن الماضي. وقد وضع نتيجة هذه الدراسة القوانين التالية في التحليل الكهربائي :

١ - تتناسب كتلة المادة المتشكلة أثناء التحليل الكهربائي مع كمية الكهرباء المارة في المخلول.



الشكل ٨٦. جهاز يوضع قانون فارادي.

بأنى هذا القانون كنتيجة لمفهوم التحليل الكهربائي. فكما ذكرنا آنفاً فإنه تحدث في مكان تلامس الفلز مع المخلول عملية كيميائية كهربائية هي تفاعل أيونات أو جزيئات الإلكترونات مع الكاتيونات الفلز لذلك يعتبر التشكل الإلكتروني للمادة نتيجة لهذه العملية.

مايكل فارادي (١٧٩١ - ١٨٦٧) واحد من أبرز العلماء الإنكليز في حقل الفيزياء والكيمياء. وكانت معظم دراساته متصلة بالكهرباء. وقد وضع قوانين التحليل الكهربائي واكتشف ظاهرة الحث (التحريض) للمغناطيس الكهربائي. وهو أول من حصل على عدد من الغازات (كالكلور وغاز الشادر وغيرها) في الحالة السائلة، واكتشف البترين والإسوبيونين.

ومن الواضح أن كمية المادة المتشكلة عند الإلكترود تتناسب دوما مع عدد الإلكترونات المارة في السلسلة أى مع كمية الكهرباء .

٢ - إن مرور كميات متساوية من الكهرباء أثناء التحليل الكهربائى مختلف المركبات الكيمائية يؤدي إلى تحول كميات مكافئة من المواد .

لنفرض مثلا أن تيارا كهربائيا يمر بالتتابع في مجموعة من محاليل المواد لثالية : HCl و $AgNO_3$ و $CuCl_2$ و $SnCl_4$ (الشكل ٨٦) . ونحدد بعد فترة من الزمن كميات النواتج الحاصلة أثناء التحليل الكهربائى . فنجد عندئذ أنه في الفترة التي ينطلق خلالها جرام واحد (أى مول واحد من الذرات) من الهيدروجين من محلول حمض الهيدروكلوريك تترسب من المحاليل الأخرى الكتل التالية من الفلزات :

الإلكتروليت	$AgNO_3$	$CuCl_2$	$SnCl_4$
كتلة الفلز لشحور على الكاثود مقدرة بالجرام	١٠٧, ٩	٣١, ٨	٢٩, ٧
الكتلة الذرية للفلز	١٠٧, ٨٦	٦٣, ٥٥	١١٨, ٦٩

وبمقارنة كتل الفلزات المتحررة مع كتلها الذرية ، نجد أنه يتحرر مول واحد من ذرات الفضة ونصف مول من ذرات النحاس وربع مول من ذرات القصدير . وبتعبير آخر فإن كميات المول المتشكلة على الكاثود تساوى مكافئات هذه المواد . وتتوصل إلى النتيجة نفسها عند قياس كميات المواد المتحررة على الأنود . وهكذا يتحرر في كل من الوعاء الأول والثالث والرابع ٣٥,٥ جرام من الكلور ، كما تتحرر ٨ جرامات من الأكسجين في الوعاء الثانى . وهنا نرى بسهولة أن كميات المواد المتكونة متساوية لمكافئاتها .

وإذا درسنا القانون الثانى للتحليل الكهربائى من وجهة نظر النظرية الإلكترونية أدركنا بسهولة سبب تحور المواد أثناء التحليل الكهربائى بكميات متكافئة كيميائيا . فلنأخذ على سبيل المثال التحليل الكهربائى للكلوريد النحاسيك . فعندما يترسب النحاس من المحلول يلتقط كل أيون منه إلكترونين من الكاثود في الوقت الذى يعطى فيه أيونان من الكلوريد الإلكترونات إلى الأنود ويتحولان إلى ذرتين من الكلور . إذن سيكون عدد ذرات النحاس المتحررة أقل دوما بمرتين من عدد ذرات الكلور المتحررة . وهذا يعنى أن كتل النحاس والكلور تتناسب مع كتلها المكافئة .

ولقد ثبت نتيجة للتجارب المختلفة أن كمية الكهرباء اللازمة بتحول مكافئ واحد من المادة تساوى ٩٦٤٨٥ كولون (تؤخذ هذه القيمة للتبسيط مساوية ٩٦٥٠٠ كولون) . وتسمى كمية الكهرباء هذه بالفارادى ويرمز لها بالحرف F

يسمح القانون الثانى في التحليل الكهربائى بحساب مكافئات مختلف العناصر بطريقة مباشرة ، كما تعتمد عليه جميع الحسابات المتعلقة بالعمليات الكيميائية الكهربائية في الصناعة .

وأخيرا يسرى هذان القانونان على التحليل الكهربائى للمحاليل والصفهات والإلكتروليتات الصلبة ذات الموصلية الأيونية الصرفة .

١٠٣ - التحليل الكهربائى في الصناعة . تظهر أهمية التحليل الكهربائى أثناء تطبيقه في الميتالورجيا والصناعة الكيميائية وعمليات طلى الفلزات .

ففي الميتالورجيا يستعان بالتحليل الكهربائى للمركبات المصهورة والمحاليل المائية من أجل الحصول على الفلزات وتنقيتها إلكتروليتيا أى تنقية الفلزات من الشوائب الضارة واستخلاص المكونات الثنية من المركبات .

يستخدم التحليل الكهربائى للصفهات في الحصول على الفلزات التي تتمتع بمجهود إلكترودية سالبة جدا كما تحضر بواسطته بعض خلائط هذه الفلزات .

ومن المعلوم أن الإلكتروليت ونواتج التحليل الكهربائى يمكن أن تتفاعل عند درجة حرارة عالية مع بعضها البعض ومع الهواء والمواد التي يصنع منها الإلكترودات ووعاء التحليل الكهربائى . وتعتقد من جراء ذلك عملية التحليل الكهربائى البسيطة من حيث المبدأ (كعملية التحليل الكهربائى لـ $MgCl_2$ أثناء تحضير المغنسيوم) .

والإلكتروليت المستخدم عادة في التحليل الكهربائى ليس مجرد مركبات مصهورة مستقلة وإنما هو خليط من هذه المركبات . وأهم مزية لهذه الخلائط هي سهولة انصهارها النسبية مما يسمح بإجراء التحليل الكهربائى عند درجة حرارة أكثر انخفاضا .

يستخدم التحليل الكهربائى للصفهات في الوقت الحاضر من أجل الحصول على الألومنيوم والمغنسيوم والصوديوم والليثيوم والبريليوم والكالسيوم ولكنه لا يستخدم عمليا لتحضير البوتاسيوم والباريوم والروبيديوم والسيزيوم نظرا لأن الفاعلية الكيميائية لهذه

الفلزات كبيرة ولأنها تذوب جيدا في الأملاح المصهورة. وفي السنوات الأخيرة بدأ استخدام التحليل الكهربائي للمواد المصهورة في تحضير بعض الفلزات الصعبة الانصهار. يسمى الفصل الإلكتروليتي للفلز من المحلول بالاستخلاص الكهربائي. فالمواد الخام البسيطة أو المركزة (راجع البند ١٩٢) تعرض لمعالجة بمواد معينة ينتقل الفلز بعدها إلى المحلول الذي يحول بعد تنقيته من الشوائب إلى عملية التحليل الكهربائي. وهنا يترسب الفلز على الكاثود ويكون في معظم الحالات على درجة عالية من النقاوة. ويحضر بهذه الطريقة كل من الزنك والنحاس والكاديوم.

تجرى التنقية الإلكتروليتية للفلزات بغية فصل الشوائب منها وتحويل المكونات الموجودة فيها إلى نواتج تسهل معالجتها. وتصب من الفلز المنقى صفائح تستخدم كأنودات في وعاء التحليل الكهربائي. وعند مرور التيار يتعرض الفلز للذوبان الأنودي أي أنه ينتقل إلى المحلول على شكل كاثيونات. وبعد ذلك تنفرض كاثيونات الفلز على الكاثود مكونة راسبا متراسا من الفلز النقي. أما الشوائب الموجودة على الأنود، فإما أن تبقى على حالها دون ذوبان وترسب على شكل أوساخ أو أنها تنتقل إلى الإلكتروليت حيث تنفصل منه دوريا أو باستمرار.

وكمثال على ذلك، سندرس فيما يلي التنقية الإلكتروليتية للنحاس. وهنا تلعب كبريتات النحاس دور المكون الرئيسي للمحلول. فهي الملح الأكثر انتشارا والأرخص ثمنا لهذا الفلز. ولكن محلول $CuSO_4$ يتمتع بموصلية كهربائية منخفضة لذا يضاف حمض الكبريتيك إلى الإلكتروليت بغية تحسين هذه الموصلية، كما تضاف إلى المحلول كميات قليلة من مواد تساعد في الحصول على راسب متراس من الفلز.

ويمكن تقسيم الشوائب الفلزية الموجودة في النحاس غير المنقى إلى فئتين:

١ - Fe و Zn و Ni و Co. تملك هذه الفلزات جهودا الكترودية ذات قيمة سالبة أكبر منها عند النحاس. ولهذا فهي تذوب أنوديا مع النحاس ولكنها لا ترسب على الكاثود بل تتجمع في الإلكتروليت ولهذا السبب يبقى الإلكتروليت دوريا.

٢ - Au و Ag و Pb و Sn. لا يتعرض الفلزان الثمينان (Au و Ag) للذوبان الأنودي بل يترسبان أثناء العملية على الأنود حيث يشكلان مع الشوائب الأخرى أوساخا تستخلص دوريا. أما الرصاص والقصدير فيذوبان مع النحاس ولكنها يكونان في

الإلكتروليت مركبات ضعيفة الذوبان تترسب ثم تفصل من المحلول أيضا. هذا وتطبق الإلكتروليتية على النحاس والنيكل والرصاص والقصدير والفضة والذهب.

يستخدم التحليل الكهربائي في عمليات الطلي الكهربائي (galvanostegy) والصب الكهربائي (galvanoplasty). فعمليات الطلي الكهربائي تعتمد على التحليل الكهربائي لتغطية سطح السلع الفلزية بطبقات من فلزات أخرى بغية حماية هذه السلع من التآكل ولإعطاء سطحها قساوة وصلادة معينة كما يستعان بها لأغراض الزخرفة والترتين أيضا. ومن أهم العمليات الحلقانية المستخدمة في الصناعة نذكر عمليات الطلاء بالكروم (الكروماتة chroming) والزنك (zink plating) والنيكل (nickel plating). ويتلخص مبدأ الطلاء الحلقاني فيما يلي: تنظف جيدا السلعة المراد تغطيتها من الأوساخ والدهون وتغمس في محلول يحوي ملح الفلز الذي يجب أن تغطي به. ثم توصل السلعة بسلسلة تيار ثابت حيث تلعب دور الكاثود. فعند مرور التيار تترسب على السلعة طبقة من الفلز الوافي. ويحصل على تغطية جيدة عندما يكون الراسب متراسا ومؤلفا من بلورات دقيقة. فهذا الراسب يتمتع، بالإضافة إلى ذلك، بخواص ميكانيكية جيدة.

تهدف عملية الصب الكهربائي إلى الحصول على نسخ دقيقة فلزية من نماذج وقوالب معينة وذلك بالترسيب الكهربائي للفلز. وتحضر بهذه الطريقة القوالب (matrix) اللازمة لصب مختلف السلع (كالأسطوانات الموسيقية والأزرار وغيرها) وكذلك القوالب المستخدمة في تشكيل وزخرفة الجلد والورق ومخططات الأجهزة الإلكترونية المطبوعة وكليشات الطباعة. وقد اكتشف هذه الطريقة الأكاديمي الروسي ب. ياكوبي (١٨٠١ - ١٨٧٣) في الثلاثينيات من القرن الماضي.

تنتمي إلى العمليات الحلقانية أنواع أخرى من المعالجة الكيميائية الكهربائية لسطح الفلزات: كالتلميع الكهربائي للفولاذ والمعالجة الأكسيدية للألومنيوم والمغنسيوم. وهذه الأخيرة هي معالجة أنودية للفلز تتغير أثناءها بصورة معينة بنية الطبقة الأكسيدية الموجودة على سطح الفلز. وتؤدي هذه المعالجة إلى رفع مقاومة الفلز للتآكل وإعطائه شكلا خارجيا جميلا.

هذا وتُحضر بواسطة التحليل الكهربائي في الصناعة الكيميائية مواد مختلفة منها الفلور والكلور والصودا الكاوية والهيدروجين النقي جدا والكثير من المؤكسدات وبخاصة بيروكسيد (فوق أكسيد) الهيدروجين.

١٠٤ - الاستقطاب الكيميائي الكهربائي . فرط الجهد . عندما يوجد الإلكترود في جهد يساوي الجهد التوازني ، فإنه يتحقق عليه التوازن الكيميائي الكهربائي :



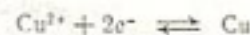
ولدى ازدياد جهد الإلكترود نحو الجهد الموجبة أو السالبة يبدأ سير عملية الأكسدة أو الاختزال عليه . ويسمى انحراف جهد الإلكترود عن قيمته التوازنية بالاستقطاب الكيميائي الكهربائي أو الاستقطاب اختصارا .

يمكن أن ينشأ الاستقطاب بضم الإلكترود إلى سلسلة تيار ثابت . ولهذا الغرض لا بد من تركيب خلية كهروكيميائية مؤلفة من إلكتروليت وإلكترودين أحدهما الإلكترود المدروس والثاني إلكترود مساعد . ولدى ضم هذه الخلية إلى سلسلة تيار ثابت يمكن جعل الإلكترود المدروس كاثودا أو أنودا (أثناء الضم العكسي للخلية) . وتسمى طريقة الاستقطاب هذه بالاستقطاب من مصدر خارجي للطاقة الكهربائية .

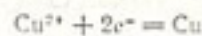
ولندرس الآن مثالا بسيطا على الاستقطاب : لنفرض أن الإلكترود النحاس يوجد في محلول من CuSO_4 تركيزه الوزني الجزئي ٠,١ ونخال من الشوائب بما في ذلك الأكسجين الذي يذوب في المحلول . يبقى جهد هذا الإلكترود عند الدرجة ٢٥°م مساويا للجهد التوازني طالما أن السلسلة غير مغلقة وهو يساوي :

$$\varphi = 0,337 + 0,030 \lg 10^{-1} \approx 0,31 \text{ V}$$

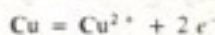
ويتحقق على سطح تلامس الفلز مع المحلول التوازن الكيميائي الكهربائي التالي :



لنربط الإلكترود بالقطب السالب لمصدر التيار (أى نجعله كاثودا) . فالغائض من الالكترونات الذي سيظهر الآن على الإلكترود سيحرف جهد الإلكترود نحو الجهة السالبة وسيختل التوازن في الوقت نفسه . وستجذب الالكترونات كاثيونات النحاس من المحلول أى ستجرى عملية الاختزال :



ولنربط الآن الإلكترود بالقطب الموجب لمصدر التيار (أى نجعله أنودا) ، فيتزاح جهد الإلكترود نحو الجهة الموجبة ويختل التوازن أيضا نظرا لانفصال قسم من الالكترونات . وستجرى الآن على الإلكترود عملية الأكسدة وذلك لأن الالكترونات تتحرر أثناء هذه العملية :



إذن ، فاستقطاب الإلكترود نحو الجهة السالبة يرتبط بسير عملية الاختزال ، أما الاستقطاب نحو الجهة الموجبة ، فيتوقف على سير عملية الأكسدة . ويطلق على عملية الاختزال اسم آخر هو العملية الكاثودية كما تسمى عملية الأكسدة بالعملية مألنودية . وبناء على ذلك يسمى الاستقطاب نحو الجهة السالبة بالاستقطاب الكاثودي وتطلق تسمية الاستقطاب الأنودي على الاستقطاب نحو الجهة الموجبة .

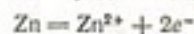
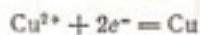
هناك طريقة أخرى لاستقطاب الإلكترود وهي ربطه بحملة كهربائية كيميائية تكون قيمة جهدها الإلكترودي أكبر سلبا أم إيجابا من قيمة جهد الإلكترود المدروس .

ولندرس عمل خلية جلفانية من النحاس والزنك . فعندما تكون السلسلة مفتوحة يتحقق على الإلكترودين النحاس والزنك توازن كيميائيان كهربائيان يد أن الجهدين الإلكتروديين اللواقحين هذين التوازنين يكونان مختلفين وبساويان في حالة محلول تركيزه الوزني الجزئي ٠,١ مائلي :

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,337 + 0,030 \lg 10^{-1} \approx 0,31 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,763 + 0,030 \lg 10^{-1} \approx -0,79 \text{ V}$$

وعند قفل السلسلة يقوم الإلكترودات بالتأثير على بعضها بعضا تأثيرا استقطائيا : إذ يتزاح جهد الإلكترود النحاسي تحت تأثير الاتصال بالإلكترود الزنكي نحو الجهة السالبة بينما ينحرف جهد الإلكترود الزنكي تحت تأثير الاتصال بالإلكترود النحاسي نحو الجهة الموجبة . وينصير آخر ، فإن الإلكترود النحاسي يستقطب كاثوديا بينما يستقطب الإلكترود الزنكي أنوديا . وفي الوقت نفسه يختل التوازن الكيميائيان الكهربائيان على الإلكترودين ويبدأ سير عمليتين هما العملية الكاثودية على الإلكترود النحاسي والعملية الأنودية على الإلكترود الزنكي :



إن استقطاب الإلكترود شرط لازم لسير العملية الإلكترودية . وعلاوة على ذلك ، فإن سرعة العملية الإلكترودية تتعلق بقيمة هذا الاستقطاب : إذ كلما اشتد استقطاب الإلكترود ازدادت سرعة نصف التفاعل الحادث عليه .

وبالإضافة إلى قيمة الاستقطاب تؤثر على سرعة العمليات الإلكترودية بعض العوامل الأخرى . وسندرس في هذا المجال الاختزال الكاثودي لأيونات الهيدروجين . فعندما يكون

الكاثود مصنوعاً من البلاتين ، فإن انطلاق الهيدروجين بالسرعة المطلوبة يتطلب قيمة معينة للاستقطاب الكاثودي . وعند استبدال الإلكترود البلاتيني بالإلكترود من الفضة (مع عدم تغير الشروط الأخرى) يتطلب الحصول على الهيدروجين بالسرعة السابقة استقطاباً أكبر منه في الحالة الأولى . وعند استبدال الكاثود بكاثود من الرصاص يصبح الاستقطاب اللازم أكبر من ذلك أيضاً . وعليه تختلف الفاعلية الحفزية للفلزات بالنسبة إلى عملية اختزال أيونات الهيدروجين . ويسمى الاستقطاب اللازم لسير العملية الإلكترودية بسرعة معينة بفرط جهد العملية الإلكترودية المعنية . إذن يختلف فرط جهد انطلاق الهيدروجين على فلزات مختلفة .

هذا وتدرج في الجدول ٢٠ قيم الاستقطاب الكاثودي الذي يجب أن يتحقق على الكاثود كي ينحدر صليبه الهيدروجين بسرعة قدرها ٠,١ ملل في الدقيقة من كل ١ سم^٢ من السطح العملي للإلكترود . وتعود هذه القيم إلى محاليل تركيزها ١ عياري .

إن تبيان العلاقة بين قيمة الاستقطاب وسرعة العملية الإلكترودية يعتبر طريقة هامة في دراسة العمليات الكهربية الكيميائية . وعندئذ توضع عادة نتائج القياسات على شكل منحنيات استقطابية أي منحنيات علاقة كثافة التيار على الإلكترود بقيمة الاستقطاب . وبالعكس شكل منحنى الاستقطاب هذه العملية الإلكترودية أو تلك خصائص سير هذه العملية . ويستعان بطريقة منحنيات الاستقطاب في دراسة حركية وآلية تفاعلات الأكسدة والاختزال وشغل الخلايا الجلفانية وظواهر تآكل وسليبه الفلزات والحالات الأخرى في التحليل الكهربائي .

الجدول ٢٠

فرط جهد تحرج الهيدروجين على فلزات مختلفة

فلز الإلكترود	الإلكتروليت	فرط جهد تحرج الهيدروجين بالفلز	فرط جهد تحرج الإلكترود	الإلكتروليت	فرط جهد تحرج الهيدروجين بالفلز
الحديد	HCl	٠,٥	الزنك	H ₂ SO ₄	١
النحاس	H ₂ SO ₄	٠,٦	الزئبق	H ₂ SO ₄	١,٢
الفضة	HCl	٠,٧	الرصاص	H ₂ SO ₄	١,٣

ولقد ساهم العالم السوفيتي أ. ن. فرومكين^{١٠} مساهمة كبرى في تطوير حركية العمليات الإلكترودية ونظرية فرط الجهد .

^{١٠} ألكسندر فرومكين (١٨٩٥ - ١٩٧٦) أكاديمي واختصاصي سوفيتي بارز في مجال الكيمياء الكهربائية وحاز على جائزة لينين وجوائز الدولة . وضع النظرية الكمية لتأثير المجال الكهربائي على امتزاز الجزيئات . وقد طور علم دراسة بناء الحد الفاصل بين القطر والهلول وساهم مساهمة كبرى في تطوير نظرية القوة الدافعة الكهربائية للحلية الجلفانية .

الباب العاشر

الجمل المشتتة أو المبعثرة .

الفروانيات

١٠٥ - الحالة المشتتة للمادة . الجمل المشتتة . يمكن الحصول على بلورات ذات حجم

مختلفة من أية مادة كانت كالسكر أو كلوريد الصوديوم مثلاً . وتبقى البلورات ، مهما كانت حجمها ، محتفظة بالبنية الداخلية للمادة المعنية أي أنها تحتفظ بشبكة بلورية جزيئية أو أيونية .

تتكون عند ذوبان بلورات السكر أو كلوريد الصوديوم في الماء محاليل جزيئية أو أيونية بالترتيب . إذن ، فالمادة الواحدة يمكن أن توجد بدرجات تبعثر مختلفة : كأن تتألف مثلاً من دقائق مرئية ضخمة (< ٠,٢ - ٠,١ مليمتر قدرة تبيين أو تحليل العين resolving power) أو دقائق مرئية ميكروية (من ٠,٢ - ٠,١ مليمتر إلى ٤٠٠ - ٣٠٠ نانومتر^{١١} . قدرة تحليل المجهر (الميكروسكوب) عند الإضاءة بضوء أبيض) أو توجد في حالة جزيئية (أو أيونية) .

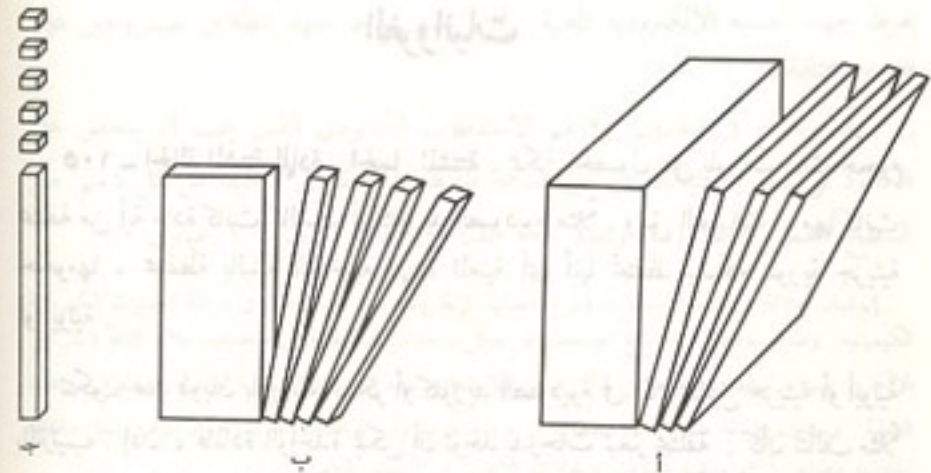
ولقد تكون تدريجياً انطباع مفاده أنه يوجد بين عالم الجزيئات والدقائق المرئية الميكروية مجال آخر تبعثر فيه المادة وتملك مجموعة من الخواص الجديدة الناجمة عن هذا الشكل لتنظيم المادة .

ولتصور أنه لدينا مكعب من مادة ما نقطعه بموازاة أحد مستوياته ثم نبدأ بتقطيع

^{١١} ستكون دراستنا في هذا الباب منحصرة في عالم القيم الصغيرة . ونذكر هنا أن الوحدات في الجملة SI هي :

١ م (متر) = ١٠^٩ سم (سنتيمتر) = ١٠^٦ م (مليمتر) = ١٠^٣ مك م (ميكرومتر) = ١٠^٠ م (ناتومتر) . وهناك وحدات أخرى شائعة الاستعمال منها : مك (ميكرون) وم مك (مليميكرون) علماً بأن ١ سم = ١٠^١ م = ١٠^٤ مك = ١٠^٧ م مك . إذن : ١ م = ١٠^٩ م = ١٠^٦ م مك = ١٠^٣ م مك = ١٠^٠ م مك .

الصفائح (الرقائق) النانجة إلى عصابات تقطعها بدورها إلى كعبيات (شكل ٨٧) فنحصل نتيجة ذلك على جمل مبعثرة صفائحية وليفية وجسيمية. فإذا كان سمك الصفائح وقطر الألياف أو الحبيبات أصغر من قدرة تحليل المجهر الضوئي، كان من المتعذر الكشف عنها بواسطة هذا المجهر. وتسمى عندئذ مثل هذه الدقائق غير المرئية في المجهر الضوئي بالدقائق الغروانية. أما الحالة المبعثرة للمادة التي تتراوح فيها أبعاد الدقائق من ٤٠٠ - ٣٠٠ نانومتر إلى ١ نانومتر، فتسمى بالحالة الغروانية للمادة.



شكل ٨٧. التشتت الأحادي والتثالي والتثالي الأبعاد للمادة يؤدي إلى تشكل جمل مشتت صفائحية (أ) وليفية (ب) وجسيمية (ج).

تعتبر الجمل المشتتة (المبعثرة) جملًا غير متجانسة. فهي تتألف من طور مستمر متصل يسمى بوسط التثبيت أو الوسط المشتت (dispersion medium) توجد فيه دقائق متبعثرة ذات حجم وشكل معينين وتكون جميعها الطور المشتت أو المشتتة (dispersed phase) وبما أن الطور المشتت يوجد على شكل دقائق صغيرة مستقلة، لذا تسمى الجمل المشتتة، بخلافًا للجمل غير المتجانسة ذات الأطوار المتصلة، بالجمل غير المتجانسة الميكروية، كما تسمى الجمل المشتتة الغروانية بالجمل غير المتجانسة فوق الميكروية، وذلك للتأكيد على أن الحدود الفاصلة بين الأطوار في هذه الجمل لا يمكن كشفها في المجهر الضوئي. فالحالة الغروانية هي حالة عالية التشتت للمادة.

عندما تكون المادة في المحلول على شكل جزيئات أو أيونات، فإن هذا المحلول يسمى بالمحلول الحقيقي، أي محلول متجانس وحيد الطور.

إن الشرط اللازم للحصول على جمل مشتتة هو عدم ذوبان المادة المشتتة والوسط المشتت في بعضها بعضًا. فثلاً لا يمكن الحصول على محاليل غروانية للسكر أو كلوريد الصوديوم في الماء ولكن يمكن الحصول على محاليل كهذه في الكيروسين أو البنزين حيث لا تذوب هاتان المادتان عمليًا.

تصنف الجمل المشتتة حسب نشتها والحالة التجمعية لكل من الطور المشتت ووسط التشتت وشدة التفاعل فيما بينها كما يؤخذ هنا بعين الاعتبار وجود أو عدم وجود بني في الجمل المشتتة.

ويعبر كميًا عن تشتت المادة بدرجة التشتت (أو درجة التبعثر D) وهي مقدار يساوي مقلوب بعد (a) الدقائق المشتتة:

$$D = \frac{1}{a}$$

وهنا ترمز إما إلى قطر الدقائق الكروية أو الليفية أو إلى طول ضلع الدقائق المكعبة أو سمك الرقائق (الصفائح).

وتساوي درجة التشتت عدد الدقائق التي يمكن صفها مرتانصة في سلسلة (أو في رزمة من الرقائق) على مدى سنتيمتر واحد. هذا وتدرج في الجدول ٢١ الحدود المتفق عليها شرطياً لأبعاد الدقائق في جمل يختلف فيها تشتت المادة.

تسمى الجمل التي تكون فيها جميع دقائق الطور المشتت ذات أبعاد متساوية بالجمل وحيدة التشتت (الشكل ٨٨ أوب).

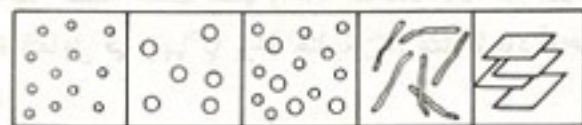
الجدول ٢١

تصنيف الجمل المشتتة حسب درجة التشتت

الجمل	تبعثر المادة	قطر الدقائق بالسم	درجة التشتت D : سم ^{-١}	عدد الذرات في دقيقة واحدة
الجمل ذات التشتت الخشت	تبعثر عشت	١ - ١٠ ^{-١}	١ - ١٠	١٠
	تبعثر ميكروي	١٠ ^{-١} - ١٠ ^{-٢}	١٠ - ١٠ ^١	١٠
الجمل العالية التشتت	تبعثر غرواني	١٠ ^{-٢} - ١٠ ^{-٣}	١٠ ^١ - ١٠ ^٢	١٠ - ١٠ ^١
الجمل الجزئية والأيونية	تبعثر جزئي وأيوني	١٠ ^{-٣} - ١٠ ^{-٤}	١٠ ^٢ - ١٠ ^٣	١٠ >

أما دقائق الطور المشتت ذات الأبعاد المختلفة ، فتشكل جملا متعددة النشت (الشكل ٨٨ ، ج) .

إن عدد ذرات المادة الموجودة في الطبقة السطحية يزداد على الحد الفاصل بين الأطوار ، بالمقارنة مع عددها داخل حجم دقائق الطور المشتت ، كما ازدادت درجة



الشكل ٨٨ . الجمل ذات النشت الحر : (أ ، ب ، ج) جمل مشتتة جسيمية (جسيمية) ، (د) جملة ليفية ، (هـ) جملة صفائحية ، (أ ، ب) جملة وحدة النشت ، (ج) جملة متعددة النشت .

النشت . وتزمر النسبة بين السطح والحجم إلى السطح النوعي ($S_{sp} = S/V$) وهو يساوى في حالة الدقائق الكروية :

$$S_{sp} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$$

وفي حالة الدقائق المكعبة :

$$S_{sp} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

حيث r و d نصف قطر وقطر الكرة على التوالي و l طول ضلع المكعب .

وهكذا يساوى السطح النوعي لمادة مقسمة إلى مكعبات ميكرونية 6×10^6 سم^{-١} . فن كل ١ سم^٣ يتكون هنا 10^{10} مكعبا ميكرونيا يبلغ سطحها الكلى ($S = S_{sp} \cdot V$) 6×10^6 سم^٢ (6 م^2) . وإذا تابعنا تقسيم (سم^٣ من المادة حتى الحصول على مكعبات ذات نشت غرواني يبلغ طول ضلعها مثلاً 10^{-6} cm (10 nm) أصبح عدد المكعبات 10^{10} دقيقة يبلغ سطحها الكلى 6×10^6 سم^٢ (600 م^2) و سطحها النوعي 6×10^6 سم^{-١} .

إذن ، فكما ازداد نشت المادة ازدادت أهمية خواصها التي تتعين بالظواهر السطحية ، أى بمجموع العمليات التي تحدث على السطح الفاصل بين الأطوار . وعليه تميز الجمل المشتتة بسطح نوعي كبير للطور المشتت ويحدث تفاعل كيميائي فيزيائي بين الطور المشتت ووسط النشت على الحد الفاصل بين الأطوار .

ويعزى تنوع الجمل المشتتة إلى أن الأطوار المكونة لها يمكن أن تتواجد في أية حالة من الحالات التجمعية الثلاث . ولدى كتابة الحالة التجمعية للجمل المشتتة يشار أولاً بالأحرف g (غاز) و l (سائل) و s (صلب) إلى الحالة التجمعية لوسط النشت ثم توضع العلامة - وتكتب بعدها الحالة التجمعية للطور المشتت .

تسمى الجمل المشتتة في وسط نشت غازي بالأيروسولات (aerosols) . فالضباب هو أيروسول ذو طور مشتت سائل ($g_1 - l_2$) أما الغبار والدخان ، فكلاهما أيروسول ذو طور مشتت صلب ($g_1 - s_2$) . فالغبار يتكون أثناء تبخر أو نشت المواد بينما يتكون الدخان أثناء تكاثف المواد الطيارة .

والرغوة foam هي نشت الغاز في السائل ($l_1 - g_2$) علما بأن السائل يتحول في الرغوة إلى صفائح رقيقة تفصل بين فقاعات الغاز . وتعرف المستحلبات (emulsions) بأنها جمل مشتتة يتوزع فيها سائل في سائل آخر لا يذوب فيه السائل الأول ($l_1 - l_2$) أما الجمل الضعيفة النشت للدقائق الصلبة في السوائل ($l_1 - s_2$) ، فتسمى بالمعلقات (suspensions) ، بينما تسمى الجمل العالية النشت بالمحاليل الغروانية أو الصولات* (sols) وغالبا ما تسمى بالليوسولات للتأكيد على أن وسط النشت هنا هو سائل (من الكلمة اليونانية lyos وتعنى السائل) . ويطلق على الصولات اسم الهيدروصولات أو الصولات المائية عندما يكون وسط النشت ماء ، بينما تسمى بالصولات العضوية عندما يكون هذا الوسط سائلا عضويا .

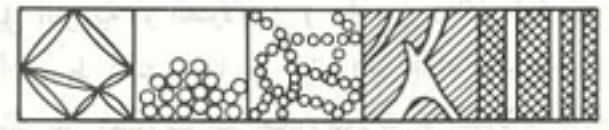
يمكن أن نشت الغازات أو السوائل أو الأجسام الصلبة في وسط نشت صلب . ويسمى إلى الجمل $g_1 - s_2$ (أنواع الرغوة الصلبة) كل من البلاستيك الرغوي والحرسانة (البيتون) الرغوية والحفان والحيت والعلقات اللوثة بالغازات . ويمكن النظر إلى للمعجات على أنها أنواع من الرغوة الصلبة الخاصة . ويوجد الغاز في الرغوة الصلبة على

* إن التعبير صول مشتق من الكلمة اللاتينية solutio ، وتعنى المحلول . ولقد اعتمد هذا التعبير قبل إثبات الاختلاف الجذري بين المحاليل الغروانية كجمل غير متجانسة والمحاليل الحقيقية .

شكل خلايا مغلقة مستقلة يفصل بينها وسط التشتت وكمثال على الجملة 12 - 51 نذكر اللؤلؤ الطبيعي وهو عبارة عن كربونات الكالسيوم الخاوية على الماء بصورة منتشرة غروانية .

وللجمال المشتتة من النوع 52 - 51 أهمية عملية. وتنتمي إليها أهم مواد البناء (كالحرسانة مثلا) والمواد الحرفية الفلزية والمواد الزجاجية البلورية. كما تنتمي إليها بعض الخلاط وأنواع الزجاج اللون والبنا وبعض العادن وخاصة بعض الأحجار الكريمة والعديد من الصخور البركانية التي تنفصل فيها البلورات أثناء تجمد الصهارة (الماجما magma). يتكون الزجاج اللون من جراء انتشار شوائب الفلزات أو أكسيدها في الزجاج السيليكوني فيتلون بلون معين. فمثلاً يتنوى الياقوتي الأحمر على 0.1-0.1% من الذهب الذي تبلغ أبعاد دقائقه 4-3 ميكرومتر. ولقد درس لوموتوسوف شروط تظهير الزجاج الياقوتي الأحمر وغيره من أنواع الزجاج اللون. فالزجاج اللون المثلج البنا هو زجاج سليكاني يتنوى على مواد خضائية pigments (ZrO₂, TiO₂, SiO₂) تلون الزجاج وتعمله غير شفاف. والأحجار الكريمة هي غالباً أكاسيد فلزات مشتتة في الألومينا (أكسيد الألمونيوم) أو الكوارتز (الياقوت الأحمر مثلا هو Cr₂O₃ مشتت في Al₂O₃).

والجمال المشتتة يمكن أن تكون حرة (الشكل 88) أو مرتبطة (الشكل 89، أ - ج) وذلك تبعاً لغياب أو وجود تفاعل بين دقائق الطور المشتت. وتنتمي الأبروصولات واللبوصولات والمعلقات المخففة والمستحلبات إلى الجملة المشتتة الحرة. فهي تستطيع الانسياب، ودقائق الطور المشتت فيها ليست على اتصال فيما بينها وتشارك في الحركة الحرارية العشوائية وتتقل حرة تحت تأثير ثقلها. أما الجملة المشتتة المرتبطة، فهي جملة صلبة تتكون من تلاحق دقائق الطور المشتت مما يؤدي إلى نشوء بنية على شكل هيكل أو شبكة. وتحدد هذه البنية انسياب الجملة المشتتة وتساعد على المحافظة على شكلها.



الشكل 89. جمال ذات تشتت مرتبط (أ، ب، ج) وجمال ذات تشتت شعري (د، هـ):

هلام (أ)، عتارة ذات بنية متزامنة (ب) وبنية رخوة، مقطرة، (ج).

وتسمى مثل هذه الجملة الغروانية بالجللات أو الهلامات (gels). والوصول يتحول إلى جل أو هلام عند انخفاض ثباته ويسمى هذا التحول بالتحول الهلامي (أو الجلنتة gelatinization). والشكل الصفائحي والمطوط جداً للدقائق المشتتة يزيد

احتمال حدوث تقارب فيما بينها كما يساعد على تشكل الجللات عندما يكون تركيز الطور المشتت صغيراً. فالمساحيق والمستحلبات المركزة والمعلقات (المعاجين) والرغوة كلها أمثلة على الجملة المشتتة المرتبطة. كما أن التربة المتكونة نتيجة تلاحق وتماسك الدقائق المشتتة للمواد المعدنية والعضوية ما هي إلا جملة مشتتة مرتبطة.

وقد تتخلل الكتلة المترابطة للمادة مسامات وممرات شعرية، فتكون عندئذ ما يسمى بالجمال المشتتة الشعرية (الشكل 89، ج، د) مثل لب الخشب والأغشية المختلفة والجلد والورق والكرتون والقماش.

106 - حالة المادة على الحد الفاصل بين الأطوار. إن جميع السوائل والأجسام

الصلبة محدة سطح خارجي يفصلها عن أطوار ذات تركيب وبنية أخرى كالبخار مثلاً أو السائل أخر أو جسم صلب آخر. وتختلف خواص المادة الواقعة على هذا السطح الفاصل الذي لا يتعدى سمكة عدة أقطار من الذرات أو الجزيئات عن خواصها داخل الطور. ففي داخل مادة نقية سواء كانت في حالة صلبة أو سائلة أو غازية يكون كل جزيء محاطاً بجزيئات مماثلة. بينما تكون الجزيئات في الطبقة الفاصلة بين طورين على اتصال مع عدد مختلف من الجزيئات (على السطح الفاصل بين سائل وبخاره أو جسم صلب وبخاره) أو مع جزيئات ذات طبيعة كيميائية مختلفة (على السطح الفاصل بين سائلين قليلي الذوبان فيما بينهما). وكلما ازداد الاختلاف في توتر القوى المؤثرة بين الجزيئات في كل طور ازدادت طاقة جهد السطح الفاصل بين الطورين والتي تسمى اختصاراً بالطاقة السطحية.

تعرف الطاقة السطحية الحرة النوعية (σ) بأنها الشغل المبذول في عملية عكوسة ومتساوية الدرجة تشكل أثناءها وحدة سطح جديد يفصل بين طورين. ويساوي هذا الشغل تغير الجهد الايسوباري في العملية المذكورة (راجع البند 67). وتسمى هذه الطاقة في حالة الحد الفاصل بين طورين متكاثفين بالتوتر الحدي، بما تسمى في حالة الحد الفاصل بين السائل وبخاره بالتوتر السطحي.

إن وحدات قياس التوترين السطحي والحدي هي وحدات شغل (نذكر هنا بأن 1 ارج (ارغ) = 1 دابن · سم = 10⁻⁷ جول وأن 1 م² = 10⁴ سم²):

$$1 \text{ ارج} = 10^{-7} \text{ جول} = \frac{1 \text{ دابن}}{1 \text{ سم}^2}$$

وتتعلق قيمة σ بطبيعة الطورين المتلامسين ودرجة الحرارة والمواد المذابة .

تترواح قيمة التوتر السطحي على الحد الفاصل بين معظم السوائل النقية والهواء المشبع بأنجرتها (وسط ضعيف القطبية) ضمن المجال $1 - 10 \times 10^{-2}$ جول/م² ، وهو يساوي في حالة سائل شديد القطبية ، كالماء مثلا ، عند الدرجة ٢٠° مئوية $\sigma = 7,275 \times 10^{-2}$ جول/م² .

وتنخفض قيمة σ بارتفاع درجة الحرارة (نظراً لانخفاض التأثير المتبادل بين الجزيئات) إذ تصبح مساوية الصفر عند الدرجة الحدية التي يزول عندها الحد الفاصل بين السائل والبخار .

تبلغ قيمة σ عند الأملاح المصهورة بين الدرجتين ٤٠٠ و ١٠٠٠° مئوية حوالي ٠,٠٥ جول/سم² . وهي تساوي من أجل الزئبق عند درجة حرارة الغرفة ٠,٤٨ جول/سم² تقريبا ، بينما تتجاوز ١ جول/سم² عند الفلزات الأخرى وهي في حالة مصهورة .

تحدث جميع العمليات التلقائية في الانحلال المؤدى إلى انخفاض طاقة جيبس (راجع البند ٦٧) . وبصورة مماثلة ، تجري العمليات تلقائيا على الحد الفاصل بين طورين في الانحلال المؤدى إلى انخفاض الطاقة السطحية الحرة وتساوي هذه الطاقة حاصل ضرب قيمتها النوعية (σ) في السطح (S) . وفي جميع الجمل يسمى حاصل الضرب σS نحو القيمة الصغرى المحتملة في العملية المعنية وذلك عندما تحافظ هذه الجملة على ثابتة ثرموديناميكيا

وإذا كانت σ ثابتة ، فإن العمليات تحدث تلقائيا في اتجاه انخفاض السطح الكلي (S) مؤدية بذلك إلى انخفاض التشتت أى إلى تضخم الدقائق . ولهذا يحدث اندماج القطرات الصغيرة ونحوظها إلى ضباب أو غيوم ممطرة ومستحلبات ، كما يتم تجمع الدقائق العالية التشتت متحولة إلى أشكال أضخم . ويؤدى كل ذلك إلى تحريك الجمل المنتشتة : فالضباب والغيوم الممطرة تساقط كأمتار ، كما تنطبق المستحلبات (تتحول إلى طبقات) وتتخثر المحاليل الغروانية ، أى يفصل فيها وسط التشتت عن الطور المنتشت (المادة المتخثرة . الشكل ٨٩ . ب و ج) الذى يترسب أو أنها تتحول إلى جل أو هلام (الشكل ٨٩ . أ) عندما تكون دقائق الطور المنتشت مملوطة .

تسمى قدرة الجمل المنتشتة على الاحتفاظ بدرجة التشتت الخاصة بها بالثبات التجمعى . أما عدم الثبات التجمعى للحالة الغروانية للمادة ، فيميز هذه الحالة عن الجمل

ذات التشتت الحشن والجمل الجزيئية الثابتة تجمعا . ويعزى عدم الثبات التجمعى للحالة الغروانية للمادة إلى قابلية الجمل الغروانية على التغير مع الزمن أو تحت تأثير إضافات من مواد مختلفة* .

عندما يبقى السطح ثابتا في هذه الجملة أو تلك ، فإن الانخفاض التلقائى الذى يطرا على قيمة حاصل الضرب σS ينجم عن انخفاض قيمة σ على الحد الفاصل بين الأطوار . وهذا هو السبب في حدوث العمليات الامتزازية (راجع البند ١٠٩) التى ينجم عنها تغير في تركيز وتركيب المواد الواقعة على الحد الفاصل بين الأطوار . هذا وإن الاتجاه العام للعمليات التلقائية نحو خفض الطاقة السطحية الحرة لا يعتبر السبب في عدم ثبات الجمل العالية التشتت فحسب ، بل ويفتح المجال أمام ثبات التشتت وذلك عن طريق تغيير السطوح الفاصلة بين الأطوار (راجع البند ١١٣) .

إن الحالة العالية التشتت للمادة هي شكل خاص لتواجد هذه المادة . ولهذا ، فإن فرع العلوم الطبيعية الذى يدرس القوانين الكيميائية والفيزيائية للظواهر السطحية والجمل العالية التشتت غير المتجانسة قد تحول إلى مادة علمية مستقلة تسمى بالكيمياء الغروانية .

١٠٧ - الغروانيات والمحاليل الغروانية . قد تختلف البنية الداخلية للدقائق ذات الأبعاد الغروانية مما يؤثر تأثيرا ملموسا سواء على طرائق تحضير المحاليل الغروانية أو على خواصها . وهناك ثلاثة أنواع للبنية الداخلية للدقائق الأولية ذات الأبعاد الغروانية .

النوع الأول : المعلقانيات suspensoides (أو الغروانيات اللاعكوسة أو الغروانيات الليوفوبية « الحافة ») . تطلق هذه التسمية على المحاليل الغروانية للفلزات وأكاسيدها والهيدروكسيدات والكبريتيدات وغيرها من الأملاح . فالبنية الداخلية للدقائق الأولية للطور المنتشت في المحاليل الغروانية هذه المواد لا تختلف عن بنية المادة المتراسة الموافقة وهي مؤلفة من شبكة بلورية جزيئية أو أيونية . والمعلقانيات جمل عالية التشتت غير متجانسة وتحدد خواصها يكون السطح الفاصل بين الأطوار كبيرا جدا فيها . وهي تمتاز عن المعلقات بأنها ذات تشتت أضخم . ولقد سميت بهذا الاسم نظرا لأنها ، كالمعلقات ،

* ساهم نيقولاى يسكوف (١٨٨٠ - ١٩٤٠) وهو أستاذ في معهد متدييف للتكنولوجيا الكيميائية في موسكو مساهمة كبرى في دراسته عدم الثبات التجمعى كخاصة كيفية للحالة الغروانية وفي تطوير المفاهيم المتعلقة بثبات التشتت .

لا تستطيع البقاء فترة طويلة دون مثبت (stabilizer) للنشست . وسميت باللاعكوسة لأن الرواسب المثبتية بعد تبخر هذه المحاليل الغروانية لا تشكل صولا من جديد لدى تلامسها مع وسط النشست . كما سميت بالليوفوبية (كلمة مشتقة من كلمتين يونانيتين الأولى Iyo وتعني « أنا أبذئ » والثانية phobos وتعني « الخوف ») اعتقادا بأن الخواص المميزة للمحاليل الغروانية من هذا النوع ناجمة عن كون التفاعل بين الطور المشست ووسط النشست ضعيفا جدا . ويكون تركيز الصولات الليوفوبية صغيرا . فهو يقل عادة عن ٠,١ ٪ . أما لزوجتها . فنختلف قليلا عن لزوجة وسط النشست .

والصولات الليوفوبية ، كالجمل المشتتة عامة ، يمكن الحصول عليها حسب موقعها بين عالم الجزيئات وعالم الأجسام الكبيرة بطريقتين هما طريقة النشست أي تفتيت الأجسام الكبيرة وطريقة تكاثف المواد الذوابة الجزيئية أو الأيونية . فالتفتيت سواء عن طريق التكسير أو الجرش أو السحق يعطى مساحيق ضخمة النشست نسيبا (< ٦٠ ميكرومتر) . ويمكن الحصول على تفتيت أدق من ذلك بواسطة أجهزة خاصة تسمى بالمطاحن الغروانية أو الاستعانة بالظواهر فوق السمعية (أو الصوتية ultra-sonic) .

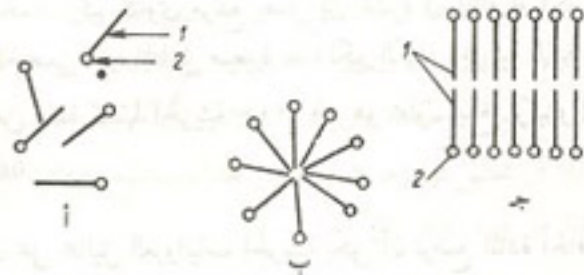
تتلخص طريقة التكاثف في الحصول على مركبات غير ذوابة عن طريق تفاعلات التبادل والحلمأة والأكسدة والاختزال . فإذا أجريت هذه التفاعلات في محاليل مخففة جدا وفي وجود فائض قليل من أحد المكونات فإنه لن تتكون رواسب عندئذ بل نحصل على محاليل غروانية . وبدخل تحضير الليوصولات عن طريق استبدال المذيب ضمن طرائق التكاثف . فمثلا يمكن الحصول على محلول غرواني من زيت القلقونية (صمغ الصنوبر colophony أو resin) بسكب محلوله الكحولي في الماء الذي لا يذوب فيه هذا الزيت .

وكما أوضحنا سابقا (راجع البند ١٠٦) ، فإنه كلما ازداد النشست ارتفعت الطاقة السطحية الحرة وازداد الميل نحو الانخفاض التلقائي للنشست . وعليه ، فالحصول على معلقات ومستحلبات ومحاليل غروانية ثابتة ، أي قادرة على البقاء فترة طويلة ، ينبغي ليس فقط بلوغ النشست المعنى وإنما يجب خلق شروط يثبت فيها هذا النشست . وبمقتضى ذلك تتألف الجمل المشتتة الثابتة من ثلاثة مكونات على الأقل هي : وسط النشست والطور المشست ومكوّن ثالث هو مثبت الجملة المشتتة .

يمكن أن يكون المثبت ذا طبيعة أيونية أو جزيئية وهو غالبا ما يتألف من جزيئات ضخمة . ويرتبط الاستقرار أو التثبيت الأيوني لصلوات الغروانيات الليوفوبية بوجود تراكيز قليلة من الإلكتروليتات التي تخلق طبقات أيونية تفصل بين الطور المشست ووسط النشست (راجع البندين ١١٢ و ١١٣) .

تسمى مركبات الجزيئات الضخمة (كالبروتينات وبولي البشيدات والكحول البولي فينيلي وغيرها) التي تضاف لتثبيت الجمل المشتتة بالغروانيات الواقية . فهذه الغروانيات تمتز على السطح الفاصل بين الأطوار مكونة في الطبقة السطحية بني شبكية وهلامية تشكل حاجزا بنيويا ميكانيكيا يحول دون اتحاد دقائق الطور المشست . هذا وتلعب طريقة التثبيت النيوي الميكانيكي دورا حاسما في تثبيت المعلقات والمعاجين وأنواع الرغوة والمستحلبات المركزة .

النوع الثاني وهو الغروانية المرافقة أو الفنتيية وتسمى بأنصاف الغروانيات أيضا . وتنشأ دقائق هذا النوع عندما يتوفر تركيز كاف من الجزيئات الديفيلية* للمواد البسيطة ، وذلك عن طريق اتحادها في مجموعات من الجزيئات (فنتات أو أيونات غروية (micelles) ذات شكل كروي أو صفاغحي (الشكل ٩٠) :



الشكل ٩٠ . محاليل الفنتات الغروانية : محلول جزئي (أ) محلول غرواني يتألف فنتات كروية (ب) وآخر يتألف من فنتات صفاغحية (ج) .

الجزء الديفيل : ١ - الشق الهيدروكربوني . ٢ - المجموعة القطبية (-NH₂ - OH - COOH)

* يطلق اسم الجزيئات الديفيلية على الجزيئات التي تتألف من شق (جذر) هيدروكربوني ذي ألفة نحو المذيبات اللاصية ومجموعة هيدروفيلية (قطبية) ذات ألفة نحو الماء .

والفتينات أو الأيونات الغروية هي مجموعة من الجزيئات المرتبة بشكل صحيح والمماسكة بقوى التشتت غالبا .

وتتكون الفتينات بشكل خاص في المحاليل المائية للمواد المنظفة (كأنواع الصابون التي تعتبر أملاحا قلوية للأحماض الدهنية العليا) وبعض الأصبغة العضوية ذات الجزيئات الكبيرة . وتذوب هذه المواد في أوساط أخرى ، كالكحول الأثيري مثلا ، مكونة محاليل جزئية .

والنوع الثالث هو الغروانيات الجزئية التي تسمى أيضا بالغروانيات العكوسة أو الليوفيلية (من الكلمة اليونانية phileo وتعنى «أنا أحب») . وتنتمي إلى هذا النوع مركبات الجزيئات الضخمة الطبيعية والاصطناعية التي تتراوح كتلتها الجزيئية من عشرة آلاف حتى عدة ملايين . وجزيئات هذه المواد تأخذ أبعاد الدقائق الغروانية لذا تسمى بالجزيئات الضخمة .

والمحاليل الخفيفة لمركبات الجزيئات الضخمة هي محاليل حقيقية متجانسة تنطبق عليها أثناء التخفيف الشديد القوانين العامة للمحاليل الخفيفة . ويمكن أن تخضر محاليل مركبات الجزيئات الضخمة بتركيز كتلوى مرتفع يصل إلى عشرة في المائة أو أكثر . إلا أن التركيز المولى الجزئى الحجمى لهذه المحاليل صغيرة نظرا لكبر الكتلة الجزيئية للمادة المذابة . فمحلول تركيزه ١٠٪ من مادة كتلتها الجزيئية ١٠٠٠٠٠ هو محلول يبلغ تركيزه الجزئى الحجمى حوالى 0,0011M .

وللمحصول على محاليل الغروانيات الجزئية يكفى أن توضع المادة الحافزة في تلامس مع مذيب مناسب . فالجزيئات الضخمة اللاقطية تذوب في الهيدروكربونات (تذوب أنواع الكاوتشوك في البنزين) بينما تذوب الجزيئات الضخمة القطبية في المذيبات القطبية (تذوب بعض البروتينات في الماء والمحاليل المائية للأملاح) . ولقد سميت مواد هذا النوع بالغروانيات العكوسة نظرا لأنه بعد تبخير محاليلها وإضافة عينة جديدة من المذيب يذوب المتبقى الجاف من جديد . أما تسميتها بالغروانيات الليوفيلية ، فقد نشأت اعتقادا (تبين أن

• راجع البند ١٧٧ لتعرف على البوترات ومركبات الجزيئات الضخمة الطبيعية والاصطناعية .

هذا الاعتقاد خاطئ) بأن تفاعلها القوى مع الوسط يجعلها تختلف عن الغروانيات الليوفيلية .

يمر ذوبان الغروانيات ذات الجزيئات الضخمة بمرحلة الانتفاخ التي تعتبر خاصة مميزة لمواد هذا النوع . وعند الانتفاخ تنفذ جزيئات المذيب داخل البوليمر الصلب مزججة الجزيئات الضخمة عن بعضها بعضا وتبدأ هذه الجزيئات بالانتشار تدريجيا في المحلول نظرا لأبعادها الكبيرة وهذا ما يتجلى خارجيا في ازدياد حجم البوليمر . والانتفاخ إما أن يكون غير محدود حيث ينتهى عندئذ بانتقال البوليمر إلى المحلول ، أو يكون محدودا وعندها لا يصل إلى مرحلة ذوبان البوليمر ، فالانتفاخ المحدود يحدث عادة عند بوتيرات ذات بنية « ثلاثية الأبعاد » خاصة تتميز بأن ذرات المادة فيها مرتبطة بروابط تكافئية . أما التحوير أو التعديل الكيميائى للبوترات عن طريق « تطريز » جزيئاتها الضخمة بهدف خفض الانتفاخ ، فيعتبر مرحلة هامة في صناعة العديد من المواد (كديباغة الجلود وطبخ أو كبرته vulcanization الكاوتشوك عندما يراد تحويله إلى مطاط) .

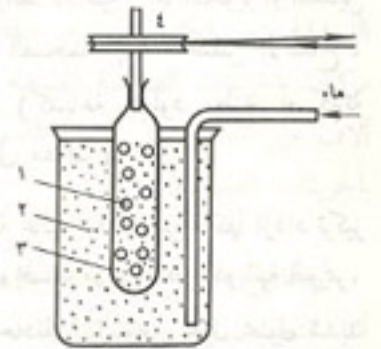
تتمتع محاليل مركبات الجزيئات الضخمة بلزوجة عالية تزداد بسرعة كلما ازداد تركيز المحاليل . فارتفاع تركيز محاليل الجزيئات الضخمة ، وإضافة مواد تخفف ذوبانية البوليمر ، وكذلك انخفاض درجة الحرارة تؤدي جميعها إلى حادثة التهم وهي تحول محلول شديد اللزوجة ولكنه سيال إلى هلام ذى شكل ثابت وبشبه كتلة صلبة . وبإمكان محاليل البوترات ذات الجزيئات الضخمة المملوطة جدا أن تتهم (تتحول إلى هلام) حتى عندما يكون تركيز المحلول صغيرا . وهكذا نرى أن الجيلاتين والآجار - آجار (agar - agar) يكونان هلاما وجلا في محاليل تركيزها ٠,٢-١٪ . هذا ويستطيع الهلاف الجفف الانتفاخ من جديد (وهذا ما يميزه تماما عن الجلات) .

يعتبر التهم مرحلة هامة في عملية تحضير المواد اللبية من محاليل البوترات . والعلوم أن خواص محاليل المركبات ذات الجزيئات الضخمة تزداد اختلافا عن خواص محاليل المركبات ذات الجزيئات الصغيرة كلما ازداد تركيزها . ويعود ذلك إلى تفاعل الجزيئات الضخمة مع بعضها البعض مما يؤدي إلى تشكل بنى فوق جزيئية تؤثر تأثيرا كبيرا على نوعية وجودة السلع (كالألياف واللدائن) المصنوعة من البوترات .

ومركبات الجزيئات الضخمة ، كأية مواد أخرى ، يمكن الحصول عليها عند توفر الشروط اللازمة في حالة غروانية عالية التشتت . ويسمى مثل هذا التشتت للبوليمر في سوائل لا يذوب فيها ، وغالبا نشته في الماء ، باللاتكس . هذا وتكون دقائق الطور التشتت في اللاتكس ذات شكل كروي تقريبا وتبلغ أبعادها حوالى ١٠-١٠٠ نانومتر .

ظهر تعبير « الغروانيات » وهو يعنى « الشبيه بالفراء » (من الكلمتين اليونانيتين

« kolla » وتعني الغراء و « eidos » وتعني الشكل) عام ١٨٦١ وذلك عندما استخدم العالم الكيميائي الإنكليزي توماس غراهام طريقة الفرز الغشائي (الديليزة dialysis) في فصل المواد (الشكل ٩١) . وتقوم هذه الطريقة على اختلاف قدرة مكونات المحاليل على الانتشار خلال أغشية رقيقة (من السلوفان أو البارثيان parchment أو نيترو السليلولوز أو أسيتيل السليلولوز) ، وهي تستخدم على نطاق واسع في تنقية المحاليل الغروانية ومحاليل مركبات الجزئيات الضخمة . ولقد سمي غراهام المواد التي لا تنفذ عبر الأغشية أثناء الفرز الغشائي بالغروانيات بينما أطلق على المواد التي تخضع لعملية الفرز الغشائي بالبلورانيات (crystalloids) نظرا لتشكل رواسب بلورية أثناء تجميع محاليلها .



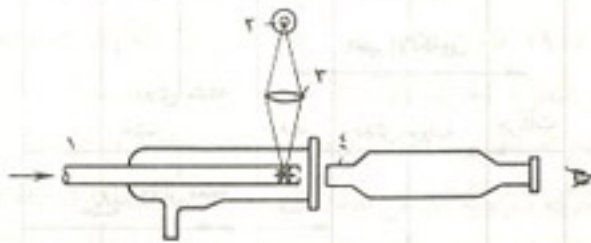
الشكل ٩١ : طريقة الفرز الغشائي (الديليزة) :

- ١ - الفلوج الداخلي المراد فرزه . ٢ - السائل الخارجى . ٣ - غشاء الفرز (نخر خلال مساماته المواد ذات الجزئيات الصغيرة فقط) . ٤ - بكرة تدوير الغشاء مع المحلول الداخلي .

١٠٨ - التحليل النشئى . الخواص الضوئية والجزئية الحركية للجمل المشتة . يتلخص التحليل النشئى في تعيين أبعاد الدقائق والسطح النوعى للطور المشتت ، ولا تقتصر مهمته على ذلك في حالة الجمل المتعددة النشتت ، بل تتعداها إلى تحديد توزع المادة المشتة في أجزاء مختلفة الأبعاد .

إن أبسط طريقة في التحليل النشئى هي التحليل المنخلى الذى يقوم على تجزئة العينة المدروسة بواسطة مناخل ذات ثقب معلومة الأبعاد . فإذا عينا كتلة كل جزىء من هذه الأجزاء استطعنا إيجاد توزع العينة المدروسة في الأجزاء ذات الأبعاد المختلفة . ولكن هذا التحليل يسرى على المساحيق التي لا يتجاوز قطر دقائقها ٦٠ ميكرومترا . أما طرائق التحليل النشئى للجمل ذات النشتت الأعلى ، فتقوم على خواص هذه الجمل الضوئية والجزئية الحركية .

يتعلق التفاعل بين الضوء والمادة بالنسبة بين طول موجة الضوء وأبعاد الدقائق التي تسقط عليها الحزمة الضوئية . ويتم هذا التفاعل حسب قوانين علم البصريات الهندسية (كالانحراف والانكسار) إذا كانت أبعاد العينة أكبر من طول موجة الضوء . ويتبدد



الشكل ٩٢ . مخطط فوق المجهر الذى اقترحه ديرياجين وفلاستكر :

- ١ - خلية العينة . ٢ - منبع الضوء . ٣ - عدسة . ٤ - أنبوبة المجهر .

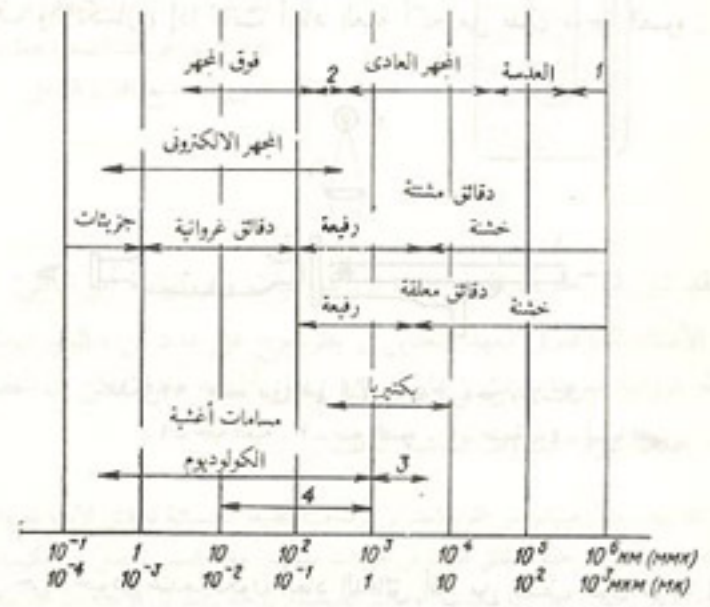
الضوء من جراء حيوده عندما تكون أبعاد الدقائق أقل من نصف طول موجة الضوء . ويتراوح طول موجة الضوء في مجال الضوء المرئى بين ٧٦٠ و ٤٠٠ نانومتر . ولهذا يتبدد الضوء المرئى في المحاليل الجزئية والغروانية وتظهر هذه المحاليل شفافة في مسير الضوء . وتبلغ شدة تبدد الضوء قيمتها العظمى في الجمل الغروانية حيث تعتبر ظاهرة تبدد الضوء من الخواص المميزة لهذه الجمل . هذا وتسمح رؤية مسير الشعاع الضوئى المار في المحلول عند

ولقد تبين فيما بعد أن تقسيم المواد إلى بلورانيات وغروانيات أمر خاطئ . إذ حصل وايمرن الأستاذ المساعد في معهد التعدين في بطرسبرج على عدد من « البلورانيات » العادية في حالة غروانية مبرهنا بذلك (عام ١٩٠٦) على أن أية مادة يمكن أن تخضع في حالة غروانية عندما تتوفر الشروط المناسبة لذلك .

وفي الثلاثينيات والأربعينيات من القرن العشرين توضحت الطبيعة الكيميائية للدقائق الأولية للغروانيات العكوسة (اليوفيلية) . فقد تبين أن هذه الدقائق عبارة عن جزئيات ضخمة . ولهذا السبب انفصل عن الكيمياء الغروانية فرع كيمياء جديد هو الكيمياء الفيزيائية لمركبات الجزئيات الضخمة . إلا أنه بالنظر إلى الاعتبارات التاريخية وإلى عمومية الخواص الجزئية الحركية عند الغروانيات اليوفيلية واليوفورية وتشكل بنى غير متجانسة في الغروانيات الجزئية ، وكذلك وجود عدد كبير من المواد المشتركة بين مركبات الجزئيات الضخمة والجمل العالية النشتت (كأصناف اللطاط والعديد من مواد الدهان والزجاج واللدائن الرغوية والسامية) ، فإن مادة الكيمياء الغروانية لا تقتصر على دراسة ما هو وارد في البند ١٠٦ فقط ، وإنما تبحث في أمور أوسع ، وبالذات الكيمياء الفيزيائية للحالة النشتت غير المتجانسة للمادة والكيمياء الفيزيائية للسطوح الفاصلة بين الأطوار ومركبات الجزئيات الضخمة .

النظر إليه من جانب عمودي على اتجاه هذا الشعاع بالتمييز بين الخلول الغرواني والخلول الحقيقي. وعلى هذا الأساس يقوم عمل الجهاز المسمى بفوق المجهر ultra - microscope الذي تجرى مراقبة السائل المدروس فيه ، خلافا لما هي عليه في المجهر العادي ، من الجانب العمودي على اتجاه الضوء المار عبر السائل المدروس. ويمثل الشكل ٩٢ فوق المجهر الذي اقترحه ديرياجين وفلاستكو فبواسطة هذا الجهاز يمكن تعيين تركيز الدقائق المشتتة في الايروصولات والمحاليل الغروانية .

أصبح بالإمكان لأول مرة رؤية شكل الدقائق الغروانية والفيروسات والعديد من الجزيئات الضخمة بما فيها جزيئات البروتينات الكبيرة على شاشة فلورية ثم تصوير هذه الأشكال وذلك بفضل المجهر الالكتروني الذي اخترع في نهاية الثلاثينات من هذا القرن ويبلغ طول موجة تيار الالكترونات عند فرق جهود متسارع إلى حد كاف حوالى ١٠^{-١٠} متر ، وهذا أقل من أبعاد الدقائق الغروانية . ولهذا فإن تفاعل تيار الالكترونات مع الدقائق الغروانية يتم حسب قوانين علم البصريات الهندسية .



الشكل ٩٣ . أبعاد دقات الجمل المشتتة وحدود تطبيق الطرائق الضوئية في تقدير التشتت : ١ - العين المجردة ، ٢ - المجهر فوق البنفسجي ، تعرض للمقارنة أبعاد مسامات أوراق الترشيح (٣) ومسامات فوق المرشحات (٤)

يبلغ التكبير الأعظم للمجهر الالكتروني ٦٠٠٠٠٠ مرة بينما يصل تكبير المجهر الضوئي إلى ١٥٠٠ مرة فقط .

تظهر على الشكل ٩٣ مجالات تطبيق الطرائق البصرية في دراسة الجمل المشتتة والدقائق الغروانية تمر خلال أوراق الترشيح ولا تمر خلال فوق المرشحات (كالمرشحات الغشائية) التي تتألف من جلات بوليمرية على شكل رقائق . فإذا علمنا نصف قطر مسامات فوق المرشحات استطعنا تحديد أبعاد الدقائق الغروانية .

ترتبط الخواص الجزيئية الحركية بالحركة الحرارية العشوائية لدقائق هذه الجمل أو تلك . ويتعلق الاختلاف في السلوك الجزيئي الحركي عند الجمل الجزيئية والغروانية والميكروية والمشتتة بأبعاد الدقائق التي تتألف منها هذه الجمل ، وهو ذو طابع كمي . تدخل الحركة البراونية ، وكذلك ظاهرتنا الانتشار والترسيب ضمن الخواص الجزيئية الحركية للجمل المشتتة .

والحركة البراونية هي حركة عشوائية - تشبه سريرا من البعوض يتراقص تحت أشعة الشمس - للدقائق الغروانية والميكروية المشتتة . ولقد سميت بهذا الاسم نسبة إلى عالم النبات الإنكليزي براون الذي اكتشف في عام ١٨٢٧ لأول مرة تحت المجهر حركة اهتزازية مستمرة لغبار الطلع وهو معلق في الماء .

وفي عام ١٩٠٥ قام اينشتاين ومن بعده الفيزيائي البولوني سمولوخوفسكي في عام ١٩٠٦ بتطوير النظرية الجزيئية الاستاتية للحركة البراونية حيث أثبتا بأنها انعكاس مرئي تحت المجهر للحركة الحرارية العشوائية وغير المرئية (الحتمية) لجزيئات وسط التشتت . وتزداد شدة الحركة البراونية كلما قل تعادل الصدمات التي تتلقاها الدقيقة في آن واحد من قبل جزيئات الوسط . وتزداد أيضا كلما ارتفعت درجة الحرارة وصغرت أبعاد الدقائق وانخفضت لزوجة الوسط . وتتوقف الحركة البراونية عندما تتجاوز أبعاد الدقائق ٣-١ ميكرومتر . وفي نهاية السنوات العشر من القرن الحالى قام جان بيرين بدراسة الحركة البراونية عند الدقائق الكروية وتمكن استنادا لمعادلة اينشتاين - سمولوخوفسكي من حساب عدد أفوجادرو حيث تبين أن هذا العدد يتطابق جيدا مع قيمه المحسوبة بطرائق أخرى وقد برهن بذلك على صحة النظرية الجزيئية الاستاتية للحركة البراونية كما أكد حقيقة وجود جزيئات وسط التشتت التي تتحرك حركة حرارية عشوائية مستمرة . وفي الوقت الحاضر تجرى مراقبة الحركة البراونية بهدف تعيين أبعاد الدقائق المشتتة .

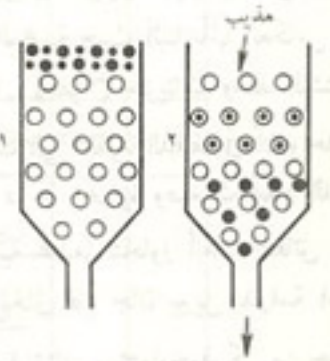
تتعلق سرعة الانتشار عند ثبات درجة الحرارة ولزوجة الوسط بحجم وشكل الدقائق .

هذا ويعتبر تباطؤ الانتشار دليلاً يميز الجمل الغروانية عن المحاليل الحقيقية للمواد ذات الجزيئات الصغيرة .

والترسيب هو عملية تراكم حرة للدقائق في وسط لزج تحت تأثير مجال الجاذبية . وتناسب سرعة الترسيب طرداً مع تسارع مجال الجاذبية الأرضية (g) ومع الفرق بين كثافتي الدقائق والوسط المحيط ومرعب نصف قطر الدقائق الكروية المترسبة ، كما تناسب عكساً مع لزوجة الوسط (قانون ستوكس ، عام ١٨٨٠) .

تخضع الدقائق الضخمة فقط لعملية الترسيب . فنرى مثلاً أن دقائق الكوارتز التي يبلغ نصف قطرها ٥ ميكرومتر ترسب في الماء خلال ساعة إلى عمق قدره ٣ سم ، بينما تحول الحركة البراونية دون ترسب الدقائق التي يقل نصف قطرها عن ١ ميكرومتر . ولهذا تكون المحاليل الحقيقية والمحاليل الغروانية بما في ذلك محاليل مركبات الجزيئات الضخمة ثابتة من حيث الترسيب بينما تكون المعلقات غير ثابتة في هذا المجال .

يترك العلق كما يترسب تحت تأثير قوة الثقل ثم تعين خلال فترة زمنية محددة كتلة الدقائق المتجمعة على كفة ميزان تفرغ في العلق إلى عمق معين . وهكذا يمكن تعيين توزع الدقائق في أجزاء مختلفة الأبعاد . ولقد سميت هذه الطريقة في التحليل التنسقي للمعلقات بالتحليل الترسيبي (sedimental analysis) . ويطبق هذا التحليل على نطاق واسع في دراسة الجمل المنتجة التي تتراوح أبعاد دقائقها من ١٠٠ إلى ١ ميكرومتر . وبخاصة أنواع التربة المختلفة .



الشكل ٩٤ . طريقة الكروماتوغرافيا بالجمل :
١ - إضافة المحلول للدروس إلى الاسطوانة الحاوية على الجمل (دقائق كروية صافية) .
٢ - بعد غسل الاسطوانة بالذيب .

ولقد مكّن استخدام أجهزة طرد مركزي فائقة السرعة ultra-centrifuge يزيد تسارعها بمليون مرة عن تسارع قوة الجاذبية من دراسة ترسيب البروتينات وغيرها من مركبات الجزيئات الضخمة الأخرى ، كما ساعد على دراسة ترسيب الفيروسات أيضاً .

وفي السنوات الأخيرة انتشر استخدام طريقة الترشيح بالحلل (الكروماتوغرافيا بالحلل) التي اقترحتها بورات وفلودين في فصل مركبات الجزيئات الضخمة وتقدير كتلتها الجزيئية . وتتخلص طريقة الكروماتوغرافيا بالحلل في ترشيح المحلول للدروس خلال أسطوانات أو أنابيب مملوءة بحبيبات بوليمر ثلاثي الحدود (فراغى) متفتح . وتقوم هذه الحبيبات للنتخمة

ور «علايا» خاصة لاتنفذ إلى داخلها عن طريق الانتشار سوى جزيئات أيونات ذات أبعاد ملائمة . أما الجزيئات ضخمة ، فصرع التيار المترشح بجانب الحبيبات (الشكل ٩٤) . هذا ويمكن اختيار أنواع مختلفة من البوليمرات تزداد أبعاد « الخلايا » بحيث يمكن عندئذ فصل المواد ذات الجزيئات الصغيرة عن مركبات الجزيئات الضخمة وكذلك الجزيئات الضخمة ودراسة تشكل التكتلات في محاليل الجزيئات لفضحة .

١٠٩ - الانتشاف والعمليات الانتشافية . والامتزاز الجزيئي . الانتشاف (sorption) كلمة مشتقة من الكلمة اللاتينية « sorbeo » وتعني أمتص أو أسحب) أية عملية تمتص فيها مادة (المادة الماصة sorbent) مادة أخرى (المادة الممتصة sort) بغض النظر عن آلية الامتصاص نفسه . ويميز ، تبعاً لآلية الانتشاف بين امتزاز adsorption والامتصاص absorption والانتشاف الكيميائي chemisorption كائناً شعري .

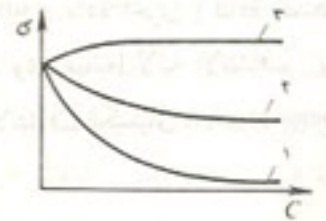
والامتزاز هو تغير تركيز المادة على السطح الفاصل بين الأطوار . وهو يحدث مهما كان السطح ولا يقتصر على مواد معينة . والتوازن الامتزازي ، أى التوزع التوازني للمادة بين بقعة الفاصلة والأطوار المجاورة لها ، هو توازن دينامي يتحقق بسرعة . هذا ويتضاءل امتزاز كلما ارتفعت درجة الحرارة .

وفي عدد من الحالات لا يقتصر حدوث امتصاص مادة لأخرى على الطبقة السطحية وإنما قد يحدث في جميع أرجاء المادة الماصة . وعندئذ تسمى هذه العملية بالامتصاص . وكمثال على عملية الامتصاص نخص بالذكر ذوبان الغازات في السوائل . ويسمى الامتصاص بالانتشاف الكيميائي عندما ترافقه تفاعلات كيميائية . فامتصاص الماء للشادر وكلووريد الهيدروجين ، وامتصاص الفلزات للرطوبة والأكسجين ، حيث تتكون من جراء ذلك الأكاسيد والهيدروكسيدات ، وكذلك امتصاص أكسيد الكالسيوم لثاني أكسيد الكربون هي كلها أمثلة على عمليات الانتشاف الكيميائي . ويتلخص التكاثر الشعري في إسالة liquefaction الأبخرة في مواد ماصة ذات مسامات ميكروية . وهو يحدث من جراء كون ضغط الأبخرة فوق السطح المقعر لسائل موجود في أنابيب شعرية ضيقة مبللة جدرانها بالسائل أقل من ضغط البخار المشبع فوق سطح مستو لهذا السائل عند درجة الحرارة نفسها .

إذن فالعمليات الانتشافية ذات آليات مختلفة . بيد أن أية عملية منها تبدأ بالامتزاز على سطح تلامس الأطوار سواء كانت غازية أو سائلة أو صلبة .

وكما أشرنا في البند ١٠٦ ، فإن جميع العمليات التلقائية التي تحدث على السطح الفاصل بين الأطوار تجري في اتجاه انخفاض الطاقة السطحية الحرة . وعليه فإن الامتزاز الموجب المؤدى إلى زيادة تركيز المادة في الطبقة الفاصلة لا يتحقق إلا عندما تنخفض قيمة التوتر السطحي .

الشكل ٩٥ . ايسوترمات (خطوط تساوى الدرجة) التوتر السطحي للمحاليل (٥) - التوتر السطحي ، C - تركيز المحلول : ١ - محلول مادتين فعالتين سطحيا الأولى ذات فاعلية سطحية أكبر (١) من الثانية (٢) ، ٣ - محلول مادة غير فعالة سطحيا .

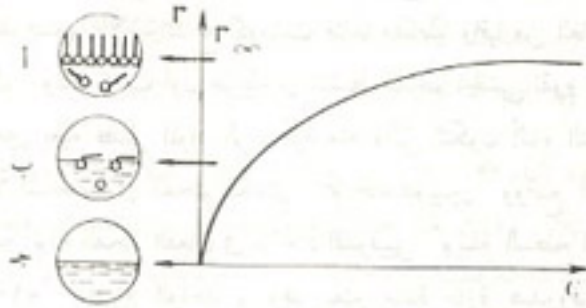


ولندرس الآن بالعلاقة بين التوتر السطحي للمحاليل والامتزاز الحادث على السطح الفاصل بين سائل وغاز . فالتوتر السطحي للمحاليل يتعلق بطبيعة كل من المذيب والمادة المذابة كما يتعلق بتركيز هذه الأخيرة وبدرجة الحرارة أيضا . هذا وتسمى العلاقة بين التوتر السطحي للمحاليل عند درجة حرارة ثابتة وتركيز المادة المذابة بالتوتر السطحي المتساوى الدرجة . والمواد المذابة ، إما أن تخفض التوتر السطحي للمذيب ، وعندئذ تسمى بالمواد الفعالة سطحيا ، أو ترفع هذا التوتر (المواد غير الفعالة سطحيا) ، أو أنها لا تؤثر البتة على قيمة التوتر السطحي (الشكل ٩٥) . ففي المحاليل المائية تكون المركبات العضوية القطبية (كالكحولات والأحماض والأمينات والفينولات) فعالة سطحيا بينما تسلك معظم الإلكتروليتات القوية سلوك المواد غير الفعالة سطحيا .

تقسم المواد الفعالة سطحيا إلى فئتين كبيرتين : ١) المواد التي تذوب ذوبانا حقيقيا في الماء (٢) الغروانيات الغشبية . وتتألف مواد الفئة الأولى من جزيئات ديفيلية ذات شقوق هيدروكربونية قصيرة ، بينما تتألف مواد الفئة الثانية من جزيئات ديفيلية ذات شقوق هيدروكربونية طويلة وهي ضعيفة الذوبان في الماء .

يسمى الفرق بين تركيزي المادة المذابة في الطبقة السطحية وفي طبقة مماثلة لها تقع داخل المحلول بالفلتس السطحي لهذه المادة ويرمز له بالحرف اليوناني Γ (جاما) . والمواد الفعالة سطحيا تمتاز إيجابيا في الطبقة السطحية ، وبالتالي يكون من أجلها ($\Gamma > 0$) نظرا لانخفاض

التوتر السطحي من جراء ذلك . وبالمقابل ، تمتاز المواد غير الفعالة سطحيا بامتزاز سلبي ، أى أن تركيزها في الطبقة السطحية يكون أقل منه في حجم المحلول ($\Gamma < 0$) . وهنا يزداد التوتر السطحي نوعا ما نظرا لأن جزيئات الماء السطحية في محاليل الإلكتروليتات القوية تنجذب إلى داخل المحلول بقوة أكبر منها في الماء النقي .



الشكل ٩٦ . ايسوترم الفلتس السطحي (Γ) في محاليل مادة فعالة سطحيا . بنية الطبقة السطحية : (أ) مذيب نقي ، (ب) طبقة أحادية الجزيء غير مشبعة من المادة الفعالة سطحيا ، (ج) طبقة أحادية الجزيء مشبعة من المادة الفعالة سطحيا .

يمثل الشكل ٩٦ ايسوترمات (خطوط تساوى الدرجة) الامتزاز لمادة فعالة سطحيا ، حيث يظهر بوضوح أنه بزيادة تركيز المحلول تبلغ Γ قيمة حدية (Γ_{∞}) وذلك عندما تصبح الطبقة السطحية كلها مشغولة بجزيئات المادة الفعالة سطحيا التي حلت محل جزيئات المذيب في هذه الطبقة . ففي هذه الطبقات السطحية المشبعة تكون جزيئات المادة الفعالة سطحيا موجهة توجيها صحيحا حيث تتجه مجموعتها القطبية نحو الطور القطبي (الماء مثلا) بينما يتجه الشق الهيدروكربوني اللاقطبي نحو الطور اللاقطبي (الهواء مثلا) مكونا ما يشبه سورا من الأعمدة .

وبصورة مماثلة يتغير التوتر الحدى ويحدث امتزاز المكون الثالث على السطح الفاصل بين سائلين لا يمتزجان .

يجرى امتزاز الغازات والأجسام الصلبة نتيجة انخفاض الطاقة السطحية الحرة . وبالنظر إلى صعوبة قياس التوتر السطحي للأجسام الصلبة ، لذا فإن تقدير الامتزاز عليها يكون بالتعيين المباشر لكمية المادة الممتزة . وتزداد هذه الكمية كلما ازداد

سطح الماز (المادة المازة adsorbent) ولهذا فإن الشرط الهام لتحقيق العمليات الامتزازية هو إيجاد مازات عالية المسامية ذات سطح داخلي كبير يتعين بالسطح النوعي ، أى السطح الذى يتقبل جراماً واحداً من المادة الممتصة . ولقد كانت القدرة الامتصاصية للفحم معروفة منذ القرن الثامن عشر . إلا أنه في عام ١٩١٥ تمكن ن . زيلينسكى * من وضع طريقة لتحضير أنواع من الفحم الفعال واقتراح استخدامها كإصاات عامة للمواد السامة . ولقد صمم بالاشتراك مع كومانت قناعاً مطاطياً واقياً من الغازات يستخدم فيه الفحم الفعال . ولقد كانت أول طريقة في تنشيط الفحم الخشبي تقوم على معالجته ببخار مفرط التسخين بغية فصل المواد الراتنجية منه والتي تتكون أثناء التقطير الجفاف لب الخشب وتملاً المسامات في الفحم العادى . ثم جاء دوينين ** ووضع الطرائق الحديثة في تحضير ودراسة أنواع الفحم الفعال في الاتحاد السوفيتى . ويبلغ السطح النوعى عند الفحم الفعال ١٠٠٠م^٢ للجرام الواحد ، وهو يعتبر مادة مازة هيدروفوبية تمتص جيداً الهيدروكربونات ولكن امتصاصها لأبخرة ضعيف .

ولامتصاص أبخرة الماء تستخدم بشكل واسع مادة مازة هيدروفيلية عبارة عن أبروجل من حمض السيليسيك اللامائى ولقد سميت هذه المادة بالسليكا جل (silica gel) . هذا وتحضر صناعياً عدة أنواع من السليكا جل تختلف في أبعاد وتوزيع مساماتها .

وخلافاً لسطح السوائل ، فإن نقاط سطوح الأجسام الصلبة تختلف في قدرتها الامتزازية . وعندما يكون تركيز الغازات صغيراً يحدث الامتزاز بصورة أحادية الجزىء في مناطق المادة المازة الأكثر فاعلية أى في «مراكزها الفعالة» . وهذه المراكز عبارة عن ذرات مستقلة أو مجموعة ذرات تقع على السطح ويكون مجال قوتها أقل إشباعاً . وعند امتزاز غازات تقع في درجات حرارة أقل من درجة حرارتها الحدية فإن الامتزاز الأحادى الجزىء يمكن أن يتحول بإزدياد الضغط إلى امتزاز متعدد الجزىء .

* نيقولاى زيلينسكى (١٨٦١ - ١٩٥٣) أكاديمى وظل العمل الاشتراكى ومؤسس مدرسة ضخمة من الباحثين في الكيمياء العضوية . وله أعمال كلاسيكية في مجال الحفز العضوى وكيمياء البترول ولقد قام بتحضير العديد من المنتجات الثمينة من البترول .

** ميخائيل دوينين (ولد عام ١٩٠١) أكاديمى حائز على جوائز الدولة التقديرية ويرأس مدرسة علمية ضخمة في مجال الانتشاف . ولقد ساهم مساهمة كبيرة في وضع المفاهيم الحديثة لألية انتشاف الغازات والأبخرة وكذلك طرائق تحضير المواد المازة ودراساتها .

يؤدى ارتفاع درجة الحرارة وكذلك انخفاض الضغط إلى مج (desorption) الغازات والأبخرة . وبناء على ذلك ، تستخدم طرائق الانتشاف والملج على نطاق واسع في الصناعة من أجل استخلاص مختلف المواد من الجو وفي فصل الغازات والأبخرة أيضاً . يحدث دوماً أثناء امتزاز المواد ملامذابة من المحاليل على مواد مازة صلبة امتزاز المذيبات بهذه الدرجة أو تلك . وعليه يأخذ الامتزاز من المحاليل طابعاً تنافسياً بين امتصاص المواد المذابة والمذيب . وهنا يحدث الامتزاز سواء كانت المادة المذابة إلكتروليتا أو لاللكتروليتا . وبناء على ذلك يميز بين الامتزاز الجزئى والأيونى من المحاليل .

تستخدم عادة أثناء الانتشاف الجزئى من المحاليل المائية مادة مازة هيدروفوبية ، كالفحم الفعال مثلاً ، وذلك بغية خفض امتزاز المذيب ، بينما تستخدم لهذا الغرض أثناء الانتشاف من المذيبات اللاقطبية مادة مازة هيدروفيلية كالسليكا جل مثلاً . ويجرى الامتزاز في المراكز الفعالة للمادة المازة حيث يكون غالباً أحادى الجزىء وذا انتقائية عالية . وتأخذ ايسوثرمات الامتزاز الجزئى من المحاليل والغازات والأبخرة أيضاً شكل المنحنى الممثل على الشكل ٩٦ . ويسمى الملج الذى يتم عن طريق السوائل بالاستخلاص (elution) عادة . كما تسمى السوائل أو المحاليل المستخدمة لهذا الغرض بالمستخلصات (eluents) .

يمكن أن يحدث الانتشاف في شروط استاتيية (ساكنة) أو دينامية . ويكون الانتشاف استاتيياً عندما تتلامس المادة الممتصة الموجودة في طور سائل أو غازى مع مادة مازة ثابتة أو عندما تكون ممزوجة معها . هذا ويعبر عن الفاعلية الاستاتيية بكية المادة الممتصة من قبل وحدة كتلة المادة المازة في شروط معينة .

ويكون الانتشاف دينامياً عندما توجد المادة الممتصة في طور سائل أو غازى متحرك ويترشح خلال طبقة من المادة المازة . ويعبر عن الفاعلية الدينامية للمادة المازة بالزمن الذى يستغرقه مرور المادة للمترة خلالها (شيلوف عام ١٩١٧) . هذا ويجرى عمليات الانتشاف والملج في الصناعة ، بوجه عام ، في شروط دينامية نظراً لأن هذه الشروط تؤمن استمرارية العمليات التكنولوجية وإمكانية أتمتها (automation)

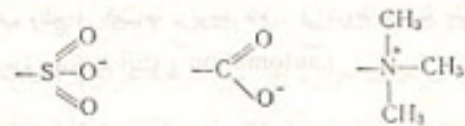
١١٠ - الامتزاز بالتبادل الأيونى . تتمز غالباً أثناء امتزاز الإلكتروليئات الكاثيونات أو الأنيونات التى تستبدل بكية مكافئة من أيونات ذات إشارة مماثلة وتعود إلى المادة المازة . ويبقى المحلول عندئذ محايداً كهربائياً . إذن ، فامتزاز الإلكتروليئات يتم عن طريق التبادل التكافىء بين أيونات ذات إشارة واحدة ولهذا أطلق عليه اسم الامتزاز بالتبادل الأيونى . وفي البداية لفتت آلية امتزاز الإلكتروليئات بالتبادل الأيونى انتباه المهندسين الزراعيين والأخصائين بالتربة وذلك عندما تحل أيونات من الإلكتروليئات الموجودة في

التربة محل أيونات أخرى. في عام ١٩١٨ أثبت هيدروبيس تكافؤ تبادل الكاتيونات في الأتربة ووضع دراسة حول المجموعة الماصة الموجودة في التربة (وهي جزء عضوي على التشتت من التربة) والتي نجعلها تحتفظ بالأملاح الذوابة الضرورية لتغذية جذور النباتات بالشكل الملائم لذلك.

أطلق اسم الأيونات على المواد العضوية واللاعضوية القادرة على تبادل الأيونات وقد قسمت الأيونات إلى كاتيونات (في حال تبادل الكاتيونات) وأنيونات (عند تبادل الأيونات). هذا وتقوم الصناعة الكيميائية بإنتاج مختلف المواد الصناعية ذات التبادل الأيوني وذلك على شكل مساحيق حبيبية أو ألياف أو أغشية.

والأيونات العضوية واللاعضوية لا تذوب في الماء. وهي تتألف من هيكل فراغي يتضمن مجموعة مشحونة من الذرات تسمى بالأيونات المحددة للجهد. وتسمى الأيونات ذات الإشارة المعاكسة بالأيونات المضادة وهي ترتبط مع الأيونات المحددة للجهد في الهيكل بقوى كهربائية استاتيكية، مما يجعلها قادرة على التبادل مع أيونات أخرى. وهكذا تتألف بنية الزجاج من شبكة من الأيونات السليكاتية. وتوجد في فراغات هذه الشبكة السليكاتية الفراغية كاتيونات من ذرات قلوية أو قلوية أرضية ترتبط مع بعضها بقوى كهربائية استاتيكية وقادرة على التبادل مع كاتيونات أخرى (وبخاصة مع أيونات الهيدروجين).

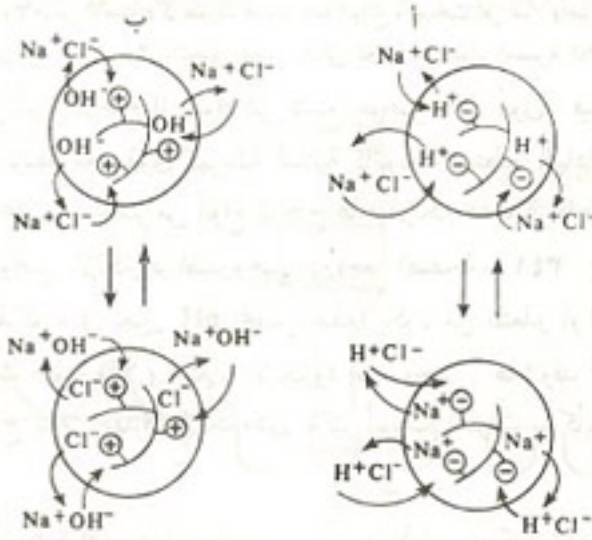
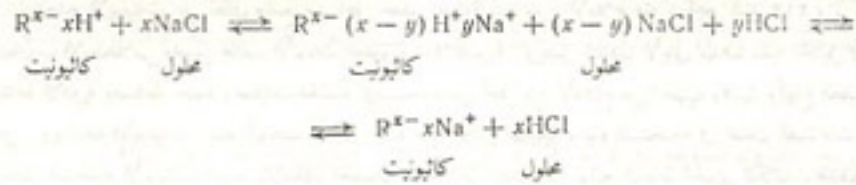
يتشكل الهيكل الفراغي في الأيونات العضوية من شبكة من الذرات الكربونية التي ترتبط معها تكافؤياً مجموعة سلفونية كربوكسيلية أو مجموعة من ثلاثي ميثيل الأمونيوم مثلاً:



ويوضح الشكل ٩٧ كيفية إبدال الكاتيونات بالشكل H^+ للكاتيونات، وكذلك إبدال الأنيونات بالشكل OH^- للأنيونات.

كوبستانين هيدروبيس (١٨٧٢ - ١٩٣٢) أكاديمي حائز على جائزة لينين وعالم مشهور في الكيمياء الزراعية وعلم التربة. وهو أول دراسة حول المجموعة الماصة في التربة ودورها في إخصاب التربة. وقد أوجد عدة طرائق في التحليل الكيميائي للتربة.

يعتبر التبادل الأيوني عملية عكوسة. ولايضاح ذلك نكتب الكاتيونات كالكتروليت متعدد التكافؤ ينع تكافؤ x بالشكل التالي R^x . وعندئذ يتحقق بعد إضافة الشكل H^+ للكاتيونات إلى محلول الكتروليت كـ NaCl مثلاً التوازن التالي:



الشكل ٩٧. مخطط التبادل الأيوني في حبيبات الكاتيونات (أ) والأنيونات (ب):

الأيونات المعينة للجهد - مجموعات أيونوجينية مرتبطة كيميائياً مع هيكل الأيونات: \oplus و \ominus بالترتيب. الكاتيونات في الشكل H^+ . الأنيونات في الشكل OH^- ; H^+ هي الأيونات التي تستبدل في محلول NaCl بالأيونات Na^+ و Cl^- على التوالي.

تسمى الكمية العظمى من الأيونات التي يمتصها جرام واحد من الأيونات عن طريق التبادل بسعة الامتصاص أو السعة التبادلية. وهي تبلغ ٦ - ١٠ ميلي مكافئ/جرام.

تسب سعة امتصاص التربة إلى ١٠٠ جرام منها ونسب بالقدرة الامتصاص التبادلية للتربة.

ويتعين توازن التبادل الأيوني بطبيعية الأيونيت وإمالة الأيونات المتبادلة وتراكيزها في طور الأيونيت وفي المحلول. كما يتعلق تبادل الأيونات المختلفة التكافؤ بقيمة شحنتها أيضاً. هذا وقد ساهم نيكولسكى^١ مساهمة كبيرة في وضع نظرية التبادل الأيوني وتطبيقاتها.

تستخدم الأيونيتات على نطاق واسع من أجل خفض قساوة الماء ونزع الأملاح منه (راجع البند ٢١٢). كما يستعان بها الاستخلاص وفصل مختلف الأيونات العضوية واللاعضوية. ويطلق التبادل الأيوني بهدف تنقية المحاليل في صناعة الأدوية وصناعة الجلود وعمليات الخلاء كما يستخدم من أجل نزع الأملاح من الحليب والبيد وأنواع العصير الخ. وبواسطة الأيونيتات تنتفخ أيونات العناصر الثمينة من المحاليل الطبيعية والمياه المستخدمة في مختلف الصناعات ويفضل استخدام الأيونيتات أصبح بالإمكان الحصول صناعياً على العديد من نواتج النشاط الحيوي للكائنات الدقيقة (كالفيتامينات والحموض الأمينية) كما تطورت صناعة هذه النواتج وأصبحت أقل ثمناً. وأخيراً فقد ساعد تطبيق ظاهرة التبادل الأيوني على تحسين طرائق التحليل الكيفي والكمي للعديد من المواد العضوية اللاعضوية.

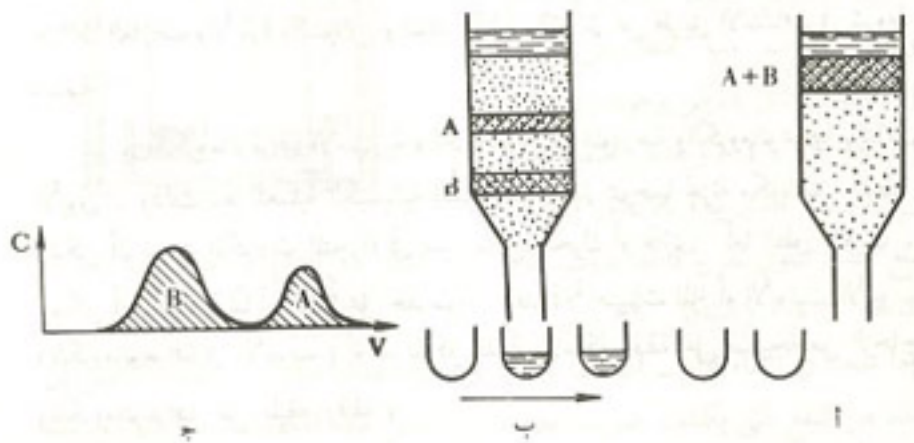
تسمى بعض أنواع الزجاج إلى المواد التي تتمتع بخواص تبادل أيوني. فبينما مؤلفة من هيكل سليكاني ترتبط معه بقوى كهربائية استثنائية كأيونات تستطيع التبادل مع أيونات الهيدروجين في المحلول. وتختصر من أنواع الزجاج هذه الإلكترودات الزجاجية التي تتشابه خواصها مع خواص الإلكترود الهيدروجيني (راجع الصفحة ٣٤١). وتستخدم الإلكترودات المذكورة في تعيين pH المحاليل عندما يكون من المتعذر أو المستحيل (في وجود المؤكسدات القوية مثلاً) استعمال الإلكترود الهيدروجيني. هذا وقد تم صنع أنواع أخرى من الزجاج يتعين جهدها الإلكترودي بتركيز أيونات الفلزات، كأيون الصوديوم مثلاً.

١١١ - الكروماتوغرافيا. خطرت للعالم م. تسفيت لأول مرة فكرة مفادها أن الامتزاز يحسن في الشروط الدينامية تجزئة الخلائط المعقدة. وانطلاقاً من هذه الفكرة اقترح في عام ١٩٠٣ طريقة جديدة لتحليل مثل هذه الخلائط أطلق عليها اسم الطريقة الكروماتوغرافية.

ويتلخص مبدأ هذه الطريقة فيما يلي: يوضع محلول الخليط المدروس في «أسطوانة كروماتوغرافية» عبارة عن أنبوب زجاجي مملوء بالمادة المازة (الماز) التي تفصل مسبقاً ثم تنسحب بالمذيب. تتميز مكونات الخليط في القسم العلوي من الأنبوب دون أن تتجزأ أو قد تتجزأ بنسبة ضئيلة قط. فتتكون عندئذ الصورة اللونية الأولية (الشكل ٩٨. أ) حيث

١ بوريس نيكولسكى (ولد عام ١٩٠٠) أكاديمي وبطل العمل الاشتراكي وحائز على جائزة لينين وجوائز الدولة التقديرية. يرأس مدرسة علمية ضخمة في مجال التبادل الأيوني وهو الذي وضع التعليل الترموديناميكي لنظرية التبادل الأيوني عند الإلكترود الزجاجي.

يتم إظهارها بعد ذلك. ولهذا الغرض، يصب في الأنبوب المذيب (المستخلص) النقي الذي ينجح المواد الممتزة آنفاً وينقلها معه إلى أسفل الأنبوب. ولدى انتقال الخليط في الأنبوب تتكرر عمليتا الامتزاز والمج مما يؤدي إلى تجزئة مكوناته وفق قانون تسفيت في الإبدال الامتزازي (عام ١٩١٠). ويتلخص هذا القانون فيما يلي: عندما تشكل المواد المذابة A، B، C... حسب ألفها النسبية نحو الماز السلسلة الامتزازية التالية... $C > B > A$ فإن كل حد من هذه السلسلة يزيح عندئذ الحد الذي يليه، وهذا بدوره يزيح الحدود السابقة له الأشد قدرة على الامتزاز. ونتيجة لذلك تظهر في الأنبوب الصورة اللونية (الشكل ٩٨. ب). ولقد استخدم تسفيت هذه الطريقة في تجزئة محاليل من



الشكل ٩٨. الكروماتوغرافيا بالإظهار:

- (أ) الصورة اللونية الأولية، (ب) الصورة اللونية بعد الإظهار،
- (ج) منحنى الخروج لتحليل بالإظهار.

خضب pigments أوراق الأشجار وذلك بواسطة مازات بيضاء اللون (كالخوار أو الطباشير وأكسيد الكالسيوم والنشا والسيلولوز)، حيث تحولت عندئذ الصورة اللونية إلى حلقات مختلفة الألوان. ومن هنا جاءت التسمية التي اقترحها تسفيت لهذه الطريقة وهي الكروماتوغرافيا (وتعني «التسجيل اللوني» وهي مشتقة من الكلمتين اليونانيتين chromatos وتعني اللون «grapho» وتعني «سجل»).

ويمكننا، بمتابعة غسل الأنبوب بالمذيب، إخراج المواد المتجزئة منه، والتي يكشف عنها عن طريق تحليل العينات التي تخرج تباعاً من أنبوب المحلول (المستخلص). وإذا رسمنا

منحنى الخروج ، أى منحنى علاقة تركيز المستخلص (C) بحجم المحلول المار عبر الأنبوب (V). وجدنا أن خروج مكونات الخليط الأصيل من الأنبوب يتوافق مع القسم الكروماتوغرافية (الشكل ٩٨ ، جـ) وفى كثير من الأحيان تتطابق هذه القسم على بعضها بعضاً نظراً لعدم حدوث تجزئة كاملة للمكونات . ويعتبر رسم منحنيات الخروج الشكل الأكثر انتشاراً للكروماتوغرافيا فى الأنبوب نظراً لأنه لا يتعلق بلون المكونات المتجزأة ولا بلون الماز

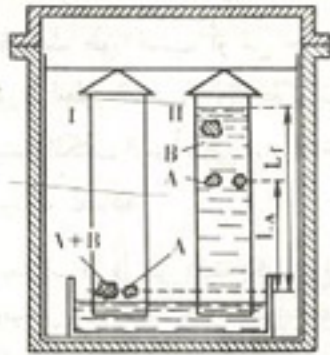
وفى عام ١٩٣٦ قام دوينين بإجراء الكروماتوغرافيا الامتزازية على الأجرة ، ثم ظهرت فى السنوات التالية أنواع جديدة للطريقة الكروماتوغرافية . وفى الوقت الحاضر تطلق تسمية الكروماتوغرافيا على تلك الطرائق الكيميائية الفيزيائية المتبعة فى تجزئة مكونات خلاط الغازات والأجرة والسوائل أو المواد المذابة والتي تم عن طريق الانتشاف فى شروط دينامية

يميز بين الكروماتوغرافيا الامتزازية والكروماتوغرافيا التوازمية والكروماتوغرافيا بالتبادل الأيونى . وذلك تبعاً للعملية الكيميائية الفيزيائية التى تتم بموجبها تجزئة مكونات الخليط ويمكن أن توجد المكونات المتجزأة فى طور سائل متحرك أو غازى . أما الطور الثابت . فيمكن أن يكون صلباً أو سائلاً على حد سواء . وقد تملأ حبيبات الماز أو الأيونيت الأنبوب (الكروماتوغرافيا فى الأنبوب) أو قد تشكل طبقة متأسكة رقيقة على صفيحة من الزجاج (الكروماتوغرافيا على طبقة رقيقة) .

إن التطور السريع الذى طرأ على البيولوجيا الجزيئية الحديثة وكيمياء العناصر الأرضية النادرة وعناصر ما بعد اليورانيوم قد ساهم إلى حد كبير فى إيجاد طرائق جديدة فى البحث تعتمد على التحليل الكروماتوغرافى كما ساعد على تحسين وتطوير هذه الطرائق أيضاً وأصبحت الطرائق الكروماتوغرافية فى فصل وتجزئة مختلف المواد تطبق فى الصناعة على نطاق واسع

ولقد لعبت الكروماتوغرافيا التوزعية على الورق ، والتي اقترحها العالم الإنكليزى كونسدن عام ١٩٤٤ دوراً هاماً فى تحليل محاليل ذات حجوم صغيرة جداً (٠.٠١ - ٠.١ ملل) . ويتلخص مبدأ هذه الطريقة فى أن توزع مكون ثالث بين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما يتم حسب معامل التوزع الخاص بهذا المكون والذى يتعين بالنسبة بين تركيزه فى السائلين المتجاورين (قانون التوزع ، راجع البند ٧٦)

ولتحقيق العملية الكروماتوغرافية ، لا بد من أن تتحرك طبقة من السائل بالنسبة إلى طبقة أخرى . فى هذه الحالة يتكرر توزيع المواد المذابة بين طبقتى السائل فى الشروط الدينامية . فى طريقة الكروماتوغرافيا على الورق تتمص ألياف الورقة السائل الأكثر قطبية حيث يتكون عندئذ طور سائل ثابت . أما السائل الآخر الأقل قطبية ، فيبلى الألياف ويرتفع على الورقة بموجب ظاهرة الخواص الشعرية .



الشكل ٩٩ . الكروماتوغرافيا التوزعية للصاعدة على الورق .

يمثل الشكل ٩٩ مخطط الكروماتوغرافيا التوزعية على الورق : تنقط على خط البدء المبين على الورقة الكروماتوغرافية نقطة من المحلول المدروس لخليط المادة (A + B) وتنقط بالقرب منها نقطة من المكون (الشاهد) الذى يفترض وجوده فى الخليط (الشكل ٩٩ ، I) ويغمس أسفل الورقة فى المذيب ، الذى يبدأ بالانتشار فيها حتى يبلغ حدها الملوى تقريباً قطعاً بذلك مسافة قدرها L_1 (الشكل ٩٩ ، II)

فإذا نجحنا فى انتقاء المذيب المناسب لذلك ، تجزأت عندئذ مكونات الخليط الأصيل إلى عدد من البقع التى يكشف عنها بتفاعلات لونية تخص هذه المكونات وبمقارنتها مع بقعة الشاهد . وتعيين المسافة (L_1) التى يقطعها المكون A من الخليط الأصيل بمعامل التوزع الخاص به . هذا وتكون القيمة النسبية لهذه المسافة L_1/L_2 والتي يرمز لها بـ R_{F_A} (من التعبير الإنكليزى «relative front») خاصة تتصف بها كل مادة من المواد فى جملة معينة من المذيبات .

١١٢ - الظواهر الكهربائية الحركية . تنشأ الظواهر الكهربائية الحركية عند انتقال طور واحد بالنسبة إلى طور آخر فى مجال كهربائى وظهور فرق جهود أثناء مرور سائل خلال مواد مسامية (جهد المرور) أو عند ترسب الدقائق (جهد الترسيب) . ويسمى انتقال الدقائق الغروانية فى مجال كهربائى بالهجرة الكهربائية (الرحلان الكهربائى - electrophoresis) . أما مرور السائل خلال جمل شعرية تحت تأثير فرق الجهود ،

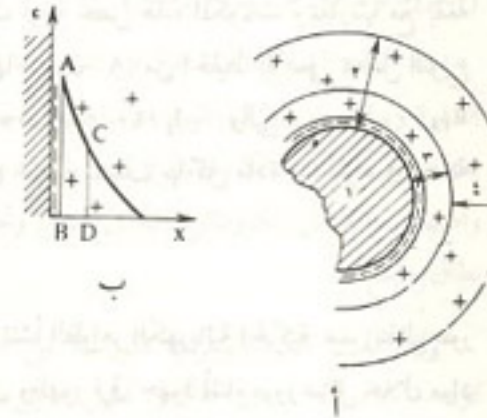
فيسمى بالأزوموز أو المحلول الكهربائي . ولقد اكتشفت هاتان الظاهرتان في عام ١٨٠٩ من قبل ف. ف. ريس الأستاذ في جامعة موسكو .

تؤكد الظواهر الكهربائية الحركية بأنه تنشأ على الحد الفاصل بين الأطوار طبقة كهربائية ثنائية عبارة عن طبقة سطحية رقيقة من شحنات كهربائية منفصلة فراغيا وذات شحنة معاكسة . وتشكل الأيونات والجزيئات ثنائية القطب طبقة كهربائية ثنائية في الجمل المستتة . وتنشأ الطبقة الكهربائية الثنائية الأيونية إما نتيجة تفكك المجموعات الأيونوجينية لمادة ذات طور صلب أو من جراء الامتزاز الانتقالي للأيونات التي تكمل بناء الشبكة البلورية للطور الصلب . ونتيجة لذلك يظهر على الحد الفاصل بين الطور الصلب والمحلول ما يشبه المكثف الذي يغطي من الداخل بالأيونات المعينة للجهد بينما تظهر عليه من الخارج الأيونات لمضادة .

وستدرس فيما يلي نشوء الطبقة الكهربائية الثنائية عن طريق الامتزاز الانتقالي للأيونات في مثال تحفيز الدقائق الغروانية من AgI أثناء تفاعل محاليل مخففة جدا من $AgNO_3$ و KI مع وجود فائض قليل من هذا الأخير (KI) .

تتر غاليا على سطح البلورات الأيونات للطاقة للأيونات المكونة للشبكة البلورية أو المشابهة لها . وعليه ننتز في مثالنا هذا الأيونات I^- ونحصل عندئذ سطح بلورات AgI على شحنة سالبة . ويكون الجهد بين الطورين أو الجهد ϕ عبارة عن الشغل المضاد للقوى الكولونية واللازم لنقل وحدة الشحنة ذات الإشارة العاكسة من سطح البلورة إلى ما لا نهاية .

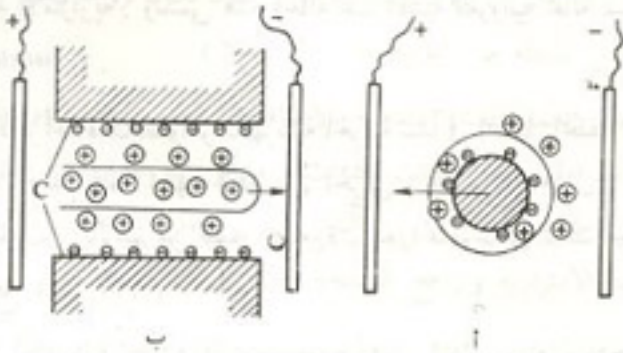
الشكل ١٠٠ . بناء القنبلة الغروانية (أ) وتغير الجهد (ب) في الطبقة الكهربائية الثنائية :
١ - النواة ، ٢ - طبقة كهربائية ثنائية ، ٣ - القسم الامتزازي من الطبقة ، ٤ - القسم الانتشاري من الطبقة . AB - الجهد ϕ بين الأطوار ، CD - الجهد ψ الكهربائي الحركي ، $\phi - \psi$ الأيونات المعينة للجهد ، $\psi - \phi$ الأيونات المضادة .



وتقع الأيونات المضادة (الأيونات K^+ في مثالنا هنا) تحت تأثير المجال الكهربائي للسطح المشحون كما تتأثر بالحركة الحرارية التي تحاول توزيع هذه الأيونات توزيعا متساويا في الحجم كله . ويؤدي كل ذلك إلى حدوث توزيع دينامي للأيونات المضادة شبه العائمة التي تتناقص كثافتها كلما ابتعدنا عن السطح المشحون . وهذا وبين الحد الخارجي لهذه العائمة من الأيونات المضادة سماكة الطبقة الكهربائية الثنائية (الشكل ١٠٠) .

وعندما ينتقل الطوران نسبيا من جراء إماهة الأيونات والسطح الصلب ، فإن حد الانزلاق يمر بالقرب من السطح الصلب . ونتيجة لذلك تنقسم الطبقة الكهربائية الثنائية إلى قسم امتزازي وآخر انتشاري (الشكل ١٠٠) .

ويتألف القسم الامتزازي في الطبقة الكهربائية الثنائية من الأيونات المعينة للجهد ومن قسم من الأيونات المضادة . أما القسم الانتشاري ، فيتكون من الأيونات المضادة الباقية وتتبع سرعة انتقال الطورين في المجال الكهربائي بقيمة الجهد على سطح الانزلاق ، والذي يسمى ، بناء على ذلك ، بالجهد الكهربائي الحركي ويرمز له اختصارا بالجهد ψ (الجهد - زيتا) . وتسبب إلى الجهد المذكور إشارة شحنة السطح الصلب .



الشكل ١٠١ . تحرك الدقيقة الغروانية أثناء الفجرة (الرحلان) الكهربائية (أ) والانتفاخ الأزوموزي الكهربائي للسائل خلال الأنبوب الشعري (ب) - C - السطح الداخلي للأنبوب الشعري . يكون سطح كل من الدقيقة الغروانية والأنبوب الشعري مشحونا بشحنة سالبة .

تنتقل الدقيقة الغروانية في مجال كهربائي خارجي ثابت إلى الإلكترود الذي تكون إشارة شحنته معاكسة لإشارة شحنة سطح الدقيقة الغروانية (الشكل ١٠١ - أ) . ويكون الانتقال الأزوموزي الكهربائي للسائل موجهها نحو الإلكترود ذي الشحنة المماثلة لشحنة سطح الأنبوب الشعري C (الشكل ١٠١ - ب) . ففي هذه الحالة تتحرك في المجال الكهربائي الأيونات المضادة الممينة التي تجذب طبقات الماء المجاورة لها .

يمكن أن تتغير بنية الطبقة الكهربائية الثنائية في عدة اتجاهات . وفي حال تراكيز صغيرة جدا من الإلكتروليتات ، يزداد الجهد ϕ كلما تباينت المراكز الفعالة على السطح بالأيونات المعينة للجهد . أما الأيونات المضادة ذات القدرة الامتزافية العالية (الأيونات المتعددة الشحنة مثلا) ، فستسحب النوى إلى الطبقة الامتزافية بكميات أعلى تكافئا من

الأيونات العبة للجهود الأولية مما ينجم عن ذلك تغير إشارة شحنة السطح مع إعادة ترتيب بناء الطبقة الكهربية الثنائية كلها بصورة مناسبة (إعادة شحن الغروانيات).

إن القسم الانتشاري من الطبقة الكهربية الثنائية أكثر تغيراً وأقل استقراراً من القسم الامتزازي. فالأيونات المضادة تستبدل بأيونات أخرى ذات إشارة ماثلة. كما أن ارتفاع تركيز المحلول يؤدي إلى « طرد » الأيونات المضادة من القسم الانتشاري إلى القسم الامتزازي من الطبقة الكهربية الثنائية. فنقل عندئذ سماكة الطبقة الكهربية الثنائية، وتنخفض قيمة الجهد ξ . وعند تركيز معين للمحلول (حوالي 0.1 ع) تنتقل الأيونات المضادة كلها إلى الطبقة الامتزازية ويصبح الجهد ξ مساوياً للصفر. ففي هذه الحالة يتغير الجهد بين الطورين من قيمته العظمى على سطح الطور الصلب حتى الصفر، ويتم هذا التغير في حدود الطبقة الامتزازية. وتسمى هذه الحالة عند الفتيحة الغروانية بحالة تساوي الكهربية (isoelectrical).

ينتج مما ذكر أعلاه أن الظواهر الكهربية الحركية تنشأ في المحاليل المخففة للإلكتروليتات (> 0.1 ع). وتبلغ قيمة الجهد الكهربي الحركي (الجهد ξ) حوالي 0.001 - 0.1 فلت. وهو يلعب، بالرغم من قيمته الصغيرة، دوراً ملموساً في ثبات الجمل الغروانية المشتتة (راجع البند 113).

وللظواهر الكهربية الحركية تطبيقات عملية أيضاً. فمثلاً، يستعان بالهجرة الكهربية في تشكيل سلع مختلفة من المعلقات الدقيقة بعد تكتيلها. كما تستخدم طريقة الهجرة الكيميائية على نطاق واسع في تجزئة وفصل ودراسة الغروانيات البيولوجية وخاصة البروتينات. والهجرة الكهربية على الورق، وهي أبسط تطبيق لهذه الطريقة. تتلخص في أن بقعة الخليط المدروس من البروتينات المشكلة على سطح الورقة تنجزاً إلى مكونات حسب شحنة كل منها وبالتالي حسب سرعة حركتها في مجال تيار كهربائي ثابت. ويتم بهذه الطريقة دراسة التركيب الكيفي والكمي للبروتينات الموجودة في الدم وغيره من السوائل البيولوجية الأخرى.

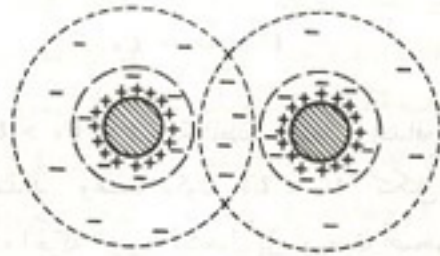
ويستعان بالأوزموز (الحلول) الكهربائي لنزع الماء من الجمل الشعرية المسامية وخفض مستوى المياه الجوفية أثناء تشييد المنشآت الهيدروتكنيكية وغيرها. هذا وتستغل قضية ظهور مجالات كهربية أثناء سير المياه الجوفية في التنقيب الجيولوجي عن الثروات المعدنية ومنابع المياه أيضاً.

١١٣ - ثبات ونحتر الجمل المشتتة. ذكرنا في البند ١٠٦ أن الخاصية الكيفية للجمل المشتتة تنحصر في عدم ثباتها التجمعي

يمكن نتيجة تأثير العوامل الثلاثة لثبات الجمل المشتتة وهي: (١) العامل الحركي (٢) العامل الكهربائي (٣) العامل الميكانيكي الجزئي أن نحول دون حدوث تجمع الدقائق المشتتة الأولية.

إن الشرط اللازم كي تلتصق دقيقتان من الطور المشتت هو أن تقتريا من بعضهما لظهور قوى التجاذب. فإذا كان تردد الاصطدامات بين الدقائق الغروانية قليلاً أصبحت الجملة المشتتة ثابتة (العامل الحركي للثبات) وهذا ما يحدث في حال تركيز صغير جداً للدقائق المشتتة (في بعض الأيروصولات مثلاً) أو عندما تكون لزوجة وسط التشتت كبيرة جداً (في الجمل المشتتة من النوع $S_1 - S_2$ مثلاً).

تحتوي معظم الجمل المشتتة الثابتة. بالإضافة إلى الطور المشتت ووسط التشتت. على مكون ثالث يقوم بدور المثبت للتشتت ويمكن أن تقوم بهذا الدور الأيونات والجزئيات على حد سواء لذا يميز بين آليتين لثبات الجمل المشتتة هما الآلية الكهربية والآلية الجزئية الامتزازية (راجع الصفحة ٤١٠).



الشكل ١٠٢. تداخل الجوين الأيونيين لدقيقتين غروائيتين.

فالثبات الكهربائي للجمل المشتتة يتوقف على نشوء طبقة كهربية ثنائية على الحد الفاصل بين الأطوار. ويعتبر مثل هذا الأساس الشرط الأساسي للحصول على ليوسولات ومعلقات ثابتة في وسط قطبي كالماء مثلاً. ففي أية عملية حلمأة تكون شحنات جميع الدقائق الغروانية متساوية في الإشارة إلا أن الفتيحة الغروانية (الأيون الغرواني) ككل

تكون محيطة كهربائياً وذلك نتيجة تشكل الطبقة الكهربائية الثنائية . ولذا ، فإن التدافع الكهربائي الاستثنائي بين الدقائق الغروانية (العامل الكهربائي للثبات) لا يحدث إلا عند اقتراب هذه الدقائق من بعضها مسافة كافية يتم أثناءها تداخل الأجواء الأيونية للدقائق المذكورة (الشكل ١٠٢) . وتزداد الطاقة الجهدية للتدافع الكهربائي الاستثنائي كلما ازداد التداخل بين الأقسام الانتشارية للطبقة الكهربائية الثنائية عند الدقائق الغروانية ، أي كلما قلت المسافة بينها وازدادت (سماكة) الطبقة الكهربائية الثنائية .

وعلاوة على التدافع الكهربائي الاستثنائي ، تؤثر قوى التجاذب بين الجزيئات على الدقائق الغروانية ، كتأثيرها على جزيئات أية مادة ما . وتلعب القوى التنشيطية أهم دور بين هذه القوى . ويلاحظ أن القوى التنشيطية المؤثرة بين جزيئات مستقلة تتضاءل بسرعة كلما ازدادت المسافة بين هذه الجزيئات . إلا أن التأثير المتبادل بين الدقائق الغروانية يتوقف على مجموع القوى التنشيطية للتجاذب بين جميع الجزيئات الواقعة على سطح التلامس بين الدقائق الغروانية . ولهذا تتضاءل قوى التجاذب بين الدقائق الغروانية بسرعة أبطأ كما تظهر على مسافات أكبر منها في حالة الجزيئات المستقلة .

تساوى الطاقة الجهدية للتأثير المتبادل بين الدقائق الغروانية (U) مجموع الطاقة الجهدية للتدافع الكهربائي الاستثنائي (U_e) والطاقة الجهدية للتجاذب التنشيطي (U_s) بين هذه الدقائق :

$$U = U_e + U_s$$

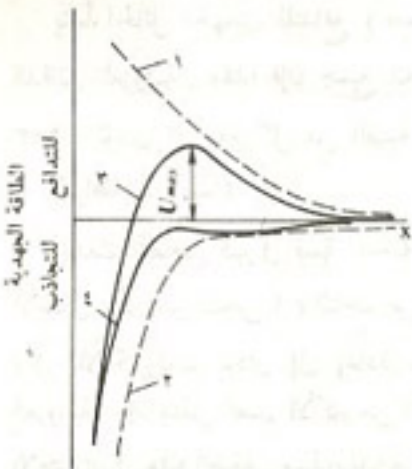
وعندما تكون $U_e > U_s$ (بالقيمة المطلقة) يتغلب التدافع على التجاذب وتكون الجملة المشتتة ثابتة عندئذ . وعندما تكون $U_e < U_s$ تتكثل الدقائق الغروانية التي تتصادم مع بعضها أثناء الحركة البراونية وتتحول إلى تجمعات أضخم تترسب فيما بعد . إذن يتخثر المحلول الغرواني ، أي ينقسم إلى مادة متخثرة (راسب) ووسط تشتت .

وهذا هو مبدأ نظرية الثبات الكهربائي وتخثر الجملة المشتتة . وكان ب . ديرياجين* أول من طور هذه النظرية (عام ١٩٣٧) ومن بعده العالم ل . لاندو والعالمان الهولنديان

* بوريس ديرياجين (ولد عام ١٩٠٢) عالم سوفييتي في الكيمياء الفيزيائية وعضو مراسل لأكاديمية العلوم السوفييتية . وضع النظرية الحديثة لثبات وتخثر الغروانيات وكذلك النظرية الكهربائية للتصاق . وله أبحاث هامة في مجال الأبروصولات .

فيرى واوفريك (عام ١٩٤٨) . ولقد سميت هذه النظرية بنظرية دلقاو (DLFO) وهي كلمة مشتقة من الأحرف الأولى لأسماء هؤلاء العلماء) .

تظهر على الشكل ١٠٣ علاقة قيمة كل من U_e و U_s بالمسافة بين الدقائق الغروانية . وهنا تنسب الإشارة « ناقص » ، كما هو متفق عليه في الفيزياء ، إلى الطاقة



الشكل ١٠٣ . الطاقة الجهدية للتأثير المتبادل بين دقيقتين متساويتين الشحنة :
١ - التدافع الكهربائي (U_e) - التجاذب التنشيطي (U_s) ، ٢ - محصلة طاقة التأثير المتبادل (U) - المحصلة نفسها ولكن عند اختصار أشد للمنحنى ١ - المسافة بين الدقيقتين ، U_{max} - الحائل الجهدية للتأثير المتبادل بين الدقائق المشتتة .

الجهدية للتجاذب ، بينما تنسب الإشارة « زائد » إلى الطاقة الجهدية للتدافع . ويظهر هنا أن محصلة طاقة التأثير المتبادل (المنحنى ٣ على الشكل ١٠٣) تسمى نحو التجاذب ($U < 0$) عند مسافات صغيرة جداً ، كما تسمى نحو التدافع ($U > 0$) عند مسافات أكبر بين الدقائق . وتلعب قيمة الحائل الجهدية للتدافع (U_{max}) دوراً حاسماً في ثبات الجملة المشتتة . وهي ، بدورها ، تتعلق بسير المنحنيين U_e و U_s . وتكون الجملة الغروانية ثابتة عند قيم كبيرة لهذا الحائل . أما تكثل الدقائق الغروانية ، فيكون ممكناً عند اقترابها بشكل كافٍ من بعضها ، الأمر الذي يتطلب التغلب على الحائل الجهدية للتدافع . ولا يستطيع القيام بذلك عندما تأخذ U_{max} قيمة موجبة صغيرة (المنحنى ٣) سوى القليل من الدقائق الغروانية التي تملك طاقة حركية كبيرة إلى حد كافٍ . وهذا يوافق مرحلة التخثر البطيء حيث إن قسماً صغيراً فقط من الاصطدامات بين الدقائق الغروانية يؤدي إلى تكثفها . وفي حالة التخثر البطيء يقل مع الزمن العدد الكلي للدقائق الغروانية وذلك نتيجة تشكل تجمعات من ٢ - ٣ دقائق أولية ، إلا أن المادة المتخثرة لن تترسب عندئذ . ويسمى مثل هذا التخثر الذي يرافقه تغير واضح في انحلال الغرواني بالتخثر الكامن أو الخفي . وعندما يستمر

انخفاض الحائل الجهدى بعد ذلك تزداد سرعة التخرثر التي تتعين بتغير عدد الدقائق في وحدة الزمن . وأخيرا ، عندما ينتقل الحائل الجهدى من مجال التناضع إلى مجال التجاذب (المنحنى ٤ على الشكل ١٠٣) تبدأ مرحلة التخرثر السريع حيث يؤدي كل اصطدام بين الدقائق الغروانية إلى تكتلها . ويتكون راسب - مادة متخثرة في المحلول الغروانى ويحدث ما يسمى بالتخرثر المرلى .

ينشأ الحائل الجهدى للتناضع (U_{max}) نتيجة جمع قوى التناضع والتجاذب بين الدقائق الغروانية . ولهذا فإن جميع العوامل المؤثرة على سير المنحنيين ١ و ٢ (الشكل ١٠٣) تؤدي إلى تغير كل من القيمة U_{max} ووضع النهاية العظمى (أى المسافة x الموافقة لـ U_{max}) .

يحدث انخفاض كبير في قيمة U_{max} من جراء تغير الطاقة الجهدية للتناضع الكهربائى الاستائى (أى سير المنحنى ١) الناجم عن إضافة إلكترونات إلى المحلول الغروانى . فازدياد تركيز الإلكترونات يؤدي إلى إعادة بناء الطبقة الكهربائية الثنائية المحيطة بالدقائق الغروانية : إذ ينتقل القسم الأكبر من الأيونات المضادة من القسم الانتشارى إلى القسم الامتزازى في هذه الطبقة . وبهذا يقل ثخن القسم الانتشارى (الطبقة ٤ على الشكل ١٠٣) ويقل معه ثخن الطبقة الكهربائية الثنائية بأكملها (الطبقة ٢ على الشكل ١٠٠) . وعليه يصبح انحدار منحنى الطاقة الجهدية للتناضع الكهربائى الاستائى أشد مما هو عليه على الشكل ١٠٣ (المنحنى ١) . ونتيجة لذلك ينخفض الحائل الجهدى للتناضع (U_{max}) ويتزاح باتجاه المسافة الأقل بين الدقائق الغروانية . وعندما يصبح ثخن الطبقة الكهربائية الثنائية مساويا ثخن الطبقة الامتزازية (الطبقة ٣ على الشكل ١٠٠) ، فإن منحنى التأثير المتبادل بين الدقائق المشتتة يقع كله عندئذ في مجال التجاذب (المنحنى ٤ على الشكل ١٠٣) وتخل مرحلة التخرثر السريع . وبظراً مثل هذا التغير على ثبات المحلول الغروانى عندما يضاف إليه أى إلكترونات .

يعبر عن الفعل الخثر للإلكترونات بعبء التخرثر ، أى أصغر تركيز للإلكترونات بسبب التخرثر . وتتغير عبء التخرثر ، تبعاً لطبيعة كل من الإلكترونات والمحلول الغروانى في مجال يتراوح من 10^{-1} إلى 0.1 مول في لتر من الصول . هذا وتؤثر شحنة الأيون المتخثر للإلكترونات ، أى الأيون الذى تتعاكس شحنته بالإشارة مع شحنة الدقيقة الغروانية ، تأثيراً قوياً على عبء التخرثر .

تمتع أيونات الإلكترونات المضادة والمتعددة الشحنة بقدرة امتزازية أعلى منها عند الأيونات الوحيدة الشحنة ، كما تنفذ بكميات أكبر إلى القسم الامتزازى من الطبقة الكهربائية الثنائية . وعندئذ لن يكون انخفاض عبء التخرثر متناسباً مع قيمة شحنة الأيون المضاد بل أكبر منه بكثير .

ولقد قام ب . ديرياجىن ول . لاندوا (فى عام ١٩٤١) بحساب النسبة بين قيم عتبات التخرثر بالإلكترونات تحوى أيونات مختلفة الشحنة . وجاء هذا الحساب تأكيداً رائعاً على صحة نظرية دلفاو ، وتبين منه أن عبء التخرثر تتناسب عكساً مع القوة السادسة لشحنة الأيون المتخثر . وعليه يجب أن تنسب قيم عتبات التخرثر من أجل الأيونات الوحيدة والثنائية والثلاثية والرابعة الشحنة كما يلى :

$$1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 : \left(\frac{1}{4}\right)^6 = 1 : 0.016 : 0.0014 : 0.00021$$

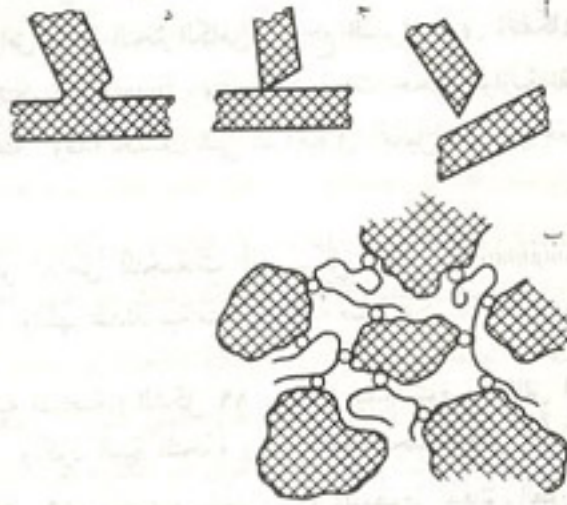
وهذه النسب قريبة من نسب تراكيز الإلكترونات التي لوحظت أثناء تخرثر الهيدروصولات المختلفة . ويتضح هذا القول من معطيات الجدول ٢٢ حيث تدرج التراكيز المتكافئة للإلكترونات (C_e) التي تسبب تخرثر هيدروصول من أكسيد الزرنيخوز . يلعب الثبات الامتزازى الجزئى للجمل المشتتة دوراً كبيراً في ثبات التشتت سواء في الأوساط المائية أو اللامائية . الجمل المشتتة في الأوساط اللامائية هي ، من حيث المبدأ ، أقل ثباتاً منها في وسط مائى . ففي وسط تشتت غير قطبى ونخال من الماء تكون دقائق الطور المشتتة محرومة من الشحنة الكهربائية . إذ ينعدم هنا العامل الكهربائى للثبات ، وتبقى قوى التجاذب المتبادل هي القوى الوحيدة هنا المؤثرة بين الدقائق المشتتة . أما إضعاف هذه القوى المؤدى إلى ثبات الجمل المشتتة ، فيمكن أن يتم نتيجة تشكل طبقات امتزازية حول الدقائق الغروانية تتألف من جزيئات وسط التشتت والمواد المذابة فيه . فهذه الطبقات تضعف التجاذب المتبادل بين دقائق الطور المشتتة وتحول ميكانيكياً دون اقترابها من بعضها بعضاً .

إن ثبات الجمل المشتتة من جراء تداوب الطور المشتتة ولاقطبية . بجزيئات وسط التشتت ، ممكن سواء في أوساط قطبية وهكذا نرى أن إماهة دقائق الغضار (الصلصال) وحمض السليسيك تلعب دوراً هاماً في تثبيت معلقات الغضار وصول حمض السليسيك في وسط مائى .

عبيات النخر C، بالالكتروليتات للصلب As_2O_3 المشحون بشحنة سالبة

$\frac{(C_1)_s}{(C_1) LiCl}$	$C_1 \cdot 10^3, n$	الإلكتروليت	$\frac{(C_1)_s}{(C_1) LiCl}$	$C_1 \cdot 10^3, n$	الإلكتروليت
0,012	0,717	MgCl ₂	1,00	58,4	LiCl
0,011	0,649	CaCl ₂	0,87	51,0	NaCl
0,011	0,635	SrCl ₂	0,85	49,5	KCl
0,0016	0,093	AlCl ₃	0,86	50,0	KNO ₃

هما : الجمل ذات التشتت الحر أو اللاينيوية والجمل ذات التشتت المرتبط أو البنيوية .
وتتكون الجمل الأخيرة من جراء ظهور تماس بين الدقائق المشتتة . وتتعلق خصائص هذا
التماس بطبيعة الدقائق المشتتة وحجمها وشكلها وتركيزها ، كما تتعلق بتوزيع هذه الدقائق
حسب أبعادها وتتفاعلها مع وسط التشتت أيضا .



الشكل ١٠٤ . أنواع التلامس في المشتت الفراغية :
أ ، ب - بين متخثرة ذات طبقات تداولية من
جزيرات صغيرة (أ) وجزيرات ضخمة (ب) ؛
(ج) تلامس تقطعي ، (د) تلامس طوري .

تظهر على الشكل ١٠٤ أشكال التماس الممكن حدوثه بين الدقائق في الجمل المشتتة
البنيوية . ويميز هنا بين نوعين من البنى الفراغية يختلفان اختلافا حادا في خواصهما . ولقد
أطلق رينندر على هذين النوعين اسم البنى المتخثرة والمتكاثفة . ويتلخص التباين الأساسي
بين هذين النوعين في اختلاف طبيعة التماس بين دقائق الطور المشتت . ففي البنى المتخثرة يتم
هذا التماس إما عن طريق طبقات رقيقة جدا من وسط التشتت (الشكل ١٠٤ ، أ)
وتلامسات حادة نقطية (الشكل ١٠٤ ، ج) أو باشتراك الجزيرات الضخمة (الشكل
١٠٤ ، ب) . أما البنى المتكاثفة ، فنشأ كنتيجة لالتصاق والتحام دقائق من الطور
المشتت على قطاعات مستقلة من السطح (الشكل ١٠٤ ، د) .

يبد أن ثبات الجمل المشتتة يشند عندما تضاف إليها مواد فعالة سطحيا وبوليمرات تمتزج
على الحد الفاصل بين الأطوار . فالطبقات الامتزاجية من البوليمرات والمواد الفعالة سطحيا
تحول بمرورتها وثباتها الميكانيكي دون تكتل الدقائق المشتتة . ولقد أطلق رينندر اسم
العامل الميكانيكي البنيوي لثبات الجمل المشتتة على شكل مثل هذه الطبقات السطحية
الصلبة . وتلعب آلية الثبات هذه دورا أساسيا عند تحضير رغوات ومستحلبات ومحاليل
غروانية ومعلقات شديدة الثبات وعالية التركيز ليس فقط في أوساط لامائية بل وفي أوساط
مائية أيضا . هذا وتستخدم لثبيت التشتت في الأوساط المائية أنواع الصابون المحضرة من
الفلزات القلوية وكذلك البروتينات والنشا ، كما تستخدم لهذا الغرض في الأوساط اللامائية
أنواع الصابون المحضرة من الفلزات القلوية الأرضية وكذلك الراتينجات والكاوتشوك
بأنواعه المختلفة . وتسمى مثل هذه المواد بالغروانيات الواقية .

١١٤ - التشكل البنيوي في الجمل المشتتة . الميكانيكا الكيميائية الفيزيائية للأجسام
الصلبة والبنى المشتتة . أشرنا في البند ١٠٥ إلى أن الجمل المشتتة تقسم إلى مجموعتين كبيرتين

* يوزر رينندر (١٨٩٨ - ١٩٧٢) عالم سوفييتي في الكيمياء الفيزيائية أكاديمي ، وبطل العمل الاشتراكي وحائز
على جوائز الدولة التقديرية . ويعتبر مؤسس مدرسة علمية ضخمة في مجال الكيمياء الفيزيائية للجمل المشتتة . ولقد وضع
عدة طرائق للتحكم بخواص الجمل المشتتة وعمليات تشكيلها وتفككها استعملت بنجاح في مل عدد من المشاكل
التكنولوجية الضخمة .

تتكون البنية الفراغية المتخثرة من الجمل ذات التشتت الحر وذلك عندما يتغلب التجاذب التشتتي بين الدقائق على التدافع الكهربائي الاستثنائي . ففي هذه الحالة تتساوى طاقة التجاذب الحاصل بين الدقائق مع طاقة حركتها الحرارية البراونية .

تنشأ في المراحل الأولى من فعل التخثر تجمعات مؤلفة من دقيقتين أو ثلاث دقائق أولية كما تظهر أحيانا سلاسل من هذه الدقائق . ويبقى المحلول الغرواني محافظا على سيولته نظرا لأن تطور البنية لم يصل بعد إلى مرحلة تشكل شبكة دائمة . وتتكون عندئذ البنية المتخثرة السائلة (التي توافق مرحلة التخثر الكامن ، راجع البند ١١٣) . وتتفكك التجمعات في تيار السائل ثم تتكون من جديد . وتأخذ التجمعات حجوما توازنية تقاوم تيار السائل وتتوافق مع سرعته . ولهذا تكتشف البنية الفراغية في المحاليل بتغير اللزوجة تبعا لسرعة تيار السائل .

ويؤدي النمو اللاحق للتجمعات إلى تشكل الخثارة (coagulate) أو الهلام (الشكل ٨٩) . وتظهر عندئذ بنية متخثرة فراغية صلبة يمكن أن تكون متراسة أو رخوة .

تتكون البنية المتراسة (الشكل ٨٩ ، ب) عندما تتوضع دقائق الطور المشتت في راسب كثيف . وتكون البنية المتخثرة رخوة عندما تتحد الدقائق الأولية مع بعضها في سلاسل (الشكل ٨٩ ، ج) ويساعد الشكل الممطوط لدقائق الطور المشتت بصورة خاصة على تشكل الهلام (الشكل ٨٩ ، أ) . ولكن ، عندما يكون تركيز الدقائق أكبر منه في الحالة السابقة فإن الهلام يمكن أن يتشكل حتى من الدقائق الكروية التي تستطيع أن تتحد فيما بينها مكونة سلاسل

ويامكان الخثارات الطازجة (المحضرة حديثا) أن تتحول من جديد في كثير من الحالات إلى صول . ويسمى هذا التحول الايسوثيرمي خثارة صول بالبيترة (peptization) وتسمى المواد التي تحث على ذلك بعامل البيترة . وتعتبر عوامل البيترة مثبتات البيترة مثبتات للجمل المشتتة ، وهي مواد ذات طبيعة أيونية (الكتروليتات) أو جزيئية . وعوامل البيترة هذه . بامتازها على سطح الدقائق الأولية . تضعف التأثير المتبادل بين هذه الدقائق الأمر الذي يؤدي إلى تفكك التجمعات وتحويل الخثارة إلى

لا تتعلق لزوجة (معامل الاحتكاك الداخلي) السوائل العادية في شروط الانسياب الطبقي (الرقائق laminar) بسرعة انسياب السائل نفسه .

صول . وتلاحظ البيترة غالباً عندما تغسل بالماء المقطر راسب طازجة من هيدروكسيدات وكبريتات الفلزات وهي موجودة على المرشح . فالغسل بالماء المقطر يخفض تركيز الإلكتروليتات ، وهذا يؤدي بدوره إلى تغيير بنية الطبقة الكهربائية الثابتة إذ يتقلص قسم من الأيونات المضادة من الطبقة الامتزازية إلى الطبقة الانتشارية ويزداد عندئذ الجهد الكهربائي الحركي لدقائق الخثارة . وبالنتيجة ، يتقلص راسب الهيدروكسيل أو الكبريتيد الموجود على المرشح ويمر عبر مسامات هذا الأخير على شكل صول .

تنخفض قدرة الخثارات على البيترة مع الزمن عادة . ويعود ذلك إلى ازدياد التلامسات الحادة بين الدقائق الأولية مما يؤدي إلى تدعيم البنية المتخثرة . ويسمى مثل هذا التغيير التلقائي في خواص المحاليل الغروانية والخثارات والعلامات والحالات بتقدم (ageing) الغروانيات . فتشكل تجمعات من دقائق الطور المشتت وانخفاض عدد هذه الدقائق ودرجة تداوبها (أو إمامتها في حالة المحاليل المائية) ، وكذلك انخفاض السطح الفاصل بين الأطوار ، وضعف القدرة الامتزازية ، كل ذلك على ظهور حادثة التقدم . تتمتع البنية المتخثرة بجملة من الخواص الميكانيكية الناجمة عن وجود طبقات رقيقة من وسط التشتت حول قطاعات التلامس بين دقائق الطور المشتت . فالهيكل الشبكي المؤلف من الدقائق المشتتة يبقى قائماً على حساب القوى غير الكبيرة المؤثرة بين الجزيئات . ولهذا تكون البنية المتخثرة غير متينة جداً .

تنصف البنية المتخثرة المتكونة من دقائق ذات شكل ممطوط أو صفائحي أو من تجمعات سلاسلية بظاهرة التبيكسوترويا (thixotropy) كلمة مشتقة من كلمتين يونانيتين الأولى « thixis » وتعني الرج أو الغز والثانية « trope » وتعني التغير . وتطلق هذه التسمية على التفكك العكوس للبنية مع الانتقال إلى حالة انسيابية أثناء التعرض لمؤثرات ميكانيكية ، كالرج أو الغز مثلاً . وكذلك التجديد التلقائي للبنية « التصلب » أثناء الاستقرار . والتبيكسوترويا يمكن أن تكون خاصة مفيدة : فالدهانات الزيتية مثلاً ، وهي مجعة بمؤثرات ميكانيكية ، لا تسيل من على السطح العمودية نظراً لبنائها التبيكسوتروبي .

وتظهر البنية المتخثرة لزوجة بنيوية ، وهذا يعني أن اللزوجة تتغير من قيم عالية حدية لن تكون البنية عندها مفككة بعد إلى قيم صغيرة جداً حيث تفكك البنية كلياً وتتوجه الدقائق على طول محورها باتجاه تيار السائل . وقد يبلغ الفرق بين هاتين القيمتين الحديتين للزوجة ١٠ - ١٠٠ مرة . وتكون البنية المتخثرة المركزة جداً لدنة . أي أن تحوراتها (نشوه deformation) لا عكوسة .

وعند تجفيف مواد ذات بنية متخثرة ، تتحول التلامسات التخثرية إلى تلامسات نقطية حادة . وعندئذ تزداد متانة هذه المواد بسرعة (لأنها تفقد لدونها . ويؤدي رش مثل هذه المادة الجففة (كالعصاير المخفف أو عجينة الورق أو الحرف) بالماء إلى تبللها وانخفاض متانتها .

يعزى الشكل الغباري للجمل المشته الجافة إلى ضعف التأثير المتبادل بين دقائقها . وهذا يعكس سلباً ، بوجه خاص ، على خصوبة التربة ذات البنية الضعيفة . وتحسن البنية الرديئة للتربة بإضافة أمحده (مخصبات) عضوية إليها . وفي الوقت الحاضر يتم تحسين بنية التربة بإضافة بوليمرات اصطناعية إليها ، كبولي أكريل الأميدات مثلاً . ويتناثر تركيز هذه البوليمرات في التربة بحيث تستطيع جزئياتها الضخمة ، بامتزازها على دقائق التربة ، أن تربط عدة دقائق منها في تجمع واحد (الشكل ١٠٤ ، ب) . وبطريقة مماثلة يتم تثبيت الرمال ورصف الطرقات .

تقسم البنية المشته المتكاثفة ، تبعاً لآلية نشوء تلامس طوزي بين دقائق الطور المشته ، إلى نوعين : أ - بنية الالتحام . ب - بنية التصلب المتبلورة .

وتنشأ بنية الالتحام المتكاثفة نتيجة التحام أو انصهار أو التصاق الدقائق المشته في نقاط تماسها . وتتكون بنية كهذه أثناء المعالجة الحرارية للبيبة المتشخرة حيث «تلتحم» دقائق الطور المشته في أماكن التلامس النقطي . ويتصف بها عدد من المواد المازرة في أماكن التلامس النقطي . ويتصف بها عدد من المواد المازرة (كالسليكا والأكسجين) التي تعتبر هشة بسبب بنيتها الرخوة .

وعندما يكون تماس الدقائق المشته كثيراً تصبح بنية الالتحام المتكاثفة متينة جداً ومقاومة للحرارة في أغلب الأحيان . وهذا ما يحدث لخلائط من فلز وأكسيد فلز صعب الانصهار كمشحوق الألومنيوم للتلاحم . إذ يغطى مشحوق الألومنيوم بطبقة أكسيدية رقيقة ثم يتم حمله تحت الضغط . وتأخذ بنية مشحوق الألومنيوم للتلاحم شكل هيكل من صفيحة من Al_2O_3 يبلغ سمكها ١٠ - ٢٠ نانومتر وتدخل في خلاياها حبيبات الألومنيوم التي تبقى على اتصال جزلي فيما بينها . إذن ، فالبنية المتكاثفة هي هيكل متواصل من الطور المشته ووسط التشتت تتداخل في بعضها البعض دون أن تفقد نشتها .

ومن الممكن الحصول على بنية متكاثفة أثناء تكاثف الطور المشته من الأبخرة المفرطة التشبع أو الغاليل أو الخلائط . وقد ينشأ أثناء تشكل ونمو أجنة الطور الجديد من الجمل المتكاثفة المفرطة التشبع هيكل شبكي وذلك عن طريق تلاحم وتشابك الدقائق النامية للطور المشته . فإذا كانت هذه الدقائق بلورات ، سميت البنية الناشئة عندئذ ببنية التصلب المتبلورة المتكاثفة .

ولقد قامت مدرسة ريبندر بدراسة تفصيلية لفرضية تشكل البنية المتبلورة في عملية التصلب الإماهي عند بعض المواد المعدنية الرابطة (كأنواع الأمنت الألومينية السليكانية والحصى والكلس) .

يتألف خليط الخرسانة (البيتون) من الأمنت ومواد الحشو (materials filling) كارمل والحصى وغيرها) والماء . وهنا تدوب تدريجياً حبيبات الأمنت (وهي عبارة عن أوميات وسليكات الكالسيوم) وتتفصل من المحلول المفرط التشبع بلورات المهدرات الأقل ذوباناً . ويتم تصلب خليط الخرسانة عن طريق تلاحم وتشابك هذه البلورات التي تربط الرمل والحصى في كتلة صلبة واحدة . ولقد أدى إدخال مواد فعالة سطحياً وإلكترونيات إلى خلائط الخرسانة ، وكذلك استخدام آلات الفرز الميكانيكية إلى إيجاد تكنولوجيا جديدة لإنتاج سلع من الخرسانة تشتمل على متانة وصلابة عالية ، كما ساعد في الوقت نفسه على تحسين المؤشرات الاقتصادية لعملية الإنتاج هذه .

يتم التماسك بين عناصر البنية المتكاثفة عن طريق تشكل روابط كيميائية فيما بينها ، الأمر الذي يعطي هذه البنية متانة عالية . والبنية المتكاثفة ليست نيكسوتروبية ولا لدنة وإنما هي بنية هشة - مرنة وتتفكك بصورة لاعكوسة ، وذلك بخلاف البنية المتشخرة النيكسوتروبية العكوسة .

يسمى ذلك الفرع من العلم الذي يدرس الكيمياء الفيزيائية لعمليات نشوء وتطعم وتشكل المواد والبنية المشته

بالميكانيكا الكيميائية الفيزيائية للأجسام الصلبة والبنية المشته . وقد ظهر هذا الفرع في منتصف القرن الحادي بفضل أعمال ريبندر ومدرسته وأصبح فرعاً جديداً من فروع المعرفة العلمية يتصل بالكيمياء الغروانية والفيزياء الجزيئية للجسم الصلب وميكانيكا المواد وتكنولوجيا صناعتها . وتتخلص المهمة الأساسية للميكانيكا الكيميائية الفيزيائية في إيجاد مواد ذات خواص معلومة مسبقاً وبنية مثل للمجالات التي تستخدم فيها هذه المواد . وبذلك بوجه خاص أن الميكانيكا الكيميائية الفيزيائية تضع أمامها مهمة رفع متانة المواد ، إذ تنخفض نتيجة لذلك كتلة هذه المواد ، وتزداد مدة استهلاك السلع . كما يقل استهلاك المواد اللازمة لصناعتها ، مما يؤدي إلى رفع الفعالية الاقتصادية لعملية الإنتاج .

ومهمة أخرى للميكانيكا الكيميائية الفيزيائية ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالتكنولوجيا الميكانيكية (أي معالجة الفترات والصخور والرجاج والمواد البلاستيكية عن طريق التكسير والضغط والقص والسحب) وهي تتلخص في التحكم بالعمليات التي تحدث من جراء ذلك كالتشوه والتشتت وتشكل سطوح جديدة .

وفي عام ١٩٢٨ اكتشف ريبندر أن متانة بلورات الملح الصخري تنخفض كثيراً في الغاليل المائية للمواد الفعالة سطحياً وذلك بالمقارنة مع متانتها في الهواء . وهكذا تم اكتشاف فعل الانخفاض الامتزازي لمتانة الأجسام الصلبة وسهولة تشوهها . وسمى هذا الفعل «بفعل ريبندر» .

يسهل تشوه وتطعم المواد الصلبة من جراء امتزاز المواد الفعالة سطحياً في أماكن نشوء الشبكة البلورية (كالشقوق البكرونية والشقوق الناشئة حديثاً والحدود بين الحبيبات في المواد المتعددة البلور) . فامتزاز المواد الفعالة سطحياً يخفف الطاقة السطحية وبالتالي يساعد على تشكل سطوح جديدة أثناء تطعم المواد .

ولقد طبق فعل الانخفاض الامتزازي لمتانة المواد الصلبة وسهولة تشوهها بشكل واسع أثناء تحسين وتطوير عدد من العمليات التكنولوجية المختلفة . وهكذا تنسى ، استعانة بهذا الفعل ، رفع سرعة حفر الآبار في الصخور ، وسهلت ، بتطبيقه ، معالجة الفترات بالقص والضغط والسحب كما ارتفعت نقاوة السطوح أثناء صقلها وتليينها وأصبح بالإمكان الحصول على مواد تزييق وتشحيم أكثر جودة وتسهل عمل قطع الآلات .

إن متانة المواد الحقيقية أقل بكثير من متانة البلورات الأحادية المثالية . ويعزى ذلك إلى التشوهات الحادثة في البنية البلورية لهذه المواد . وعندما يتم نشيث المادة إلى دقائق تتساوى أبعادها مع المسافات الكائنة بين تشوهات البنية ، فإن متانة هذه الدقائق العالية التشتت تصبح قريبة من متانة الأجسام الصلبة المثالية . ومن هنا ظهرت فكرة رفع متانة المواد عن طريق سحقها ومن ثم إعادة التحامها في مساحيق مشتهة ومترسنة . وامتداداً على هذه الفكرة ظهر فرع تعددين المساحيق وكذلك الصناعة الحرفية الفلزية ووضعت طرق الإنتاج مواد جديدة وسلع من هذه المواد .

وتتوفر الآن إمكانيات واسعة لإيجاد مواد جديدة ، وذلك اعتماداً على الجمع بين مواد لا عضوية وبوليمرات من المركبات العضوية . وكمثال على ذلك نخص بالذكر اللطاط الذي يتألف من كاوشوك مطبوخ (vulcanized) وسناج (هباب الكربون) تشكل كتلة ٥٠٪ من كتلة اللطاط . ومن الممكن ، تبعاً للنسبة بين المكونات وتوزيع الكبريت والسناج في الكاوشوك ، الحصول على أنواع من اللطاط ذات خواص مختلفة . ومن اللقبنا هنا أن تشير إلى الفرق بين مفهومى المواد المكونة والمواد نفسها . فالكاوشوك والسناج والكبريت هي مواد مكونة تصنع منها مادة ذات بنية معينة هي اللطاط .

٥١	الباب الثاني : قانون مندليف الدوري
٥١	١٧ - القانون الدوري لمندليف
٥٤	١٨ - الجدول الدوري للعناصر
٦٠	١٩ - أهمية الجدول الدوري
٦٣	الباب الثالث : بناء الذرة . تطور القانون الدوري
٦٣	٢٠ - النشاط الإشعاعي
٦٥	٢١ - النموذج النووي للذرة
٦٩	٢٢ - الطيف الذرية
٧١	٢٣ - نظرية الكم في الضوء
٧٤	٢٤ - بناء الطبقة الالكترونية للذرة حسب نموذج بور
٧٨	٢٥ - المفاهيم الأصلية لميكانيكا الكم
٨٠	٢٦ - الدالة الموجية (الناتج الموجي)
٨٢	٢٧ - الحالة الطاقة للإلكترون في الذرة
٨٥	٢٨ - العدد الكمي الرئيسي
	٢٩ - العدد الكمي المداري (الثانوي) . أشكال
	الغمامات الالكترونية
٨٦	٣٠ - العدد الكمي المغنطيسي والعدد الكمي للف الذاتي
٩٣	٣١ - الذرات المتعددة الالكترونات
٩٦	٣٢ - مبدأ باولي . البنية الالكترونية للذرات والتصنيف
	الدوري للعناصر
٩٨	٣٣ - ابعاد الذرات والأيونات
١١٢	٣٤ - طاقة التأين والألفة إلى الالكترون
١١٤	٣٥ - بناء النوى الذرية . النظائر
١١٨	٣٦ - العناصر المشعة وتفككها
١٢٢	٣٧ - التفاعلية الإشعاعية الاصطناعية . التفاعلات النووية
١٢٦	الباب الرابع : الرابطة الكيميائية وبناء الجزيئات
١٣٢	٣٨ - نظرية البناء الكيميائي
١٣٣	٣٩ - الرابطة الإسهامية (المشتركة) . طريقة الروابط التكافئية
١٣٧	٤٠ - الروابط الإسهامية (المشتركة) القطبية واللاقطبية
١٤٣	٤١ - طرائق تشكيل الروابط الإسهامية

المحتويات

٥	مقدمة
٧	تمهيد
٧	١ - المادة وحركتها
٨	٢ - المواد وتغيراتها . موضوع الكيمياء
	٣ - أهمية الكيمياء . دور الكيمياء في الاقتصاد
١٠	الوطني للاتحاد السوفيتي
١٢	الباب الأول : علم الذرات والجزيئات
١٣	٤ - قانون حفظ الكتلة
١٥	٥ - المضمون الأساسي لعلم الذرات والجزيئات
١٧	٦ - المواد البسيطة والعنصر الكيميائي
١٩	٧ - قانون ثبات التركيب . قانون النسب المضاعفة
٢٢	٨ - قانون النسب الحجمية . قانون أفوجادرو
٢٣	٩ - الكتل الذرية والجزيئية . المول (الجزيء الجرام)
٢٦	١٠ - تعيين الكتل الجزيئية للمواد الغازية
٢٩	١١ - الضغط الجزئي للغاز
٣٠	١٢ - المكافئ . قانون المكافئات
٣٢	١٣ - تعيين الكتل الذرية . التكافؤ
٣٧	١٤ - الرموز الكيميائية
٣٩	١٥ - الفصائل الهامة للمواد اللاعضوية
٤٧	١٦ - الحسابات الكيميائية

٢٤٢	الباب السابع : الماء . المحاليل
٢٤٢	الماء
٢٤٢	٦٩ - الماء في الطبيعة . دور الماء في حياة الإنسان
٢٤٤	٧٠ - الخواص الفيزيائية للماء
٢٤٧	٧١ - اضطط الطورى للماء
٢٥١	٧٢ - خواص الماء الكيميائية
٢٥٣	المحاليل
٢٥٣	٧٣ - خواص المحاليل . المحاليل . حادثة الذوبان (الأحلل)
٢٥٤	٧٤ - تركيز المحاليل
٢٥٧	٧٥ - المركبات المعيبة (الهيدرات) والبلورات المعيبة
٢٥٩	٧٦ - الذوبانية
٢٦٥	٧٧ - محاليل فوق المشبعة
٢٦٦	٧٨ - الأزموزية (المحلول)
٢٧٠	٧٩ - ضغط بخار المحاليل
٢٧١	٨٠ - تجمد وغليان المحاليل
٢٧٥	الباب الثامن : محاليل الإلكتروليتات
٢٧٥	٨١ - خواص محاليل الأملاح والأحماض والقواعد
٢٧٨	٨٢ - نظرية التفكك الإلكتروليتي
٢٨٠	٨٣ - عملية التفكك
٢٨٢	٨٤ - درجة التفكك . قوة الإلكتروليتات
٢٨٣	٨٥ - ثابت التفكك
٢٨٣	٨٦ - الإلكتروليتات القوية
٢٨٣	٨٧ - خواص الأحماض والقواعد والأملاح من وجهة نظر نظرية التفكك الإلكتروليتي
٢٩٠	٨٨ - المعادلات الأيونية الجزئية
٢٩٤	٨٩ - جداء الذوبان
٢٩٨	٩٠ - تفكك الماء . دليل أيونات الهيدروجين
٣٠٠	٩١ - اتزياح التوازنات الأيونية
٣٠٣	٩٢ - حملمة الأملاح
٣٠٩	
٣١٧	الباب التاسع : تفاعلات الأكسدة والاحترال . مبادئ الكيمياء الكهربائية
٣١٧	٩٣ - أكسدة العناصر

١٥٤	٤٢ - توجيه الرابطة الإسهامية
١٥٧	٤٣ - تهجين المدارات الإلكترونية في الذرات
١٦١	٤٤ - الروابط المتعددة المراكز
١٦٤	٤٥ - طريقة المدارات الجزئية
١٧٥	٤٦ - الرابطة الأيونية
١٨٠	٤٧ - الرابطة الهيدروجينية
١٨٤	الباب الحامس : بناء المواد الصلبة والسائلة
١٨٤	٤٨ - التأثير المتبادل بين الجزيئات
١٨٦	٤٩ - الحالة البلورية للمادة
١٨٨	٥٠ - البناء الداخلى للبلورات
١٩١	٥١ - البلورات الحقيقية
١٩٢	٥٢ - الحالة اللابلورية للمادة
١٩٣	٥٣ - السوائل
١٩٥	الباب السادس : القوانين الأساسية لسير التفاعلات الكيميائية
١٩٥	٥٤ - تحولات الطاقة أثناء التفاعلات الكيميائية
١٩٦	٥٥ - الكيمياء الحرارية
١٩٨	٥٦ - الحسابات الكيميائية الحرارية
٢٠١	٥٧ - سرعة التفاعل الكيميائي
٢٠٣	٥٨ - علاقة سرعة التفاعل بتراكيز المواد المتفاعلة
٢٠٣	٥٩ - علاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة وطبيعة المواد المتفاعلة
٢٠٦	٦٠ - الحفز
٢١٠	٦١ - سرعة التفاعل في الجمل اللامتجانسة
٢١٣	٦٢ - التفاعلات المتسلسلة
٢١٦	٦٣ - التفاعلات العكوسة واللاعكوسة . التوازن الكيميائي
٢٢٠	٦٤ - اتزياح التوازن الكيميائي . مبدأ لوشاتوليه
٢٢٣	٦٥ - العوامل المحددة لاتجاه سير التفاعلات الكيميائية
٢٢٩	٦٦ - القيم الترموديناميكية . الطاقة الداخلية والانتالپيا
٢٣٢	٦٧ - القيم الترموديناميكية . الأنثروبيا وطاقة جيبس
٢٣٦	٦٨ - القيم الترموديناميكية القياسية . الحسابات الكيميائية الترموديناميكية

٣١٩	٩٤ - تفاعلات الأكسدة والاختزال
٣٢٠	٩٥ - كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال
٣٢٤	٩٦ - أهم المؤكسدات والمختزلات
	٩٧ - ازدواجية الأكسدة والاختزال . الأكسدة والاختزال
٣٢٦	داخل الجزئيات
٣٢٨	٩٨ - المصادر الكيميائية للطاقة الكهربائية
٣٢٨	٩٩ - الجهود الإلكترونية
٣٥١	١٠٠ - سلسلة جهود الفلزات
٣٥٦	١٠١ - التحليل بالكهرباء (التحليل الكهربائي)
٣٦١	١٠٢ - قوانين التحليل الكهربائي
٣٦٣	١٠٣ - التحليل الكهربائي في الصناعة
٣٦٦	١٠٤ - الاستقطاب الكيميائي الكهربائي . فرط الجهد
٣٦٩	الباب العاشر : الجمل المشتتة أو المبعثرة . الغروانيات
٣٦٩	١٠٥ - الحالة المشتتة للمادة . الجمل المشتتة
٣٧٥	١٠٦ - حالة المادة على الحد الفاصل بين الأطوار
٣٧٧	١٠٧ - الغروانيات واخلاليل الغروانية
	١٠٨ - التحليل النشقي . الخواص الضوئية والجزئية
٣٨٣	الحركية للجمل المشتتة
٣٨٧	١٠٩ - الانتشاف والعمليات الانتشافية . والامتزاز الجزئي
٣٩١	١١٠ - الامتزاز بالتبادل الأيوني
٣٩٤	١١١ - الكروماتوغرافيا
٣٩٧	١١٢ - الظواهر الكهربائية الحركية
٤٠١	١١٣ - ثبات وتغير الجمل المشتتة
	١١٤ - التشكل البنوي في الجمل المشتتة . الميكانيكا
٤٠٦	الكيميائية الفيزيائية للأجسام الصلبة والبنى المشتتة