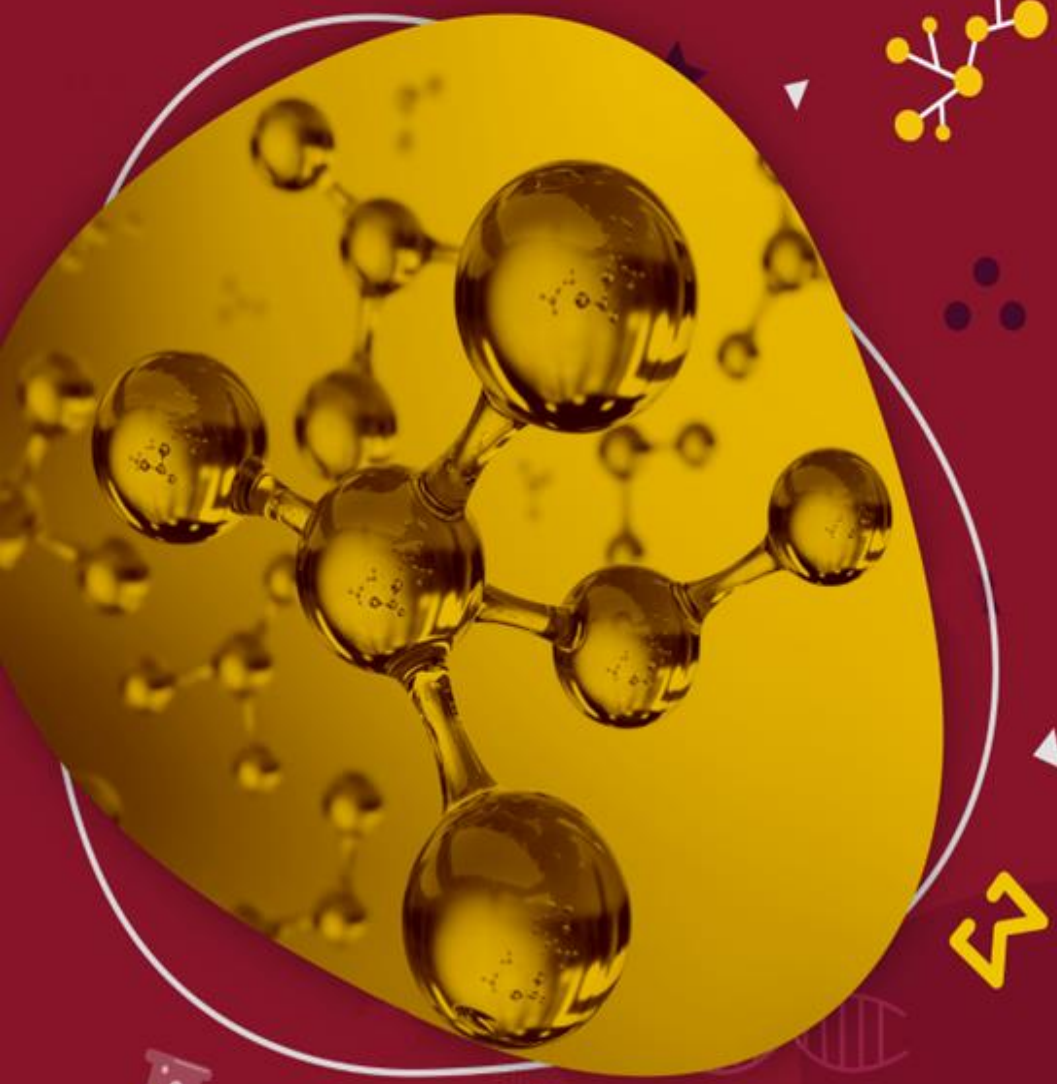
الكيمياء العامة

مقدمة في علم الكيمياء

عبد الرحمن البشير

الطبعة
الأولى



Alchemybooks.com


بسم الله الرحمن الرحيم

إهداء

إلى هدى ومنى
إلى أحمد وعمر وكمال
إلى أم كمال

مع أطيب أمنياتي

تمهيد

الحمد لله والصلاة والسلام على أشرف المرسلين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.
أما بعد، فبالرغم من أن مادة الكيمياء تُحظى بقدر كبير من المراجع الأجنبية في المكتبات، إلا أن المكتبة العربية تفتقر للمراجع العلمية بصورة عامة و لمراجع الكيمياء بوجه خاص.
هذا و رغبة مني في الإسهام في سد هذا النقص قررت أن أتقدم بهذا الجهد الذي بين يديك آملاً أن يكون مدخلاً مناسباً لطلاب الكيمياء في المساقات العلمية المختلفة، خاصة وأن مقرر الكيمياء يندرج ضمن مطلوبات كليات العلوم الطبية والهندسية والزراعية وغيرها، فضلاً عن كليات العلوم البحتة بأقسامها المختلفة.
أتمنى أن يجد الكتاب مكانه المناسب في مكتبات الكليات العلمية ومكتبات المدارس الثانوية. وأن يُعتمد كمرجع لتدريس أساسيات علم الكيمياء و شرح القوانين و المفاهيم المتعلقة بخواص المادة وتغيراتها، والتعريف بالمفردات العلمية المُميَّزة مثل الاتزان الكيميائي والانتشار الأسموزي والأطياف الذرية و غيرها من المصطلحات في لغة الكيمياء.
أتطلع أن يُحظى هذا الجهد بالقبول لدى الأساتذة والعلماء في جامعاتنا العربية ولدى طلابنا في مختلف تخصصاتهم العلمية. وأكون سعيداً جداً لو استمر التواصل بيننا من خلال صفحة الكيمياء (alchemy.sd) أو من خلال مجالات التواصل المتاحة، و أن يتواصل دعمهم بالمزيد من التصويب والنقد الهادف. ذلك حرصاً على تطوير مجتمعاتنا، فالأمم لا تتحضر إلا بالعلم والإيمان ونكران الذات، والشعوب لا ترقى إلا بحشد طاقات أبنائها وتزويدهم بالمعرفة وتسليحهم بالعلم .
يحتوي الكتاب على عشرين فصلاً في مجملها تُشكل مقدمة لعلم الكيمياء بفروعه المختلفة. وقد حرصت في كل فصل على بيان الأسس العامة لهذه المادة و اختيار أمثلة تطبيقية مصحوبة بنمازج توضيحية لمختلف المفاهيم، على أمل أن تصبح الحصيلة منهجاً متكاملاً بأسلوب يوثق علاقة الكيمياء بالعلوم الأخرى و بمناحي الحياة العصرية وما فيها من تطورات في المجالات التقنية والطبية والصناعية وغيرها. كل ذلك في محاولة لوضع دارس الكيمياء في صورة تزيل الغموض والخوف المتوارث المتعلق بدراسة هذه امادة.
يتصدر فصول الكتاب تعريف مختصر لمحتوى كل فصل، و يتبع الفصل مختصر لأهم ما ورد من معلومات في (مختصر الفصل). و تتعاقب خلال فصول الكتاب مجموعة من الأمثلة التطبيقية والتمارين المختارة لمراجعة المعلومات وترسيخ فهم المادة. ثم أتبعت كل فصل بطرح أسئلة بمختلف المستويات في (تمارين الفصل) منها أسئلة نموزجيه مرقمة باللون (الأخضر) إجاباتها ضمن الملحقات في الصفحات الأخيرة من الكتاب.
أيضاً في الملحقات قوائم لمجموعات من الثوابت الطبيعية ومجموعة من المصطلحات الكيميائية مع مؤشر استدلالي (فهرس) ومعجم عربي – إنجليزي، بالإضافة لمُلحقات أخرى تشرح العديد من المفاهيم العلمية.

شكر وتقدير

الحمد لله أولاً وأخيراً ثم الشكر أجزله لأساتذة كرام في كليات العلوم بجامعات الخرطوم والنيلين وجامعة السودان وجامعة شندي والإخوة في الجمعية الكيميائية السودانية ولكل من ساهم في هذا العمل بإبداء الملاحظات والتصويبات أو بالجهد أو بالدعم المعنوي. التحية و التقدير لأساتذة أفاضل كان لمشاركتهم الفضل في تشييد هذا البناء واكتمال أركانه لينتهي بهذه الصورة. فإنه لم يكن في الإمكان إنجاز مهمة معقدة مثل كتابة مرجع في الكيمياء العامة بمجهود فردي أو خطة واحدة. لقد كان للاستجابة السريعة والاهتمام والدعم المباشر الفضل في إنجاز واكتمال فصول هذا الكتاب.

التحية والتقدير للأساتذة: أ.د. محمد عبد الغفار عثمان الأستاذ الجامعي ورئيس الجمعية الكيميائية ، أ.د محمد المختار عبد العزيز من جامعة السودان، أ.د. صلاح الدين مصطفى سلطان الأستاذ الجامعي وخبير الصناعات الكيميائية والصيدلانية ، الأساتذة أ.د. يوسف سلفاب أحمد من جامعة النيلين، د. ابراهيم محمد أحمد من جامعة الخرطوم و د. فاروق بخيت محمد أحمد من جامعة شندي، أ.د. زهير نور الدائم (جامعة الخرطوم)، أ.مشارك عبد الله العبد البشير و أ.د. آدم موسى محمد(جامعة النيلين)، أ.د. محمد المبارك حسن و أ.د.المقداد أحمد على و د.الفاتح أحمد حسن (جامعة السودان)، د.حسن الأمين الخضر والأستاذ أحمد محمد أحمد إمام (جامعة شندي). الشكر والتقدير للأخ الفاضل الأستاذ عبد الله أحمد العبيد على تفضله بمراجعة وتدقيق لغة الكتاب.

أخيراً وليس آخراً تحية خاصة لزوجتي ' أم كمال ' تقديراً ووفاءً . التحية والتقدير لأبنائي كمال وعمر وأحمد الذين تولوا جميع المهام المتعلقة بالحوسبة وتحملوا أعباء تنسيق فصول الكتاب بالإضافة لتصميم صفحة الكيمياء.

المحتويات

تمهيد ت

فهرس المحتويات ف

الفصل 1 مقدمة 1

1-1 علم الكيمياء .. لماذا؟ 3
2-1 من تاريخ الكيمياء 4
3-1 الطريقة العلمية 6
5-1 القياس في العلوم الطبيعية 7
6-1 الأرقام المعنوية 9
7-1 التدوين العلمي والأرقام المعنوية 14
8-1 قياس الحرارة 16
مختصر الفصل 18
تمارين الفصل 19

الفصل 2 المادة: الخواص والمكونات 23

1-2 طبيعة المادة 24
2-2 مفهوم الذرة 25
3-2 العدد الذري والعدد الكتلي والكتلة الذرية 27
4-2 العناصر والمركبات 29
5-2 حالات المادة 32
6-2 خواص المادة الطبيعية والكيميائية 34
مختصر الفصل 38
تمارين الفصل 39

الفصل 3 المادة والطاقة: الكيمياء الحرارية 43

1-3 أشكال الطاقة وتحولاتها 45
2-3 تدفق الطاقة من وإلى النظام :المحتوى الحراري 46
3-3 قياس الطاقة في التفاعلات الكيميائية 48
4-3 قانون هيس 55
5-3 الحالات القياسية 58
6-3 الطاقة وتغير الحالة 59
مختصر الفصل 61
تمارين الفصل 62

الفصل 4 العلاقات الكمية في الكيمياء 65
4-1 مفهوم المول والكتلة المولية 66
4-2 تكوين المركبات الكيميائية 69
4-3 الصيغ الأولية والصيغ الجزيئية 71
4-4 الكاشف المُحدِد 74
4-5 النسبة المئوية للمُنتَج (نسبة العائد %) 75
4-6 الطاقة الحرارية في التفاعلات الكيميائية 78
مختصر الفصل 79
تمارين الفصل 80

الفصل 5 التفاعلات الكيميائية 85
5-1 المعادلات الكيميائية 86
5-2 تفاعلات الإتحاد 87
5-3 تفاعلات التفكك (التحليل) 87
5-4 تفاعلات إحلال أحادي 88
5-5 تفاعلات إحلال مزدوج 88
5-6 تفاعلات الاحتراق 90
5-7 تفاعلات التعادل 91
مختصر الفصل 92
تمارين الفصل 93

الفصل 6 الجدول الدوري والعناصر 97
6-1 طبيعة العناصر 98
6-2 المجموعات والدورات 100
6-3 التوزيع الإلكتروني ودورية الخواص 102
6-4 الشحنة النووية الفعالة (Z_{eff}) 103
6-5 جهدالتأين 104
6-6 الكهرسلبية (EN) 106
6-7 الألفة الإلكترونية 107
6-8 إتجاهات السلوك الفلزي 110
6-9 مختصر الفصل 111
تمارين الفصل 112

الفصل 7 الربط الكيميائي 117
7-1 رموز لويس 118
7-2 الرابطة الأيونية 119
7-3 الرابطة التساهمية 121
7-4 كتابة رموز لويس 125
7-5 أعداد التكافؤ 129
7-6 تركيب الرنين 129
7-7 الشحنة التقديرية 130
7-8 الكهرسلبية وقطبية الروابط 134
7-9 نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ : الأشكال الهندسية للجزيئات 136
مختصر الفصل 140
تمارين الفصل 141

الفصل 8 النظرية الكمية والتوزيع الالكتروني 145
8-1 طبيعة الضوء 146
8-2 الأطياف الذرية 150
8-3 النظرية الذرية ومستويات الطاقة 150
8-4 نموزج الذرة في ميكانيكا الكم 156
8-5 النظرية الذرية الحديثة والأفلاك الذرية 158
8-6 الأغلفة والمستويات الفرعية 160
8-7 التوزيع الإلكتروني للعناصر 162
8-8 سعة الأفلاك والمستويات الفرعية 167
مختصر الفصل 173
تمارين الفصل 174

الفصل 9 الحالة الغازية 178
9-1 طبيعة الغازات 180
9-2 النظرية الحركية للغازات 181
9-3 ضغط الغازات 181
9-4 قوانين الغازات 183
9-5 الغاز المثالي والغاز الحقيقي 188
9-6 تطبيقات قانون الغاز المثالي 191
مختصر الفصل 196
تمارين الفصل 197

الفصل 10 الحالة الصلبة والسائلة 199
10-1 خواص المواد الصلبة والسائلة 201
10-2 القوى بين الجزيئية والحالة الطبيعية 201
10-3 الحالة الصلبة 205
10-4 الحالة السائلة 208
10-5 ضغط البخار ونقطة الغليان 213
10-6 الطاقة وتغير الحالة 215
10-7 تأثير درجة الحرارة والضغط على حالة المادة :منحنى الأطوار 221
مختصر الفصل 223
تمارين الفصل 224

الفصل 11 خواص المخاليط: المحاليل والمخاليط الغروية 227
11-1 طبيعة المحاليل 228
11-2 الذائبية والقوى البين جزيئية 228
11-3 تأثير الضغط على الذائبية : قانون هنري 233
11-4 تصنيف المحاليل 234
11-5 تركيز المحاليل 236
11-6 الخواص الطبيعية للمحاليل 241
مختصر الفصل 252
تمارين الفصل 253

الفصل 12 الحموض والقواعد والأملاح 256
12-1 تعريف الحموض والقواعد 258
12-2 تصنيف الحموض والقواعد 259
12-3 الأملاح 265
12-4 خواص الأملاح الحمضية - قاعدية 266
12-5 تفاعلات الأكاسيد كحموض أو قواعد 267
12-6 معايرات الحموض والقواعد 269
مختصر الفصل 271
تمارين الفصل 272

الفصل 13 تفاعلات التأكسد والإختزال 275
13-1 طبيعة التأكسد والإختزال 276
13-2 حالات التأكسد (أعداد التأكسد) 277
13-3 وزن معادلات التأكسد والإختزال 281
13-4 معايرات التأكسد والإختزال 285
مختصر الفصل 287
تمارين الفصل 288

الفصل 14 الكهروكيمياء 291
14-1 تفاعلات التأكسد والإختزال التلقائية 292
14-2 الخلايا الكهروكيميائية 295
14-3 القوة الدافعة الكهربائية و جهدالقطب القياسي 297
14-4 معادلة نيرنست وحساب الجهد غير القياسي 301
14-5 الإستخدامات التجارية للخلايا الكهربائية: الخلايا الفولتية 304
14-6 التحليل الكهربائي 307
14-7 الإستخدامات التجارية للتحليل الكهربائي 307
14-8 الإعتبارات الكمية للتحليل الكهربائي 316
14-9 العلاقة بين جهد الخلية ($E°_{cell}$) ثابت الاتزان (K) والطاقة الحرة (ΔG) 320
مختصر الفصل 323
تمارين الفصل 324

الفصل 15 الحركية الكيميائية: سرعة وميكانيكية التفاعلات الكيميائية 329
15-1 العوامل المؤثرة على سرعة التفاعلات الكيميائية 331
15-2 معدل سرعة التفاعل الكيميائي 332
15-3 قانون السرعة 337
15-4 قانون السرعة التكاملي 338
15-5 تأثير الحرارة على معدل السرعة 345
15-6 نظرية التصادم 346

7-15 نظرية الحالة الإنتقالية (TST) و طاقة التنشيط (E_o) 347
8-15 العوامل الحفازة وسرعة التفاعل 350
مختصر الفصل 351
تمارين الفصل 352

الفصل 16 الاتزان الكيميائي 357
1-16 التفاعلات التامة والإنعكاسية 358
2-16 حالة الاتزان 359
3-16 قانون فعل الكتلة وثابت الاتزان 360
4-16 حالة الاتزان والتغيرات التي تطرأ من الخارج: مبدأ لوشاتيليه 366
5-16 رائز التفاعل وثابت الاتزان 367
مختصر الفصل 370
تمارين الفصل 371

الفصل 17 اتزان الحموض والقواعد 376
1-17 قوة الحموض والقواعد في الماء: ثابت التفكك (K_a و K_b) 378
2-17 التأين الذاتي للماء والناتج الأيوني 380
3-17 مفهوم الأس الهيدروجيني (pH) 382
4-17 القوة النسبية للحموض والقواعد المرافقة 384
5-17 المحاليل المنظمة 387
6-17 منحنيات المعايرات 395
مختصر الفصل 397
تمارين الفصل 398

الفصل 18 الذائبية والاتزان الأيوني في المحاليل المائية 402
1-18 الذائبية المولية 403
2-18 ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) 403
3-18 الذائبية المولية و ثابت حاصل الذائبية 404
4-18 تأثير الأيون المشترك 407
5-18 الاتزان الأيوني والتحاليل الكيميائية 409
مختصر الفصل 412
تمارين الفصل 413

الفصل 19 مقدمة في الكيمياء العضوية 417
1-19 خصائص عنصر الكربون والمركبات العضوية 418
2-19 الهيدروكربونات 418
3-19 التماكب 422
4-19 الهيدروكربونات العطرية 427
5-19 الزمر الوظيفية العضوية 430
مختصر الفصل 449
تمارين الفصل 450

الفصل 20 الكيمياء النووية 454
20-1 النشاط الإشعاعي 455
20-2 الإستقرار النووي 459
20-3 وحدات النشاط الاشعاعي 462
20-4 تأثيرات الإشعاع النووي 464
20-5 الكشف عن الإشعاع النووي 465
20-6 حركية الإنحلال النووي 466
20-7 التفاعلات النووية :التحولات النووية الإصطناعية 470
20-8 الطاقة النووية: إنزياح الكتلة وطاقة الربط النووي 471
مختصر الفصل 481
تمارين الفصل 482

ملحقات 485
أ فيزياء الجسيمات 485
ب تحويل وحدات القياس بطريقة العامل المصنف 486
ج معادلة شرودنجر 488
د السلاسل الإشعاعية 489
هـ العلاقة بين ثابت إتزان الضغوط الجزئية (Kp) وثابت إتزان التركيز (Kc) 490
و الإنتروبيا واللا-نظام 491
ز التوزيع الإلكتروني للذرات في الحالة الأرضية 492
ح جهد القطب القياسي (جهد الإختزال) لبعض العناصر عند 298K 493
ط ثابت حاصل الذائبية (Ksp) لبعض الأملاح شحيحة الذوبانية 494
ي ثابت التأين (Ka) لبعض الحموض الضعيفة 495
ك ثابت التأين (Kb) لبعض القواعد الضعيفة 496
ل إجابات التمارين 497

مصطلحات 513

إسناد الصور والأشكال 521

مؤشر استدلالي 524

معجم الكلمات 532

ملحقات 485

أ فيزياء الجسيمات *485*
ب تحويل وحدات القياس بطريقة العامل المصنف *486*
ج معادلة شرودنجر *488*
د السلاسل الإشعاعية *489*
هـ العلاقة بين ثابت إتزان الضغوط الجزئية (Kp) وثابت إتزان التركيز (Kc) *490*
و الإنتروبيا واللانظام *491*
ز التوزيع الإلكتروني للذرات في الحالة الأرضية *492*
ح جهد القطب القياسي (جهد الاختزال) لبعض العناصر عند 298K *493*
ط ثابت حاصل الذائبية (Ksp) لبعض الأملاح شحيحة الذوبانية *494*
ي ثابت التأين (Ka) لبعض الحموض الضعيفة *495*
ك ثابت التأين (Kb) لبعض القواعد الضعيفة *496*
ل إجابات التمارين *497*

مصطلحات *513*

إسناد الصور والأشكال *521*

مؤشر استدلالي *524*

معجم الكلمات *532*

الفصل 1 مقدمة

1-1 علم الكيمياء... لماذا؟

2-1 من تاريخ الكيمياء

3-1 الطريقة العلمية

4-1 القياس في العلوم الطبيعية

5-1 الأرقام المعنوية

6-1 التدوين العلمي والأرقام المعنوية

7-1 قياس الحرارة



علم الكيمياء هو العلم المركزي
الأكثر إرتباطاً بالمعارف الأخرى.

1-1 علم الكيمياء لماذا ؟

فُطر الإنسان على حب الاستطلاع، وهو مهيأ للبحث عن ذاته وعن ما حوله من الكون الطبيعي و ما يرى حوله من أشياءٍ محسوسة وما لا يرى. وهو دائماً يتساءل عن طبيعة هذه الأشياء و عن طبيعة الكون ونشأته ويستخدم حصيلته من المعرفة للإجابة عن هذه التساؤلات... علم الكيمياء يتعلق بدراسة المادة المشاهدة وغير المشاهدة، بمحتوياتها , و بالوجوه التي تتحول بها من حال إلى حال، وبالطاقة المرافقة لهذه التحولات.

المادة هي مكون الحياة الطبيعية. هي كل ما له كتلة أو كل ما يشغل حيزاً في الكون... أي كل ما هو موجود حقيقة في الكون المنظور. وما من دابة في الارض ولا طائر يطير بجناحيه، ولا شجر أو حجر، ولا رطب ولا يابس إلا من المادة ... وما يوجد في الكون المنظور من كواكب وأقمار ونجوم ومجرات جميعه من المادة التي لا يعرف جوهرها أو طبيعة تكوينها وخصاءصها إلا دارس الكيمياء.

الكيمياء حاضرة في كل ما يتعلق بالحياة المادية، و التغيرات الكيميائية بأشكالها المتعددة تتواصل في جميع الموجودات بدءً بالتغيرات داخل الخلية الحية وما يجري فيها من وظائف إحيائية معقدة، وصولاً إلى معامل الصناعات الكيميائية الثقيلة حيث تُنتج ملايين الأطنان من المواد الكيميائية بشتى أصنافها النافع منها والضار.

علم الكيمياء إذن ليس، كما يصوره البعض، مجرد معادلات تُكتب وقوانين تُحفظ. فالمعادلات ما هي إلا شرح لهذه الظواهر والتغيرات الحادثة في المادة، والقوانين تُمثل خلاصة الفكر البشري والثقافة الإنسانية من عهد ديموقريطوس و أرسطو مروراً بمدارس جابر بن حيّان و أبوبكر الرازي و ابن سينا .. وصولاً إلى عصر الجسيمات دون – الذرية وتقنية الفمتوثانية... علم الكيمياء نما وتطور خلال هذه الأجيال ليصبح العلم المركزي الأكثر إرتباطاً بالعلوم الأخرى. وتتيح نظرياته القوية فهم جوهر المادة وصورها المتعددة فيملك دارس الكيمياء القدرة على مواكبة التطورات المتسارعة في العلوم الطبيعية و في المجالات الصناعية و الطبية والتقنية و ما تُخلفه هذه التغيرات من تأثيرات إيجابية وسلبية على البيئة وعلى الحياة العصرية.



شكل 2-1
في الخلية النباتية الخضراء معمل كيمياء متكامل لإنتاج سكر الجلوكوز الذي يخضع لاحقاً لأصناف العمليات الكيميائية من فصل وتخزين و عمليات حرق وبناء.

تتنزل دراسة الكيمياء في خمسة فروع رئيسة هي:

(1) كيمياء مركبات الكربون (الكيمياء العضوية)
(2) كيمياء الفلزات ومركباتها + كيمياء اللافلزات ومركباتها باستثناء مركبات الكربون(الكيمياء اللاعضوية)
(3) كيمياء الخواص الطبيعية (الكيمياء الفيزيائية)
(4) كيمياء الخلايا الحية (الكيمياء الحيوية)
(5) كيمياء التحاليل الكيفية والكمية (الكيمياء التحليلية)

منهج الكيمياء العامة، بالإضافة لمنهج الفيزياء العامة مع مقدمة في الجبر والتفاضل والتكامل، يمثل المتطلبات الرئيسة لدراسة المناهج المختلفة في الكليات العلمية والتقنية.

2-1 من تاريخ الكيمياء

بدأ الاهتمام بدراسة طبيعة المادة منذ فجر التاريخ، حيث كانت أعمال السحر والتنجيم تسيطر على أذهان الفلاسفة والرهبان. وقد تأثر الجميع بالفلسفة الإغريقية وبنظرية الأخلاط الأربعة (النار والهواء والماء والتراب) التي زعموا أنها المكونة للمادة، وبإمكانية اكتشاف حجر الفلاسفة أو إكسيرالحياة الذي 'يشفي الأسقام' ويحّول المعادن الرخيصة لذهب و فضة. هكذا كانت بدايات علم الكيمياء عند فلاسفة الإغريق و رهبان الصين والهند والرحالة الباحثين عن الثروة في القرون الوسطى.

انهارت الحضارة الرومانية في القرن الثامن الميلادي وأشرق عصر حضارة جديدة في الشرق.

كان ميلاد الدولة الإسلامية في بدايات القرن التاسع ، و شهد التاريخ أعظم حضارة إنسانية خلال حقبة من الزمان لم تتجاوز الخمسة قرون، لكنها خلّفت إرثاً من الفكر والمعارف ظل منبعاً للمعرفة خلال التاريخ.

كتب الباحث الألماني فرانز روزنتال في تعليقه على سرعة نشاة وانتشار الحضارة الإسلامية " إنها ظاهرة عجيبة في تاريخ نشوء الحضارة ويمكن تسميتها بالحضارة المعجزة، لأنها تأسست وتشكلت وأخذت شكلها النهائي بشكل سريع جدًّا ووقت قصير جدًّا، بحيث يمكن القول إنها اكتملت وبلغت ذروتها حتى قبل أن تبدأ ".

لقد كانت نقلة حضارية و نهضة علمية شاملة توجتها الدولة بتأسيس الجامعات في شرق البلاد وغربها، مستبقة الدول الأوربية بأكثر من مائة عام. وقد راجت صناعة الكتب واقتناؤُها وانتشرت المكتبات العامة والخاصة. وأقبل الناس في جميع طبقات المجتمع على القراءة، وصف ذلك المستشرق آدم ميتز بقوله "لا يعرف التاريخ أمة اهتمت باقتناء الكتب والإعتزاز بها كما فعل المسلمون في عصور نهضتهم وازدهارهم، فقد كان في كل بيت مكتبة".



جابر بن حيان

(أبو الكيمياء)

(721- 815م)

كما تخيله الرسام

كانت الكيمياء حاضرة. وكان علماء الدولة الجديدة هم رواد النهضة وهم أول من نادى بتحرير العلم من الدجل والخرافة و من مارس استخلاص الحقائق العلمية من خلال التجارب العملية والاستنتاج العلمي.

كان العالم جابر ابن حيّان (721- 815م) أول من اعتمد المنهج التجريبي في دراساته العلمية. وقد اثمرت أبحاثه عن ابتكار العديد من المُعينات المعملية التي لا تزال حاضرة في معامل الكيمياء الحديثة، وعن وسائل متقدمة لتحضير وتنقية مجموعة من المواد الكيميائية أبرزها حمض الكبريتيك (زيت الزاج)، وحمض الخليك (حمض إيثانويك) والماء الملكي وغيرها مما ساعد في تنقية و استخلاص عناصر مثل الذهب و الكبريت ليتم تصنيفها- لأول مرة - كعناصر كيميائية . وقد استبق جابر العالم الإنجليزي جون دالتون بألف عام بتقديمه وصفاً علمياً للاتحاد الكيميائي بأنه (تمازج عنصرين أو أكثر لتكوين مادة جديدة دون أن تفقد العناصر خصائصها الجوهرية).

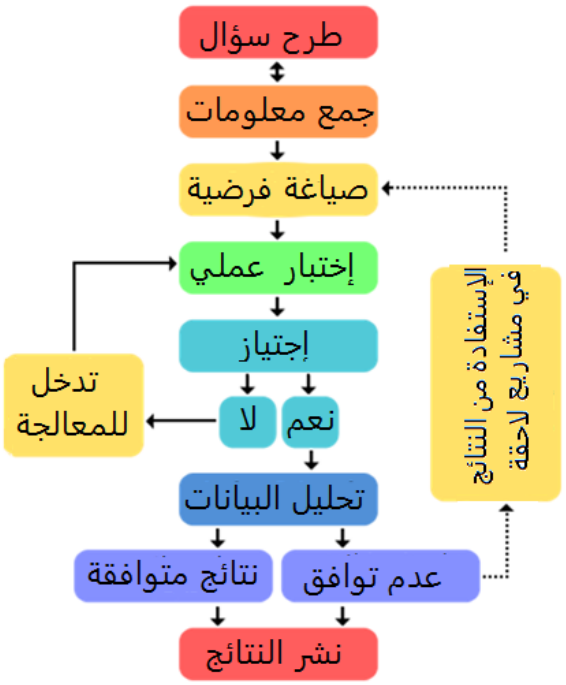
تعاقب علماء آخرون منهم يعقوب ابن إسحاق الكندي (805 - 873 م) مؤلف

(رسالة في بطلان دعوى المدّعين صنعة الذهب والفضة وخدعهم) والطبيب العالم أبوبكر الرازي (865-925 م) والفيلسوف والعالم الفلكي والكيميائي ابن سينا (980-1037م) الذي قرر أنه (لا يمكن إحداث تغيير في وحدة المواد بالرغم من إمكانية حدوث ظاهري لهذا التغيير) ممهداً بذلك للنظرية الذرية الحديثة.
مؤلفات أبوبكر الرازي وحده فاقت الألف مصنف أشهرها في الكيمياء كتاب (سر الأسرار) الذي تُرجم لعدة لغات واعتمد كمرجع في الجامعات الأوربية حتى القرن السابع عشر.

بدأت تباشير ما صار يعرف بعصر النهضة في أوربا مع نهايات القرن الثالث عشر الميلادي، بالتزامن مع تشظي الدولة الإسلامية وغروب شمس دويلاتها، .
مع نهايات القرن السادس عشر الميلادي كانت الشعوب الأوربية قد تحررت من قبضة الكهنوت الديني و انعتقت من سلطات الكنيسة و محاكم التفتيش، لتنتهي وصاية الكنيسة وهيمنتها على الفكر ، وتسود الأنظمة الديمقراطية.
اطلقت الحريات و أنشئت الجامعات ومراكز الأبحاث في العديد من الدول الجديدة ليمارس العلماء والطلاب نشاطهم في البحث العلمي مستفيدين من ألاف الرسائل والكتب التي ترجمت خلال القرن الثالث عشر الميلادي الذي أطلق عليه المؤرخون اسم (عصر الترجمة من العربية إلى اللغات الأوربية).
دفع العلماء في أواخر القرن السابع عشر بما عُرف وقتها بالنظرية الحديثة. تلتها النظرية الذرية ومفادها أن المادة تحتوي على مكونات غير قابلة للتجزئة، وأن جميع العناصر تتكون من دقائق غير قابلة للانقسام أُطلق عليها 'ذرات'. وأن ذرات العنصر الواحد متماثلة في شكلها وخصائصها ومختلفة عن ذرات العناصر الأخرى. بعد ذلك توصل العلماء لنموزج نووي للذرة يتكون من نواة مركزية تدور حولها الإلكترونات وتمثل 1 من 10 إلى 1 من 100,000 من حجم الذرة، وأكثر من 99.95% من كتلتها.
افترض الفيزيائي ماكس بلانـــك (1858- 1947م) و العالم البرت أينشتاين (1879-1955 أن الضوء يتصرف أحياناً وكأنه يتكون من دقائق صغيرة أطلقوا علىها اسم 'كوانتا'. ثم ، و بعد اكتشاف التأثير الكهروضوئي والأطياف الذرية قدم العالم نيلز بوهر (1885-1962م) تصوره للتركيب الداخلى للذرة والذي افترض فيه أن الإلكترون (في ذرة الهيدروجين) يدور حول 'النواة' في مسارات دائرية لها مستويات محددة من الطاقة (الفصل 2).

3-1 الطريقة العلمية

الطريقة العلمية منهج استقرائي يبدأ بملاحظة أو فكرة، يليها اكتساب معلومات (من خلال المشاهدة والتجربة) أو تصحيح ودمج معلومات سابقة.
المنهج العلمي عملية متتابِعة و وسيلة للبحث عن المعرفة للتحقق من افتراضات تتعلق بطبيعة الأشياء، ومن ثم صياغة فرضية نابعة من حقائق علمية ثابتة واستنتاجات مُوثقة تتعلق بموجودات طبيعية. يلي ذلك اختبارات وتجارب عملية ثم تحليل وتفسير للمشاهدات.
متى ما كانت حصيلة الفرضيات إيجابية و النتائج التجريبية قابلة للإعادة يبدأ التنسيق والضبط ومن ثم يُقدم المشروع كنظرية علمية أو قانون. و الأخير يمثل أقصى مراتب المعرفة المتعلقة بطبيعة الأشياء، والتي يُفترض أنها سليمة وغير قابلة للطعن.
قاموس أكسفورد يُعرف الطريقة العلمية بأنها "منهج أو اجراء وسَم العلوم الطبيعية منذ القرن السابع عشر، ويتألف من ملاحظات مُمنهجة وقياس وتجربة، ثم صياغة واختبار وتعديل فرضيات".
ظل الحسن بن الهيثم (965-1039م) يؤكد على أهمية المعطيات التجريبية وقابلية إعادة إنتاج النتائج، وهو أول من نادي بفكرة صياغة الأسئلة ثم اختبارها لاحقاً. أيّد العلماء منهج ابن الهيثم وذكره العالم جاليلو في كتابه (العلوم الحديثة) الصادر في العام 1638م.



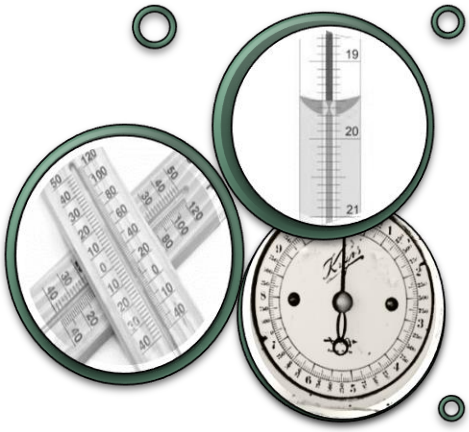
شكل1-2
الطريقة العلمية ...تكرار دوري



شكل1-1
الحسن بن الهيثم
(أبو المنهج العلمي الحديث)

كما تخيله الرسام

.



4-1 القياس في العلوم الطبيعية

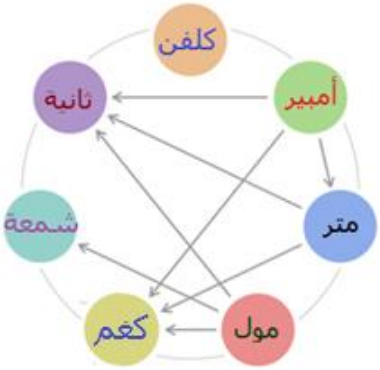
القياس هو الحصول على رقم يتعلق بحجم أو بكمية شيئ، وعمليات القياس أساسية بالنسبة لعلم الكيمياء مثل ما هي مهمة بالنسبة للعلوم الطبيعية الأخرى و العلوم الهندسية، فضلاً عن أهميتها في علوم الفضاء والجغرافيا والمجالات الصناعية والتجارية.

تُقدّر الأشياء بالقياس وتُقارن الأبعاد و الكميات، ويُعبر عن ذلك باستخدام أرقام ووحدات حسب قواعد محددة للحصول على نتائج دقيقة وقابلة للإعادة.

تعددت أساليب القياس وآلياته لتواكب التطورات المتلاحقة في مختلف المجالات و أتاحت التقنية الحديثة القياس في مدى 'بيكوميتر' إلى 'فيمتوميتر' (10^{-12} – 10^{-15}) متر.

وحدات القياس

الوحدات هي كميات مُعرَّفة بمعايير متفق عليها تمثل وسيلة لمقارنة الأشياء. النظام المتري (متر- كيلوغرام - ثانية) ظهر بعد الثورة الفرنسية مع نهايات القرن الثامن عشر ، وهو نظام مُؤسَس بدقة عالية على مجموعة من المعايير المتسقة وغير المسبوقة. على سبيل المثال المتر (وحدة قياس الأطوال) في هذا النظام يساوي 1/10,000,000 جزء من طول المسافة بين القطب الشمالي وخط الاستواء.



شكل1-3

وحدات القياس

سبع وحدات أساسية معتمدة في النظام الدولي للوحدات (SI).

النظام الدولي للوحدات (SI)

النظام الدولي للوحدات (SI) نظام معدل من النظام المتري أعتمد في المؤتمر العام للأوزان والمقاييس الذي انعقد في باريس عام 1960، وذلك بغرض توحيد نظم القياس.

شملت الوحدات المُعتمدة 7 وحدات أساسية أهمها وحدات قياس الأطوال، الكتلة، الزمن، درجة الحرارة وكمية المادة.

تتميز الوحدات القياسية بالدقة الفائقة في التعريف. على سبيل المثال يُعرّف المتر بالمسافة التي يقطعها الضوء في الفراغ في 1/299,792,458 جزء من الثانية. والمول بعدد 6.0221415×10^{23} من الوحدات الأساسية من مادة. اعتمدت الأوساط العلمية في معظم دول العالم الوحدات القياسية الدولية، بينما أصبحت تُحظى بالاهتمام المناسب في الأوساط التجارية وغيرها من الأوساط غير العلمية.

تُشتق الوحدات الأخرى، مثل وحدات الحجم والكثافة والطاقة والقوة وغيرها من الوحدات الأساسية في النظام الدولي حيث توجد 22 وحدة مُشتقَّة. على سبيل المثال، النيوتن (N) وحدة قوة مشتقَّة من وحدات كغم – متر- ثانية.

1 نيوتن يساوي 1كغم. متر\ث^2 .

$$1\text{N} = 1\text{Kg.m/s}^2$$

والكثافة مشتقَّة من وحدتي الكتلة والحجم. ووحدة الحجم بدورها مشتقَّة من وحدة الأطوال.

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} = \frac{\text{الكتلة}}{(\text{الطول} \times \text{العرض} \times \text{الإرتفاع})} = \frac{\text{كغم}}{\text{دسم}^3}$$



شكل1-4
الكيلوغرام المعياري مصنوع من سبيكة بلاتين- إريديوم وهو الوحدة الوحيدة المصنعة يدوياً.

- جزء من المليون (ppm) ، يُعبر به عن التراكيز الضعيفة في عينة و يعني جزء من مُكوِّن في كل مليون جزء من العينة. على سبيل المثال 1 جزء من المليون ($1ppm$) يعني تركيز 1.0 ميكروجرام من مُكوِّن في 1.0 جرام من عينة. أو 1.0 ملجم من مُكوِّن في 1.0 كيلوغرام من العينة. للحصول على التركيز بجزء من المليون أقسم كتلة المُكوِّن (بالملجم) على كتلة العينة (بالكجم). مثلاً تركيز 9.0 ملجم من مُكوِّن في عينة كتلتها 1.5 كلجم يساوي 6 جزء في المليون:

$$6\ ppm = \frac{9}{1.5}$$

جزء في البليون (ppb)، تعبير يعني جزء من مُكوِّن في كل بليون جزء من عينة. مثلاً 1.0 جزء في البليون ($1ppb$)، يعني 1.0 ميكروجرام من مُكوِّن في 1.0 كيلوغرام من العينة. 6 ملجم (6×10^3ميكروجم) من مُكوِّن في عينة كتلتها 1.5 كلجم يساوي 6000 جزء في البليون:

$$6000\ ppb = \frac{9 \times 10^3}{1.5}$$

- جزء في المليون حجماً ($1ppm\ v$) يساوي (حجم مُكوِّن \حجم المخلوط) $\times 10^6$. و جزء في البليون حجماً ($ppb\ v$) يساوي (حجم مُكوِّن \ حجم مخلوط) $\times 10^9$

مثلاً تركيز واحد سنتمتر مكعب من مُكوِّن في ديسمتر مكعب من عينة يساوي 1000 جزء في المليون:

(1سمّ^{3} \ 10^3سمّ^{3}) $\times 10^6$ = 1000 جزء في المليون حجماً ($1000\ ppm\ v$)

قائمة 1-1 | الوحدات القياسية الدولية (SI)

القياس	الوحدة	الرمز	
الكتلة	كيلوغرام	kg	كغم
الأطوال	متر	m	م
الزمن	ثانية	s	ث
الحرارة	كلفن	K	ك
كمية المادة	مول	mol	مول
التوهج	شمعة	cd	شمعة
التيارالكهربائي	أمبير	A	أ

من الوحدات(غير القياسية) التي لا تزال مستخدمة في العلوم وفي معامل الكيمياء وحدة لتر(L) و وحدة الكتلة الذرية (u).
1لتر = 1 دسم3
وحدة كتلة ذرية = 1.66054×10^{-27} كغم.

السوابق

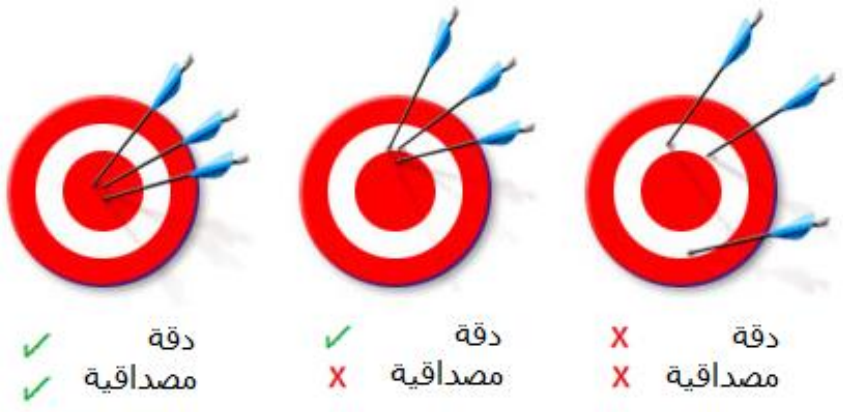
يواجه الكيميائي نطاقاً واسعاً من قيم كبيرة جداً و أخرى صغيرة جداً. السوابق (أو البادئات) صيّغ متفق عليها تُستخدم للتعبير عن مضاعفات القيم الكبيرة جداً أو الكسور العشرية للوحدات القياسية (قائمة 1-2).

1-5 الأرقام المعنوية

يكون الاهتمام في الدراسة العملية بكمية المادة المُقاسة وأيضاً بمصداقية القياس. الأرقام المعنوية هي الأرقام التي تُمثل نتيجة قياس. كل الأعداد غير الصفرية تُعد أرقاماً معنوية، أما الأصفار فقد تكون أرقاماً معنوية أو قد لا تكون. يتحدد ذلك حسب قواعد متفق عليها.
الأرقام المعنوية تكون معروفة يقيناً في نتيجة كل قياس عدا الرقم الأخير.

الدقة والمصداقية

تعني الدقة في القياس تجانس القراءات أو قربها من بعضها (باستخدام نفس أداة القياس). وبصورة عامة كلما ازداد عدد الأرقام المعنوية في قياس كلما كانت النتيجة أكثر دقة. فالنتيجة 14.72 جرام فيها 'لامصداقية' أقل وبالتالي دقة أعلى من النتيجة 14.7 جرام.
المصداقية في قراءة تعني مدى قُرب القراءة في القياس من القيمة الفعلية (القيمة الحقيقية). وعادة كلما ازدادت المصداقية (أي كلما تدنت اللامصداقية) كلما كانت النتيجة أكثر دقة. وهنا يجب التنبيه إلى إحتمال وجود دقة عالية دون أن تتحقق المصداقية المطلوبة كما يحدث مثلاً في حالة قياس حجم سائل بواسطة ماصة أو سحاحة ترقيمها غير دقيق.



قائمة 1-2 | سوابق وحدات القياس

السابقة		الرمز	ترقيم تقليدي	ترقيم أسي
بيتا	peta	p	1,000,000,000,000,000	10^{15}
تيرا	Tera	T	1,000,000,000,000	10^{12}
جيجا	giga	G	1,000,000,000	10^{9}
ميجا	mega	M	1,000,000	10^{6}
كيلو	kilo	k	1,000	10^{3}
هكتو	hecto	h	100	10^{2}
ديكا	deca	da	10	10^{1}
ديسي	deci	d	0.1	10^{-1}
سنتي	centi	c	0.01	10^{-2}
مللي	milli	m	0.001	10^{-3}
ميكرو	micro	µ	0.000001	10^{-6}
نانو	nano	n	0.000000001	10^{-9}
بيكو	pico	p	0.000000000001	10^{-12}
فيمتو	femto	f	0.000000000000001	10^{-15}

حساب المصداقية في نتيجة كتلة عينة إفتراضية بقيمة 14.7 جرام

في هذه القيمة ثلاثة أرقام معنوية (1 ، 4 و 7). الأرقام (1 و 4) أرقام دقيقةوصادقة، و الرقم الأخير (7) غير صادق.

إذن يمكن أن تكون الكتلة الحقيقية للعينة 14.7 جرام أو 14.6 جرام أو 14.8جرام وتكون اللامصداقية في القراءة 0.1 ±.

إذا أعيد وزن العينة بميزان حساس وكانت القراءة 14.72 جرام يكون في القراءة 4 أرقام معنوية :

الأرقام (1,4,7) أرقام دقيقة وصادقة والرقم الأخير (2) غير صادق وتصبح اللامصداقية في القراءة 0.01 ± .

ثم إذا أعيد وزن العينة بميزان أعلى حساسية وكانت القراءة 14.724 جرام يكون في القراءة 5 أرقام معنوية :

الأرقام (1,4,7,2) أرقام دقيقة وصادقة والرقم الأخير (4) غير صادق وتصبح اللامصداقية في القراءة 0.001 ± .

تعيين الأرقام المعنوية

- جميع الأرقام الصحيحة، غير الصفرية، تعتبر أرقام معنوية
- الأصفار تحدد كأرقام معنوية بإعتماد القواعد التالية:

1. الأصفار الواقعة بين أرقام غير صفرية تعتبر أرقام معنوية. مثلاً في القيمة 702 ثلاثة أرقام معنوية، وفي القيمة 2004 أربعة أرقام معنوية.
2. الأصفار يمين الأرقام التي تشتمل على فاصلة عشرية تعتبر أرقام معنوية.

   مثلاً في القيمة 7.0 رقمان معنويان وفي القيمة 1.200 أربعة أرقام معنوية
3. الأصفار يسار أول رقم غير صفري لا تعتبر أرقام معنوية. مثلاً في القيمة 0.035 رقمان معنويان فقط وفي القيمة 0.0035 رقمان معنويان أيضاً.
4. الأصفار الواقعة يمين الشرطة (,) ، كما في القيمة 12,000، لا تعتبر أرقام معنوية ويمكن تحديد صفتها كأرقام معنوية باستخدام "*التدوين العلمي*" (فقرة 1-7).

مثال 1-1

عيّن عدد الأرقام المعنوية و (اللامصداقية) في القراءات التالية:

(أ) 470 كغم (ب) 0.022 ثانية (ج) 1010.0 متر (د) 70000.0 جم

الإجابة

(أ) 2 (1 ±) (ب) 2 (0.001±) (ج) 5 (0.1±) (د) 6 (0.1±)

تمرين 1-1

عيّن عدد الأرقام المعنوية في القراءات التالية:

(أ) 70.40 متر (ب) 224.4 ثانية (ج) 0.0010 سم (د) 70000.0 جم

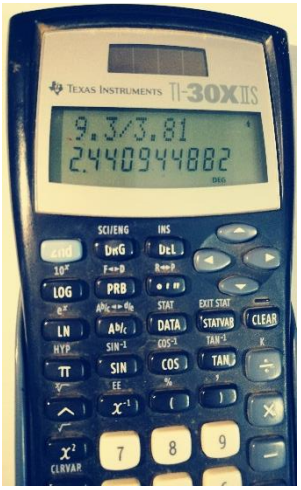
(هـ) 40 يوم (و) 100 كغم (ز) 125.0 سم (ح) 1000,000 متر

تمرين 1-2

احسب اللامصداقية) في القراءات التالية:

(أ) 70.40 متر (ب) 224.4 ثانية (ج) 0.0010 سم (د) 70000.0 جم

(هـ) 40 يوم (و) 100 كغم (ز) 125.0 سم (ح) 1000,000 متر



شكل 1-5 بقسمة القيمة 9.3 جم على 3.81 سم^3 أظهرت الآلة الحاسبة قيمة غير حقيقية للكثافة (10 أرقام معنوية).

الأرقام المعنوية والعمليات الحسابية

لا تُحدد الآلة الحاسبة الأرقام المعنوية، بل تُظهر قيم غير منطقية لنتائج العمليات الحسابية. مثلاً قسمة العدد 9.3 على 3.81 تظهر نتيجتها على الآلة الحاسبة 2.440944882 . في هذه العملية إذا كانت الأرقام 9.3 و 3.81 تمثل قياسات معلومة، برقمين و ثلاثة أرقام معنوية على التوالي: مثلاً 9.3 جم و3.81 سم^3 ، فإن النتيجة تكون قد أظهرت دقة غير منطقية لقيمة الكثافة (10 أرقام معنوية).

هنالك قاعدتان لتحديد الأرقام المعنوية في نتائج العمليات الحسابية:

تحديد الأرقام المعنوية في عمليات الضرب والقسمة

لا يكون في حاصل عمليات الضرب والقسمة أرقام معنوية أكثر من أقل الحدود دقة. في المثال أعلاه أقل الحدود دقة هو الرقم 9.3 (رقمان معنويان) فلا يزيد عدد الأرقام المعنوية في حاصل القسمة عن هذا العدد وتُكتب قيمة الكثافة 2.4 جم\سم^3.

تحديد الأرقام المعنوية في عمليات الجمع والطرح

يكون حاصل العملية في عمليات الجمع والطرح بنفس عدد المنازل العشرية في القيمة ذات أقل منازل عشرية. أي تكون لامصداقية ناتج العملية تساوي لامصداقية القياس الأدنى مصداقية.

$$\begin{array}{r} 4.625 \\ +202.5 \\ \hline 207.125 \end{array}$$

على سبيل المثال، في عملية الجمع أعلاه، الرقم الأقل مصداقية هو 202.5، فتقرّب الإجابة لمنزلة عشرية واحدة لتكون نتيجة العملية 207.1

ملاحظة: بالاتفاق يُقرّب الرقم الأخير إذا كان أكبر من الرقم 5 ، ويلغى إذا كان أصغر من 5 . إذا كان الرقم الأخير يساوي 5، فيقرّب إذا كان يساره رقماً فردياً ويلغى إذا كان يساره رقماً زوجياً.

مثال 1-2

في تعيين حجم قطعة من الخشب كانت القراءات التالية

الطول = 3.42 سم
العرض = 3.0 سم
السمك = 1.4 سم

كم يكون حجم القطعة بإعتبار قواعد الأرقام المعنوية؟

الإجابة

الآلة الحاسبة تظهر النتيجة : 14.364سم3. لكن حسب القاعدة تكتب قيمة الحجم في التقرير برقمين معنويين فقط ، أي تكون القيمة 14 سم3.

الأرقام المثبتة

أرقام ناتجة عن تعريف مثل عدد البوصات في القدم أو عدد الكيلومترات في الميل. أو أرقام ناتجة عن إحصاء معين مثل عدد المنازل في أحد الأحياء أو عدد الطلاب في قاعة. هذه الأرقام يُطلق عليها أرقام مُثَبتَة (مُحددة) وتحتوي على عدد غير محدود من الأرقام المعنوية فلا تخضع لقواعد الأرقام المعنوية في الفقرة 1-6. على سبيل المثال لحساب عدد الكيلومترات في 4.5 ميل تكتب نتيجة العملية: 4.5 × 1.609 = 7.2405 كلم وتظل النتيجة بخمسة أرقام معنوية حيث أن الرقم 1.609 (عدد الكيلومترات في الميل) رقم مثبت يحتفظ بعدد لا نهائي من الأرقام المعنوية.

تمرين 1-3

(1) نتيجة حساب مساحة مستطيل أضلاعه 22.2 سم و 27.1 سم بالآلة الحاسبة تظهر 601.62 سم^2 . اكتب النتيجة الصحيحة حسب مصداقية القراءات

(2) لحساب حجم قطعة من الخشب عُيِّنت الأبعاد باستخدام مسطرة وكان طول القطعة 9.7 سم وعرضها 5.2 سم. سمك القطعة عين بدقة بواسطة مسماك ليكون 0.2454 سم.

حساب الحجم بواسطة الآلة الحاسبة يُظهر النتيجة التالية:

$$9.7 \times 5.2 \times 0.2454 = 12.377976$$

حدد النتيجة الصحيحة حسب مصداقية القراءات

تمرين 1-4

إذا كانت قياسات الأطوال في 3 شجيرات: 41.7 سم، 31.2 سم و 22.9 سم. احسب متوسط طول الشجيرة مع مراعاة قواعد الأرقام المعنوية في العمليات الحسابية

1-6 التدوين العلمي والأرقام المعنوية

التدوين العلمي نظام أسي يُعبر عن مضاعفات القيم أو الكسور العشرية للوحدات القياسية، ويُعبَّر عن الأرقام بالصيغة:

$$A \times 10^{n}$$

على سبيل المثال، عدد أفوجادرو يكتب بالترقيم التقليدي:

602,300,000,000,000,000,000,000

ويكتب بالتدوين العلمي :

$$6.023 \times 10^{23}$$

من ناحية أخرى كتلة ذرة الهيدروجين تُكتب بالترقيم التقليدي:

0.00000000000000000000001674 جم

وتكتب بالتدوين العلمي:

$$1.674 \times 10^{-22}$$جم

للتدوين العلمي أيضاً أهمية في تحديد عدد الأرقام المعنوية وبالتالي تحديد لامصداقية القياس. مثلاً في القيمة 0.00246 جم ثلاثة أرقام معنوية فقط.

يتضح ذلك من إمكانية كتابة الرقم بالتدوين العلمي كما يلي:

$$2.46 \times 10^{-3}$$

لقد إختفت الأصفار وإتضح أن الأصفار التي تقع يسار أول رقم غير صفري ليست أرقاماً معنوية.
من ناحية أخرى يمكن الاستفادة من التدوين العلمي لتوضيح عدد الأرقام المعنوية في القيم الكبيرة. على سبيل المثال إذا كانت نتيجة قياس طول مسافة 16,000 متر فلا يمكن التحقق من عدد الأرقام المعنوية إلا باستخدام التدوين العلمي حيث يتاح كتابة القيمة بعدد الأرقام المعنوية المرغوبة (أربعة أو ثلاثة أو رقمين معنويين):

أربعة أرقام معنوية	1.600×10^{3} م	لامصداقية = ± 0.001
ثلاثة أرقام معنوية	1.60×10^{3} م	لامصداقية = ± 0.01
رقمان معنويان	1.6×10^{3} م	لامصداقية = ± 0.1

عرض الأرقام بالتدوين العلمي

- لعرض الرقم 27,300 بالتدوين العلمي ابدأ بحساب الأرقام من اليمين إلى اليسار وحتى خانة الكسر العشري التي تختارها. مثلاً من 0 وحتى 7 (7300) ثم استخدم عدد الخانات (4) أس موجب على أساس 10.

27300

عدد الخانات = 4 وهو الأس الملحق بالقيمة ويكتب الرقم:

$$2.7300 \times 10^{4}$$

- لعرض الرقم 0.0000421 بالتدوين العلمي ابدأ الحساب من أول رقم بعد الفاصلة العشرية واحسب الأرقام من اليسار إلى اليمين حتى خانة الكسر العشري التي تختارها. مثلاً من 0 وحتى 4 (00004) واستخدم الرقم 5 أس سالب للعدد 10

0.0000421

$$4.21 \times 10^{-5}$$

تحويل وحدات القياس بطريقة العامل المصنف

تُتيح طريقة العامل المصنف (التحليل البعدي) تحويل قيمة معينة إلى قيمة مقابلة بوحدة مختلفة دون أن يحدث تغيير في القيمة وذلك باتباع عدد من الخطوات المتتالية (ملحق ب).

مثال 1-3

1. عبّر عن القيم التالية بالتدوين العلمي مع توضيح عدد الأرقام المعنوية

(أ) 0.0000430 متر (ب) 0.0000005210 سم^3

2. عبر عن القيم التالية بالصيغة النموذجية:

(أ) 3.25×10^4

(ب) 1.0006×10^6

الإجابة

1. (أ) 4.30×10^{-5} متر (ثلاثة أرقام معنوية)

(ب) 5.210×10^{-7} سم^3 (أربعة أرقام معنوية)

2. (أ) 32,500

(ب) 1,000,600

1- 7 قياس الحرارة

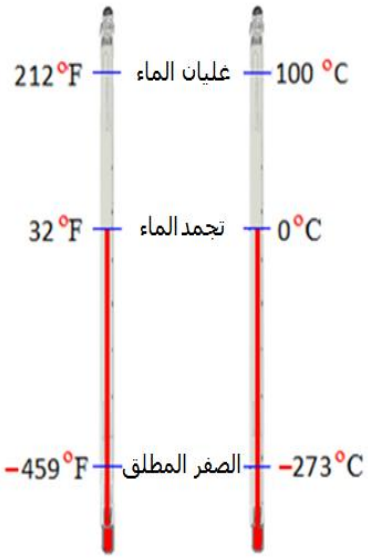
درجة الحرارة مقياس لشدة الطاقة الحرارية. وهي فعليّاً تُعبر عن متوسط الطاقة الحركية في الذرات و الجزيئات المكوّنة للجسم. الوسيلة الأكثر شيوعاً لقياس درجة الحرارة هي مقياس الحرارة (الثيرمومتر) وهو أنبوب مدرج يحتوي على سائل (عادة الزئبق أو الكحول) يتمدد بالحرارة.

في مجال العلوم الطبيعية (مثل الكيمياء والفيزياء) تُعيَّن درجات الحرارة بوحدات سلزيوس (°C) (الدرجات المئوية) أو بالكلفن (K) ، وفي نظام ثالث تقاس درجة الحرارة بوحدات فهرنهايت (°F).

سلم سلزيوس يحتوي على 100 وحدة تقابلها 180 وحدة في نظام فهرنهايت.

$$100°C = 180°F$$

الصفر في سلم سلزيوس (0°C) يعادل درجة تجمد الماء (درجة حرارة خليط يحتوي على ثلج وماء) وتقابل 32 درجة في سلم فهرنهايت (32°F). من ناحية أخرى درجة غليان الماء تعادل 100°C و 212°F .



شكل 1-6
مقارنة مقاييس درجات الحرارة

- يمكن تحويل درجات سلزيوس لفهرنهايت بالضرب في 1.8 ($\frac{9}{5}$)، ثم إضافة 32.

$$°F = \frac{9}{5} \times °C + 32$$

- للتحويل من فهرنهايت لوحدات سلزيوس أطرح 32 من درجات فهرنهايت ثم أضرب في $\frac{5}{9}$.

$$°C = \frac{5}{9}(°F - 32)$$

تُمثل درجة الحرارة $-273.15\,°C$ في مقياس سلزيوس الصفر في مقياس كلفن (K =0)، ويطلق عليها الصفر المطلق وهي الدرجة التي تتوقف عندها حركة الذرات و تصل الطاقة الحركية إلى الصفر ، وهي مرحلة يُزعم أنه لا يمكن الوصول إليها عملياً.

كلفن ورمزها (K) هي الوحدة القياسية الدولية (SI Unit) لقياس الحرارة. وحيث أنه لا يوجد مقياس حرارة خاص بسلم كلفن فيمكن قياس الحرارة بدرجات سلزيوس ومن ثم تحويلها إلى كلفن بإضافة 273.15 (الوحدة في كلفن تعادل الدرجة في نظام سلزيوس).

$$T(K) = °C + 273.15$$

أو بصورة مبسطة

$$T(K) = °C + 273$$

- يختلف نظام فهرنهايت عن النظم الأخرى في قيمة الصفر وكذلك في مقدار الوحدة.
- الدرجة الوحيدة التي يتساوى فيها (عددياً) تدريج سلزيوس مع فهرنهايت هي الدرجة $-40°C$.

$$-40°C = -40°F$$

لا تُلحَق وحدة 'درجة' ولا الرمز (°) بقيم كلفن.

أعلن فريق بحث ألماني في دراسة حديثة الوصول لدرجات حرارة أدنى من الصفر المطلق (0K-) !. استخدمت في البحث مادة باردة كانت عبارة عن 'غاز ذري' يحتوي على عنصر البوتاسيوم (K).
بواسطة تعديل ومجانسة مجال مغناطسي مع حزم من الليزر أعلن فريق البحث أنه تمكن من دفع الذرات للتجاذب (بدلاً عن التنافر) ومن ثم أظهر الغاز خواص ما وراء 'الحالة المطلقة'.
النظام قد لا يتيح الآن تطبيقات عملية، إلا أنه بالضرورة يُمهد لفهم حديث للقواعد المتعلقة بخواص الحرارة وربما لظواهر طبيعية أخرى لا تزال غامضة.

مختصر الفصل

- أعتمد النظام الدولي للوحدات (SI) في عام 1960 بغرض توحيد نظم القياس.
- شملت الوحدات المعتمدة 7 وحدات أساسية هي وحدات قياس الأطوال، الكتلة، الزمن، درجة الحرارة ، كمية المادة، التيار الكهربائي والتوهج. بالاضافة لأكثر من 20 من الوحدات المشتقَّة.
- تستخدم السوابق (أو البادئات) في الوحدات القياسية مثل كيلو- وسنتي- ، للتعبير عن القيم الكبيرة جداً أو الصغيرة جداً.
- الأرقام المعنوية هي الأرقام التي تمثل نتيجة قياس و يُستدل بها على مدى دقته.
- تعتبر جميع الأرقام غير الصفرية أرقام معنوية، و هي أرقام موثوق بها في أي قراءة بإستثناء أول رقم يمين القراءة.
- يمكن أن تكون الأرقام الصفرية أرقام معنوية أو قد لا تكون. ذلك حسب قواعد متفق عليها.
- تُحدد الأرقام المعنوية في نتائج العمليات الحسابية حسب قواعد معينة متفق عليها.

تمارين الفصل

إجابات الأسئلة بالأرقام الملونة في الملحق (ك)

1-1 ما هو القياس الأكثر دقة في القراءات التالية؟

(أ) 21 قدم (ب) 21.2 قدم (ج) 21.24 قدم (د) 21.240 قدم (هـ) 21.2400 قدم

2-1 عرف الأرقام الصفرية في القيم الحسابية ووضح متى تكون أرقام معنوية أو غير معنوية.

3-1 احسب عدد الأرقام المعنوية في القراءات التالية:

(أ) 42100 متر (ب) 52000 دسم^3 (ج) 0.01200 جم (د) 0.00051 سم^2

(هـ) 22502 كلم

4-1 عبرعن القيم التالية بالتدوين العلمي:

(أ) 2,410,000
(ب) 0.000842117
(ج) 0.060662

5-1 في القراءات التالية ضع خطاً تحت الأصفار التي تعتبر أرقاماً معنوية ثم احسب عدد الأرقام المعنوية في كل قراءة.

(أ) 0.0100 جم (ب) 100.0 سم (ج) 21000 لتر

(د) 0.000050 سم2 (هـ) 0.0200 قدم

6-1 اجر العملية التالية وقرب الإجابة لأنسب عدد من الأرقام المعنوية.

$$\frac{22.321\text{سم}^2 - 2.21\text{سم}^2}{5.12\text{ سم}}$$

7-1 اجر العملية التالية وقرب الإجابة لأنسب عدد من الأرقام المعنوية.

$$\frac{40.321\text{جم}}{90.1\text{ سم}^2}$$

8-1 اجر العملية التالية وقرب الإجابة لأنسب عدد من الأرقام المعنوية.

$$\frac{\left(\frac{1\text{ جم}}{1000\text{ ملجم}}\right)\left(4.22 \times 10^4\text{ ملجم}\right)}{9.28\text{سم}^3}$$

9-1 عين عدد الأرقام المعنوية في القيم التالية.

(أ) 4,345,000 (ب) 2,000,36 (ج) 4,000421.0

(د) 0.000783 (هـ) 6.05×10^{-7} (و) 0.006720

10-1 عين عدد الأرقام المعنوية في القيم التالية.

(أ) 220 (ب) 0.00450 (ج) 12,00240

(د) 124,470,000 (هـ) 4.2800×10^{-5} (و) 4.00×10^{-6}

(ز) 4×10^{8} (ح) 1000.0

11-1 عبر عن الأرقام التالية بالتدوين العلمي.

(1) 6,020,000

(2) 5,120,000,000

12-1 عبر عن الأرقام التالية بالتدوين العلمي.

(أ) 0.024 (ب) 251 (ج) 0.251 (د) 0.00052 (هـ) 1560

(و) 20,000,000 (برقمين معنويين) (ز) 20,000,000 (3 أرقام معنوية)

13-1 إذا كانت الكتلة الحقيقية لعينة من الماء تساوي 34.752 جم. حدد القياس الأعلى مصداقية (الأدنى لامصداقية) في القراءات التالية:

(أ) 27.334 جم (ب) 34.152 (ج) 35 جم (د) 35.3450 جم (هـ) 35.624

14-1 اكتب الإجابة الصحيحة للعمليات التالية مستخدماً التدوين العلمي والأعداد المناسبة من الأرقام المعنوية:

(أ) 14.012×100.4

(ب) $7112 \times 120 \times 1.400$

(ج) $10.124 + 5200 + 242.0$

15-1 اجر العمليات التالية واكتب النتيجة بالأعداد الصحيحة من الأرقام المعنوية.

(أ) $7,678 \times 348$

(ب) $11.008 \div 42.07$

(ج) 488×2.006

16-1 عبر عن القيم التالية بالتدوين العلمي.

(أ) 35,000,000,000 (ب) 1,246 (ج) 11.7

(د) 0.000002573 (هـ) 0.000000000000145

17-1 ما لا يعتبر رقم محدد في ما يلي هو:

(أ) عدد الدقائق في الساعة

(ب) عدد الدرجات في الدائرة

(ج) كتلة كأس فارغ

(د) عدد الطلاب في قاعة

18-1 حول الدرجات التالية من سلزيوس إلى فهرنهايت :

(أ) $100℃$ (ب) $0℃$ (ج) $-30°F$.

19-1 مكعب من الألومنيوم طول ضلعه 21.2 ملم ، يزن 25.725 جم . احسب كثافة الألومنيوم بوحدة جم\سم3

20-1 إذا كانت كثافة مادة تساوي 2.7 جم\سم^3 كم تكون قيمتها بوحدة كغم \دسم^3؟

21-1 وضح معاملات التحويل التي يمكن إنشاؤها لأزواج الوحدات التالية (طالع ملحق ب):

(أ) الأمتار والكيلومترات

(ب) اللترات والميكرولترات

(ج) الثواني والمليثواني

(د) الجرامات والسنتجرامات

22-1 حول الدرجات التالية من فهرنهايت إلى كلفن.

(أ) $55°F$ (ب) $0°F$ (ج) $-6°F$

23-1 ينصهر الزئبق عند $234K$ وهي أدنى نقطة إنصهار فلز . احسب نقطة إنصهار الزئبق بوحدة درجة فهرنهايت؟

24-1 أضيف 11.21سم^3 من الكحول بواسطة سحاحة و 4.021 سم^3 بواسطة ماصة دقيقة إلى 59.5 سم^3 من الماء في مخبار مدرج. احسب الحجم الكلي للمحلول مع مراعاة المنازل العشرية وكتابة القيمة بالأرقام المعنوية المناسبة.

25-1 أكبر عدد من الأرقام المعنوية هل يكون في القيمة 1.77×10^{-6} جم أم القيمة 0.0000052 جم؟

26-1 عبرعن القيم التالية بالتدوين العلمي وخمسة أرقام معنوية.

(أ) 5,450,000

(ب) 0.000245117

(ج) 0.090962

27-1 في تجربة لتعيين كثافة الماء قام 4 طلاب بتعيين كتلة 100.0 سم3 من الماء و كانت تقارير التجارب بالأرقام التالية:

99.997 جم 100.008 جم 100.011 جم 100.005 جم

حسب قواعد الأرقام المعنوية يكون متوسط كتلة عينة الماء:

(أ) 100.01 جم (ب) 100.005 جم (ج) 100.00525 جم (د) 100.0 جم

28-1 عدد الأرقام المعنوية في القيمة 4400 سم يساوي:

(أ) 1 (ب) 2 (ج) 3 (د) 4

29-1 عدد الأرقام المعنوية في القيمة 0.00600 جم يساوي:

(أ) 1 (ب) 2 (ج) 3 (د) 4

30-1 اكتب الأرقام التالية بالترقيم التقليدي

(أ) 2.55×10^{4} (ب) 1.0070×10^{3}

(ج) 4.35×10^{-9} (د) 2.007×10^{-2}

32-1 قرب القيم التالية لثلاثة أرقام معنوية

(أ) 63,705

(ب) 0.0054109

(ج) 8.90443×10^{8}

الفصل 2

المادة: الخواص والمكونات

2-1 طبيعة المادة

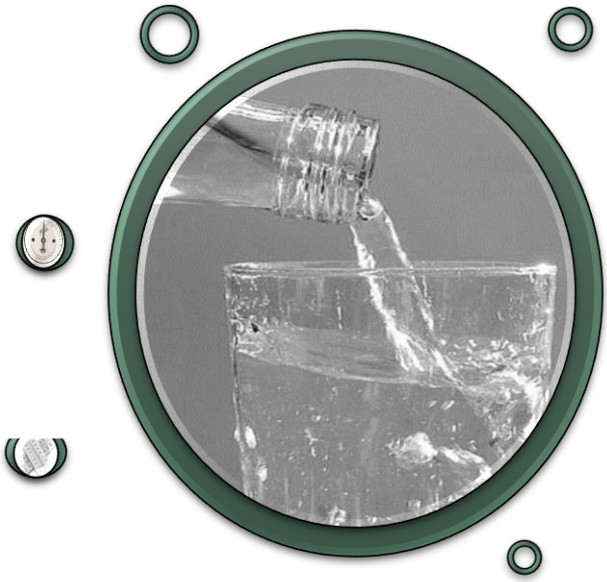
2-2 مفهوم الذرة

2-3 العدد الذري و العدد الكتلي والكتلة الذرية

2-4 العناصر والمركبات

2-5 حالات المادة

2-6 خواص المادة الطبيعية والكيميائية



المادة هي الأشياء ...هي كل ما تراه أو تحس به، أو كل ما له كتلة أو حجم يشغل به حيزاً في فضاء الكون ..هذا يشملك أنت و جميع ما حولك، وكل ما يحوي الكون المنظور من أفلاك أو مجرات أو حي أو جماد.
ثم إن المادة تتغير من حال إلى حال. فالأشجار تنمو وتزهر ثم تموت، والحيوان أيضاً ينمو (ويزهر) ثم يموت، و جميعها تتحول إلى جمادات. النجوم في المجرات البعيدة تشيخ وتنفجر فتتولد من حرارتها عناصر كيميائية تندمج في تفاعلات نووية وتكوِّن عناصر جديدة.
تتغير خصائص المادة ومضامينها في التفاعلات الكيميائية. وفي تحولات المادة وتفاعلاتها تظهر الطاقة وهي المكوِّن الثاني (الخفي) في الكون الطبيعي.
هذا المكوِّن لا لون له ولا طعم ولا رائحة، لكن يمكن لدارس الكيمياء إدراك الطاقة وتحديد مكانها بل و حسابها كمياً أثناء التفاعلات الكيميائية والتغيرات الطبيعية.



شكل 2-1
الماء يتكون من غاز الأكسجين (مادة مؤكسِدة قوية) وغاز الهيدروجين (مادة مختزِلة و قابلة للإشتعال). ومنه كلّ شيئٍ حي!

2-1 طبيعة المادة

إن أهم ما قدمه العلماء المسلمون في الكيمياء النظرية وصف جابر بن حيان (721- 815م) للاتحاد الكيميائي بأنه (تمازج عنصرين أو أكثر لتكوين مادة جديدة دون أن تفقد العناصر خصائصها الجوهرية)، مستبقاً بذلك العالم الإنجليزي دالتون بألف عام... أيضاً ما جاء في فرضية إبن سينا التي مهدت للنظرية الذرية الحديثة والتي جاء فيها أنه (لا يمكن إحداث تغير في وحدة المواد بالرغم من إمكانية حدوث ظاهري لهذا التغيير).
دفع العالم الإنجليزي روبرت بويل(1627-1691) في أواخر القرن السابع عشر بماعُرف وقتها بالنظرية الحديثة ومفادها أن المادة تحتوي على مكونات غير قابلة للتجزئة. ومع بداية القرن التاسع عشر دفع العالم البريطاني جون دالتون (1766-1844) بالنظرية الذرية التي أسهمت في تفسير قوانين الاتحاد الكيميائي. كانت أهم الفروض في نظرية دالتون أن المادة تتكون من دقائق صغيرة (ذرات) غير منظورة وغير قابلة للإنقسام، وأن ذرات العنصر الواحد متماثلة في شكلها وخصائصها ومختلفة عن ذرات العناصر الأخرى، وأن المركبات تتكون نتيجة اتحاد ذرات من عناصر مختلفة بنسب ثابتة وذلك خلال تفاعلات كيميائية يعاد فيها ترتيب الذرات دون أن تفقد خصائصها.

قوانين الاتحاد الكيميائي

هنالك ثلاثة قوانين أساسية للاتحاد الكيميائي وتكوين المركبات:

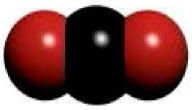
(1) قانون بقاء الكتلة: المادة لا تفنى ولا تُخلق من عدم. فعند حدوث أي تفاعل كيميائي تظل كمية المادة ثابتة ويكون مجموع كتل المواد المُنتَجة مساوياً لمجموع كتل المواد الداخلة في التفاعل. على سبيل المثال يتفاعل 2 جزيئ من غاز الهيدروجين (H_2) مع 1 جزيئ من غاز الأكسجين (O_2) وينتج 2 جزيئ من الماء (H_2O):

$$2H_2 + 1\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

عدد 4 ذرات هيدروجين و 2 ذرة أكسجين انتهت بعدد 4 ذرات هيدروجين و 2 ذرة أكسجين. ما جرى هو إعادة ترتيب الذرات لكن لم تُكتسَب أو تُفتَقد ذرة.

(2) قانون النسب الثابتة: في أي عينة نقية من مركب كيميائي (بصرف النظر عن طريقة تحضيره) توجد دائماً نفس العناصر بنسب كتلية ثابتة. على سبيل المثال في أي عينة نقية من الماء دائماً تتحد 8.0 جم من عنصر الأكسجين مع 1.0 جم من عنصر الهيدروجين.

أيضاً، أي عينة نقية من ثاني أكسيد الكربون (CO_2) تحتوي على C و O بنسبة وزنية ثابتة تساوي 3:8.



شكل 2-2
قانون النسب الثابتة

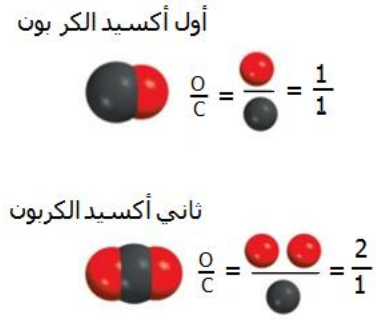
للأكسجين والكربون في ثاني أكسيد الكربون نسبة ثابتة.

(3) قانون النسب المتضاعفة: إذا اتحد عنصران ليتكوَّن أكثر من مركب فإن كتل أحد العناصر التي تتحد مع كتلة ثابتة من العنصر الآخر تكوِّن نسب عددية بسيطة فيما بينها.

مثال (1) يتحد عنصر الكربون (C) مع الأكسجين (O) ويتكون أول أكسيد الكربون (CO) وثاني أكسيد الكربون (CO_2). كتلة الكربون والأكسجين في CO تساوي 12 و16 على التوالي. كتل الكربون والأكسجين في CO_2 تساوي12 و 32 على التوالي. نسبة الأكسجين في CO_2 للأكسجين في CO نسبة ثابتة تساوي 1:2.

مثال (2) يتحد الهيدروجين (H) مع النيتروجين (N) ليكون 3 مركبات هي اليوريا ($CO(NH_2)_2$)، الأمونيا (NH_3) وكلوريد الأمونيوم (NH_4Cl). كتلة الهيدروجين التي تتحد مع 1.0 جم من النيتروجين في تكوين هذه المركبات تساوي على التوالي 0.1428 ، 0.2143 و 0.2857 جم.

لمعرفة كيف تتوافق هذه النتائج مع قانون النسب المتضاعفة يمكن ملاحظة الآتي:



شكل 2-3
قانون النسب المتضاعفة

نسبة الأكسجين في أول أكسيد الكربون للأكسجين في ثاني أكسيد الكربون: 1:2

(أ) الكتلة الثابتة هي كتلة النيتروجين (1.0 جم) وحسب الأرقام أعلاه فإن أدنى قيمة للنسبة الوزنية ($H:N$) تتعلق بمركب اليوريا وتساوي 0.1428.

(ب) النسبة $H:N$ في المركبات الثلاثة تساوي 1: 1.5 :2 = 4:3:2 على التوالي.

2-2 مفهوم الذرة

مع نهاية القرن التاسع عشر وبدايات القرن العشرين سقط الإعتقاد السائد بأن الذرة هي وحدة المادة الصماء التي لا يمكن تجزئتها. وأثبتت التجارب أن الذرة تتكون من دقائق (دون-ذرية) متناهية الصغر.

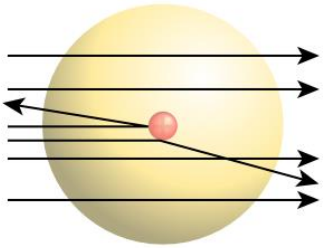
تحقق الفيزيائي رذرفورد في عام 1911م من انحراف جسيمات ألفا (α) (الفصل 20). ذلك بعد قذف رقائق من فلزات مثل الذهب و الفضة بهذه الجسيمات (موجبة الشحنة)، وتقرر أن الذرة تحتوي على جسيم موجب الشحنة وعالي الكثافة أطلق عليه اسم 'النواة'.

قدم رذرفورد نموزجه النووي للذرة وخلاصته أن الذرة تتكون من نواة مركزية تدور حولها الإلكترونات وتمثل في حدود 10^{-5} من حجم الذرة وأكثر من 99.95% من كتلتها (شكل 2-5).

بعد ذلك وفي 1932 تعرف العلماء على 'النيوترونات' كدقائق موجودة داخل النواة، متعادلة كهربائياً ولها نفس كتلة البروتون تقريباً (قائمة 2-1).

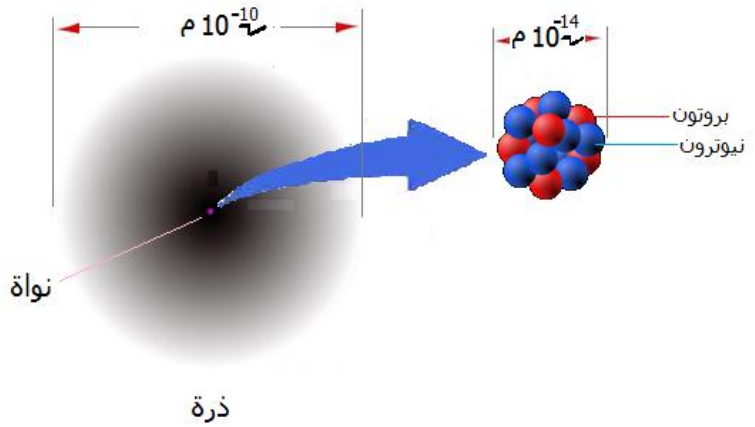
هذا وكان الفيزيائي مايكل فارادي (1791 -1867) قد أثبت العلاقة بين كمية الكهرباء وكمية المادة المترسبة من عنصر، وتحقق من العلاقة بين ذرات العناصر ووحدات الكهرباء التي اسماها إلكترونات. تلى ذلك دراسات جوزيف طومسون (1856 - 1940) لأشعة المهبط في أنبوب التفريغ التي انتهت أيضاً بالتعرف على الإلكترون وخصائصه قبل أن يتمكن ميليكان (1868 – 1953) من حساب شحنة الإلكترون المنفرد (1.60×10^{-19} كولوم). ميليكان أثبت أن شحنة الالكترون مكماة (كمية ثابتة) أي أن الشحن الصادرة تحمل مضاعفات بسيطة لشحنة الإلكترون وأن نسبة شحنة الإلكترون الى كتلته قيمة ثابتة لا تعتمد على نوع الغاز في أنبوب التفريغ (شكل 2-6). في 1886 تعرف جولد شتين على البروتونات في هيئة تيار من جسيمات موجبة الشحنة ينشأ نتيجة لاصطدام الكترونات المهبط بالذرات الغازية في أنبوب التفريغ. ثم أثبت أن للبروتون شحنة مساوية في المقدار ومخالفة في الإشارة لشحنة الإلكترون ليتحقق لاحقاً أن عدد البروتونات صفة مميزة لكل عنصر (العدد الذري).

مع نهايات القرن العشرين تحقق علماء فيزياء الجسيمات من أن البروتونات والنيوترونات (النيوكلونات) ليست وحدات المادة الأساسية، و أن هذه الجسيمات (دون الذرية) تتكون بدورها من وحدات أصغر يطلق على الواحد منها اسم 'كوارك Quark'. بصورة عامة تمكن العلماء من تمييز ستة منها كجسيمات ذات شحنة كهربائية وكتل مختلفة تتحد في مجموعات ثلاثية لتكون البروتونات والنيوترونات. هكذا يبدو (حتى الآن) أن مجموعة الكوارك تشكل الوحدات الأساسية المكونة لمادة الكون(ملحق أ).



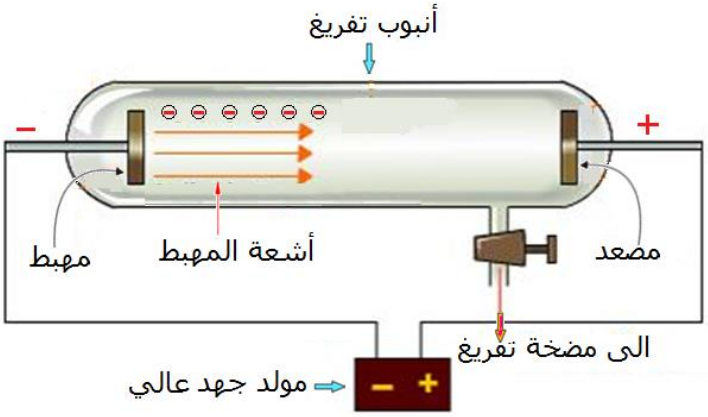
شكل 2-4 تجربة رزرفورد

تمثل الأسهم مسار جسيمات ألفا حيث يلاحظ انحراف أو إرتداد نسبة منها بينما يخترق معظمها الذرة دون إعاقة، وفي ذلك دلالة على أن الذرة عبارة عن فراغ كبير وأن النواة تمثل فقط 1 من 10,000 من حجم الذرة.



شكل 2-5 المواصفات العامة للذرة

النواة تمثل أكثر من 99.9% من كتلة الذرة و تقارب كثافتها 10^{14} جم\سم^3 !

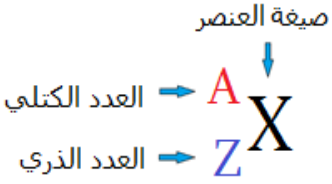


شكل 2-6 إنتاج أشعة المهبط

قائمة 2-2 | مكونات الذرة

		الشحنة		الكتلة	
الاسم	الرمز	وحدة الكترون	كولوم	وحدة كتلة ذرية (u)	كيلوغرام
إلكترون	$_{-1}^{0}e$	-1	-1.6022×10^{-19}	0.000549	9.1095×10^{-31}
بروتون	$_{1}^{1}H$	+1	1.6022×10^{-19}	1.007276	1.67252×10^{-27}
نيوترون	$_{0}^{1}n$	0	0	1.008665	1.67496×10^{-27}

3-2 العدد الذري و العدد الكتلي والكتلة الذرية



شكل 2-7 الصيغة العامة لكتابة رموز العناصر.

تتميز العناصر عن بعضها لأن ذراتها تحتوي على أعداد مختلفة من النيوكلونات والإلكترونات.

يشكل عدد البروتونات في النواة الشحنة الموجبة، وهو العدد الذري الذي يُميز جميع العناصر. العدد الكلي لمجموع النيوكلونات يشكل عدد الكتلة أو العدد الكتلي.

الكتلة الذرية

يمثل مجموع كتل مكونات الذرة الكتلة الذرية للعنصر، وهي قيمة بالغة الصغر بحيث يتعذر قياسها. لكن بعد تحليل مركب مثل فلوريد الهيدروجين (HF) اتضح أن النسبة H:F تساوي 19: 1 . وبما أن الصيغة HF تمثل ذرة واحدة من H وذرة واحدة من F فذلك يعني أن عنصر الفلور أثقل 19 مرة من الهيدروجين.

وبما أنه ليس من المناسب تقدير كتلة الذرة بالكيلوغرام أو الجرام فقد ابتكرت وحدة صغيرة هي وحدة الكتلة الذرية (تختصر *a.m.u* أو u) وبالاتفاق يمثل نظير كربون- 12 المعيار لتحديد الكتل الذرية لجميع العناصر الكيميائية.
حُددت كتلة نظير الكربون -12 بالقيمة 12.0000 وحدة كتلة ذرية (u). هكذا تكون الكتلة الذرية لعنصر الهيدروجين 1.008 و لعنصر الكلور 35.5.

النظائر

تحتوي ذرات العناصر على أعداد ذرية مُميزة لكل عنصر. لكن عادة تختلف أعداد النيوترونات في العنصر الواحد. لهذا السبب تتواجد معظم العناصر في الطبيعة في هيئة خليط من تشكيلات تسمى النظائر. نظائر كل عنصر لها نفس العدد الذري (تحتوي على نفس العدد من البروتونات) لكنها تحتوي على أرقام كتلية وكتل ذرية مختلفة (نتيجة لإختلاف أعداد النيوترونات). الجدير بالذكر أن لنظائر أي عنصر نفس الخواص الكيميائية لكن قد يوجد اختلاف في الخواص الطبيعية خاصة تلك التي تتأثر بالكتلة، مثل الكثافة أو درجة الغليان.

النظـائر تمثـل صـــور مختلفة لنفس العنصر.

من أمثلة النظائر:

$^{1}_{1}H, ^{2}_{1}H, ^{3}_{1}H$ $^{12}_{6}C, ^{13}_{6}C, ^{14}_{6}C$ $^{235}_{92}U, ^{238}_{92}U, ^{239}_{92}U$

قائمة الكتل الذرية في نهاية الكتاب تمثل 'الكتل الذرية النسبية ' أو متوسط الكتلة الذرية لنظائر كل عنصر.

مثال 2-1

احسب عدد البروتونات والنيوترونات في نظائر عناصر كربون، كبريت، كروم، بلاتين وراديوم

(أ) $^{12}_{6}C$ (ب) $^{32}_{16}S$ (ج) $^{52}_{24}Cr$ (د) $^{195}_{78}Pt$ (هـ) $^{226}_{88}Ra$

الإجابة

	(أ)	(ب)	(ج)	(د)	(هـ)
عدد البروتونات	6	16	24	78	88
عدد النيوترونات	6	16	28	117	138

يمكن تعيين الكتلة الذرية النسبية لأي عنصر بمعرفة كتل جميع النظائر ونسبة وجودها في الطبيعة. على سبيل المثال يتواجد عنصر البروم (Br) في الطبيعة في هيئة نظيرين هما:

1. النظير بروم – 79 وكتلته الذرية تساوي 78.9183 u ، ونسبة وجوده في الطبيعة 50.666%.

الكتلة الذرية النسبية تعتمد على قيم الكتلة الذرية وأيضاً على نسبة وجود نظائر العنصر في الطبيعة.

2. النظير بروم -81 وكتلته الذرية (u) تساوي 80.9163 u ، ونسبة وجوده في الطبيعة 49.334 .

يمكن حساب متوسط الكتلة الذرية بإفتراض أن ذرة البروم مكونة من نصفين غير متساويين أحدهما نسبته 50.666% وكتلته = 78.9183 u . والآخر نسبته 49.334 وكتلته = 80.9163 u.

الآن احسب كتلة كل نصف على حدة وبعد الجمع أحصل على كتلة النظير.

$$^{79}_{35}\text{Br} \quad 0.50666 \times 78.9183\,\text{u} \quad = \quad 39.9847\,\text{u}$$

$$^{81}_{35}\text{Br} \quad 0.49334 \times 80.9163\,\text{u} \quad = \quad 39.9192\,\text{u}$$

متوسط الكتلة الذرية للبروم (Br) = 79.9039 وحدة كتلة ذرية (u)

4-2 العناصر والمركبات

تتكون كل مادة الكون المنظور من أقل من 90 عنصراً كيميائياً. هذه العناصر تمثل الوحدات الأساسية للمادة. بعض العناصر مثل الغازات النبيلة وعناصر مثل الذهب والبلاتين و الإريديوم ، تتواجد في الطبيعة في هيئتها العنصرية الخالصة. لكن معظم العناصر توجد في هيئة مركبات مثل الماء والأملاح والمركبات الحيوية في الحيوان والنبات و في مختلف الخامات المعدنية الطبيعية. المركبات تتكون من اتحاد عنصرين أو أكثر ولكل مركب خصائصه الثابتة والمميزة.

توجد المادة في هيئة مواد نقية (عناصر أو مركبات) أو في هيئة مخاليط متجانسة (محاليل) أو غير متجانسة.

يمثل العنصر أبسط صور المادة ويحمل خصائصها المميزة ولكل عنصر رمز مكون من حرف أو أكثر يميزه عن العناصر الأخرى. رموز العناصر مشتقة من مصادر مختلفة، فرمز عنصر البوتاسيوم (K) على سبيل المثال مشتق من الاسم اللاتيني (كاليوم Kalium) ورمز عنصر الصوديوم (Na) مشتق من اسمه العربي (نترون Natrium) ورمز عنصر التنغستان (W) من الاسم الألماني (ولفرام Wolfrahm) وهكذا. في القائمة (2-2) رموز بعض العناصر الشائعة.

تُشتق أسماء المركبات عادة من أسماء العناصر المكونة لها. مثلاً الصيغ NaCl و CaS تتعلق بملح كلوريد الصوديوم وكبريتيد الكالسيوم. وتُعرف بعض المركبات بأسماء شائعة مثل الماء والأمونيا واليوريا والصودا الكاوية وماء الجير والغاز الطبيعي.

تتواجد معظم العناصر في الطبيعة في هيئة تكتلات من الذرات ،لكن بعضها يوجد في هيئة جزيئات مكونة من ذرتين أو أكثر مرتبطة بروابط كيميائية. هذا هو الحال في معظم العناصر الغازية مثل النيتروجين (N_2) والأكسجين(O_2) وثاني أكسيد الكربون (CO_2). الغازات النبيلة مثل الهيليوم (He) والأرجون (Ar) توجد في الطبيعة في هيئتها الذرية الحرة.

يتكون المركب من اتحاد ذرات عنصرين أو أكثر، وتشتمل الصيغة الكيميائية على ذرات العناصر المكوِنة للمركب والتي ترتبط بنسب وزنية ثابتة حسب قانون النسب الثابتة.

.

قائمة 2-2 | رموز بعض العناصرالشائعة

العنصر		الرمز	العنصر		الرمز
الهيدروحين	Hydrogen	H	الخارصين	Zinc	Zn
الصوديوم	Sodium	Na	الزرنيخ	Arsenic	As
البوتاسيوم	Potassium	K	القصدير	Tin	Sn
الكالسيوم	Calcium	Ca	الأنتمون	Antimony	Sb
الحديد	Iron	Fe	اليود	Iodine	I
الكوبولت	Cobalt	Co	البلاتين	Platinum	Pt
النحاس	Copper	Cu	الرصاص	Lead	Pb

الأيونات عبارة عن ذرات تحمل شحن كهربائية ومن أمثلتها أيون الصوديوم (Na^+) ذو الشحنة الموجبة الذي يعادل أيون الكلوريد (CL^-) ذو الشحنة السالبة في مركب كلوريد الصوديوم (NaCl). الأيون الموجب يسمى كاتيون و الأيون السالب يسمى أنيون. كلوريد الصوديوم مثال للمركبات الأيونية التي ترتبط فيها الأيونات برابطة أيونية (الفصل 6).

قد يتكون مركب أيوني من أكثر من ذرتين كما هو الحال في مركب كبريتيد الصوديوم (Na_2S) وقد يتكون الأيون من مجموعة ذرات مرتبطة بروابط تساهمية (قائمة 2-3)، كما هو الحال في أيون النترات (NO_3^-) أو أيون الكبريتات(SO_4^{2-}) التي تتحد مع العناصر القلوية والقلويات الترابية لتكون مركبات أيونية مثل نترات البوتاسيوم (KNO_3) وكبريتات الكالسيوم ($CaSO_4$)



خام هالايت (كلوريد الصوديوم)
NaCl



خام زنسيت (أكسيد الخارصين)
ZnO



خام أرزينوبيريت
(كبريتيد حديد وزرنيخ)
FeAsS

شكل 2-8
المركبات الأيونية تمثل المكونات الرئيسة في معظم الصخور والخامات المعدنية

قائمة 3-2 | أيونات متعددة الذرات

الصيغة	الاسم	
NH_4^+	Ammonium	أمونيوم
H_3O^+	Hydonium	هيدرونيوم
$C_2H_3O_2^-$	Acetate	أستات
CN^-	cyanide	سينيد
CLO^-	Hypochlorite	هيبوكلوريت
CLO_2^-	Chlorite	كلوريت
CLO_3^-	Chlorate	كلورات
CLO_4^-	Perchlorate	بيركلورات
NO_2^-	Nitrite	نتريت
NO_3^-	Nitrate	نترات
MnO_4^-	Permanganate	بيرمنجنات
CO_3^{2-}	Carbonate	كربونات
HCO_3^-	Bicarbonate	بيكربونات
CrO_4^{2-}	Chromate	كرومات
$Cr_2O_7^{2-}$	Dichromate	ثنائي كرومات
O_2^{2-}	Peroxide	بيروكسيد
PO_4^{3-}	Phosphate	فوسفات
SO_3^{2-}	Sulfite	كبريتيت
SO_4^{2-}	sulfate	كبريتات

مثال 2-2

(1)- اكتب أسماء المركبات والأيونات ذات الصيغ التالية:

(أ) $Na_2S_2O_3$ (ب) BO_3^{3-} (ج) CaC_2 (د) CH_3COO^-

(2)- اكتب الصيغ الكيميائية للمركبات التالية:

(أ) هيبوكلورات الصوديوم (ب) ثنائي كرومات البوتاسيوم

(ج) أكسيد الصوديوم (د) كربونات الصوديوم الهيدروجينية

الإجابة

(1) (أ) ثيوكبريتات الصوديوم (ب) أيون البورات

(ج) كربيد الكالسيوم (د) أيون الإيثانوات

(2) (أ) $NaOCl$ (ب) $K_2Cr_2O_7$ (ج) NaO (د) $NaHCO_3$

5-2 حالات المادة

تُعرف للمادة - بصورة عامة - ثلاث حالات طبيعية. هذه الحالات هي: حالة الصلابة و حالة السيولة والحالة الغازية بالإضافة لحالة رابعة مختلفة ومتميزة هي حالة 'البلازما'.

يعتمد وجود مادة في أحد الحالات على قوى التجاذب بين دقائق المادة (الجزيئات والذرات والأيونات) أو مايعرف بالقوى بين الجزيئية ثم على الظروف المحيطة من درجة حرارة وضغط.

الحالة الصلبة

هي حالة جامدة لا تتحرك دقائقها الا حركة موضعية اهتزازية. القوى بين الجزيئية كبيرة وجزيئات المادة منتظمة ومتراصة في أشكال ثابتة، وللمادة حجم ثابت غير قابل للضغط وكثافة عالية. ذلك لأن الجزيئات في المادة الصلبة متقاربة بقدر كبير والمسافات البينية ضيقة.



شكل 2-9
الماء هو المادة الطبيعية الوحيدة التي توجد في الحالات الثلاث في الظروف العادية.

الحالة السائلة

السوائل مواد متدفقة قابلة للجريان بحيث يسهل صبها من إناء إلى آخر. ذلك لأن القوى بين الجزيئية تجعل الجزيئات متقاربة لكنها غير منتظمة في أشكال ثابتة مما يجعلها متباعدة نسبياً وحركتها انتقالية حرة ومستمرة.

للسوائل كثافة عالية نسبياً، وهي مواد غير قابلة للضغط إلا في حدود ضيقة.

الحالة الغازية

الغازات أجسام مائعة ليس لها شكل أو حجم ثابت. القوى بين الجزيئية غير فعالة وتأثيرها ضعيف على جزيئات الغاز التى تتحرك بحرية كاملة وسرعات عالية في جميع الاتجاهات. الجزيئات متباعدة والمسافات البينية كبيرة بحيث تجعل الكثافة منخفضة جداً فيسهل ضغط الغاز إلى حدود كبيرة.

تقليدياً تعرف حالة المادة بالكيفية التي تملأ بها الوعاء . الحالة الصلبة تتميز بشكل ثابت لا يتأثر بشكل الحاوية مثل قطعة من الصلب أو الخشب داخل كأس. السوائل تأخذ شكل الإناء لكنها تشكل سطح في حدود الإناء التي تعادل حجم السائل. الغازات تأخذ شكل الحاوية ولا تشكل سطح لكنها تملأ كل الفراغ المتاح.

تشاهد في حياتك اليومية العادية حالات المادة الثلاث. ويمكنك التحكم في الظروف (الضغط ودرجة الحرارة) وتغيير الحالة في الكثير من المواد. لكن بعض المركبات (أو العناصر) قد تتطلب ظروف أقل واقعية لتغيير حالتها الطبيعية.



شكل 2-10 حالات المادة

يمكن صهر فلزات مثل الخارصين و الألومنيوم ثم تبخيرها بضخ المزيد من الطاقة. بعد ذلك يمكن خفض الحرارة والحصول على الفلز الصلب دون حدوث تغير في طبيعته متى ما كانت المادة معزولة عن الهواء الجوي.

يمكنك تحويل مادة صلبة مثل فلز الألومنيوم إلى الحالة السائلة ولكن عند درجات حرارة تتجاوز 660°C. وإلى الحالة الغازية (بخار) عند 2,519°C. كما يمكنك تحويل غاز مثل النيتروجين إلى سائل بالتبريد لدرجات حرارة أدنى من 195°C− ، و إلى مادة صلبة عند 210°C− .

تتغير طبيعة المادة من سائل إلى صلب أو إلى غاز، لكن لا يتغير جوهر المادة ولا تتغير مكوناتها بل تحدث تغيرات طبيعية (فيزيائية) مثل تغير اللون أو الكثافة أو القدرة على التدفق أو التوصيل الكهربائي. التغير يمكن إحداثه في مادة أو عكسه فقط بتغيير درجة الحرارة أو ضغط المحيط.

البلازما

البلازما هي الحالة الرابعة من حالات المادة، وهي حالة مختلفة عن الحالات الأخرى بالطاقة الهائلة التي تتميز بها.

تشكل البلازما 99 % من مادة الكون المنظور حيث تتفكك جزيئات المادة إلى ذرات وتتأين بفعل الحرارة العالية في النجوم والمجرات لتتشكل مادة البلازما من خليط من الذرات المتعادلة والأيونات الموجبة و الإلكترونات الحرة.

تستخدم البلازما بمساعدة تيار من الليزر، لقطع المواد التي تتعذر معالجتها بوسائل أخرى مثل طبقات الفولاذ السميكة والزجاج الواقي من الرصاص. في هذه التقنية يُوجَّه فيض من غاز بسرعات فائقة خلال فوهة ضيقة تحت ضغط و درجات حرارة عالية. يوجد قوس كهربائي للمساعدة في تأين جزء من الغاز فتتكون البلازما التي تعمل على قص المادة المصهورة.

لكن أحدث تطور و أهم إنجاز في تقنية البلازما هو احتضان جزيئات البلازما داخل مجال مغناطيسي حيث تمكن العلماء من الوصول إلى درجات حرارة غير مسبوقة. التصميم الذي يُطلق عليه توكاماك (شكل 2-12) يحتوي على مغناطيس حلزوني وظيفته العمل كحاوية غير مرئية لعزل البلازما الساخنة عن جدران الحاوية.

تطورت ابحاث انتاج الطاقة الحرارية وأنتجت مراكز الأبحاث ما أطلقوا عليه شموس صغيرة بدرجات حرارة بلغت آلاف درجة سلزيوس. لكن يبدو أن الوقت ما زال مبكراً للحديث عن الاستفادة من تقنية التوكاماك في توفير طاقة مستدامة.

البلازما حاضرة في العديد من المجالات الصناعية، وتقنيات المعالجة بالبلازما ذات أهمية كبيرة في الصناعات الإلكترونية حيث تُنتج الدوائر الإلكترونية الدقيقة للمعدات في شتى المجالات. هذه التقنيات تتعلق عادة بالبلازما الباردة حيث يتاح لقدر ضئيل من جزيئات الغاز لتتاين تحت ضغط منخفض.



شكل 2-11
البرق عبارة عن بلازما تتكون من الهواء الجوي حيث يصل تفريغ شحنة الكهرباء إلى 100 مليون فولت وتتجاوز درجة الحرارة 27,000 درجة سلزيوس، وهي الظروف الطبيعية الملائمة لتكوين البلازما.



شكل 2-12
تصميم التوكاماك
البلازما داخل سارية التوكاماك في مركز جلهام للطاقة الإندماجية (بريطانيا).

6-2 خواص المادة الطبيعية والكيميائية

يمكن تصنيف مادة معينة :

(أ) حسب المكونات ونِسبها.
(ب) حسب الخواص الطبيعية.
(ج) حسب الخواص الكيميائية.

على سبيل المثال، يمكن تعريف مركب بيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) كما يلى:

(أ) مركب مكون من صوديوم (27.4%)، هيدروجين (1.2%)، كربون (14.3%) وأكسجين (57%).

(ب) مادة بيضاء ، صلبة متبلرة تذوب في الماء وتكون محلول قاعدي ضعيف.

(ج) مركب يتفاعل مع الأحماض ويتحلل بالحرارة ليكون كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) وماء.

خواص المادة الطبيعية

تشمل هذه الخواص كل ما يمكن ملاحظته بالحواس مثل اللون أو الرائحة أو الشكل، أو ما يمكن تعيينه بالقياس مثل الحجم أو الكتلة أو الكثافة. يمكن قياس هذه الخواص دون التعرض لتغيير نوع المادة أو تركيبها.

الخواص الطبيعية تنقسم إلى خواص شمولية وخواص مكثفة:

(أ) الخواص الشمولية وهي الخواص التي تتناسب مع كمية المادة في النظام وتتغير اذا تغيرت كمية المادة مثل الكتلة، الحجم، الطاقة الكلية، الشحنة الكهربائية، عدد المولات.

(ب) الخواص المكثفة وتشمل الخواص الطبيعية التي لا تعتمد على حجم النظام ولا على كمية المادة، وهي الخواص التي لا تختلف قيمها إذا قيست في أي عينة من النظام. الخواص المكثفة عادة تكون خواص مميزة للمادة وتستخدم في الكشف عن طبيعتها، ومنها الكثافة (الثقل النوعي)، اللزوجة، المقاومة الكهربائية، الحرارة النوعية، التركيز، نقطة الغليان ونقطة الانصهار و الصلابة والمرونة.

خاصية الكثافة من أهم الخواص الطبيعية المميزة للمواد السائلة والصلبة والغازية. ومن الخواص المهمة الأخرى نقطة الانصهار (والتجمد) ونقطة الغليان (والتكاثف). ومن الخواص المتعلقة بالسوائل اللزوجة والتوتر السطحي (تفاصيل جميع هذه الخواص في الفصل العاشر).

تمرين 2-1

1. وضح الخواص المكثفة والخواص الشمولية في ما يلي:

أ- الحجم ب- التركيز ج- الصلابة د- نقطة التجمد هـ- الحرارة النوعية

2. بالرجوع للقائمة 2-3
(أ) احسب حجم قطعة من الفضة كتلتها 45.0 جم.
(ب) احسب الكتلة بالجم لعينة من الزئبق جمها 120.0 سم3

خاصية الكثافة

الكثافة هي كتلة وحدة الحجوم، أو هي الخاصية التي تمثل العلاقة بين كتلة مادة وحجمها وهي خاصية مكثفة لا تعتمدعلى كمية المادة. وتُميَّز عادة بعدد الجرامات في السنتمتر المكعب (جم\سم3). وحيث أن السوائل والمواد الصلبة تتغير تغيراً طفيفاً مع تغير درجة الحرارة فإن الكثافة تُعيَّن عند درجة حرارة معروفة (عادة $20^{o}C$). (لتعيين كثافة الغازات طالع الفصل التاسع).
تُعيَّن الكثافة بعدة طرق. كثافة مادة صلبة يمكن تعيينها بتحديد الكتلة ثم غمرها في حجم معلوم من سائل في مخبار مدرج. حجم العينة يساوي الزيادة في قراءة المخبار. تحسب كثافة العينة بقسمة الكتلة على الحجم.
قنينة الثقل النوعي (شكل 2-13) تستخدم لتعيين كثافة السوائل وهي عبارة عن وعاء زجاجي معلوم الحجم مجهز بسدادة محكمة يمرخلالها أنبوب شعري يسمح بخروج فقاعات الهواء.
تُعيَّن كثافة سائل بتحديد كتلة القنينة الفارغة ثم إعادة وزنها بعد إضافة عينة



شكل 2-13
قنينة الثقل النوعي

السائل وإحكام الغطاء. تحسب الكثافة بقسمة كتلة السائل على حجم القنينة.

$$\text{كثافة العينة} = \frac{(\text{كتلة القنينة + العينة}) - \text{كتلة القنينة فارغة}}{\text{حجم القنينة}}$$

الكثافة النسبية أو الثقل النوعي هو نسبة كثافة مادة إلى كثافة مادة مرجعية (عادة تكون الماء عند $4°C$). الثقل النوعي يُعبر عنه دون وحدات. مثلاً إذا كانت مادة (عنصر فضة مثلاً) أثقل من الماء 10.5 مرة يكون الثقل النوعي للفلز 10.5 وكثافته تساوي 10.5 جم\سم^3. الثقل النوعي لمادة (مثل الكثافة) يتغير مع تغير درجة الحرارة.

يمكن تقدير الثقل النوعي لمادة سائلة أو محلول بمقياس الثقل النوعي (هيدروميتر) المكون من أسطوانة زجاجية مرقمة ومجهزة بعوامة لتظل طافية فوق السائل (شكل2-14). كلما ازدادت الكثافة النوعية، يطفو الجهاز أكثر فوق السائل و تظهر قراءة أعلى في تدريج الهيدروميتر.



شكل2-14 مقياس الثقل النوعي للسوائل. (هيدروميتر)

الخواص الكيميائية للمادة

تعريض قضيب من الحديد لدرجة حرارة عالية في جو من الهواء الرطب يُحول العنصر إلى مادة بنية هشة تعرف بالصدأ (هيدروكسيدات وأكاسيد الحديد المائية). وإذا أشعل الغاز في موقد فإن مادة الغاز تتحول من هيدروكربون إلى ثاني أكسيد الكربون وماء. كذلك إذا اشتعل فلز الليثيوم (Li) في جو من غاز النيتروجين يتكون نتريد الليثيوم (Li_3N). هذه التغيرات عبارة عن تحولات كيميائية انتهت بتكوين مواد جديدة مختلفة. فغاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) مادة بخصائص كيميائية وفيزيائية مختلفة عن الميثان (CH_4) المكون الرئيس في الغاز الطبيعي. كذلك الصدأ مادة غير الحديد، ونتريد الليثيوم مادة مختلفة عن فلز الليثيوم وغاز النيتروجين.

الخواص الكيميائية هي الخواص المتعلقة بتغير تركيب مادة وتحولها إلى مادة أخرى من خلال تفاعل كيميائي. هذه القابلية (أو المقاومة) لحدوث تغير مثل الاشتعال أو التآكل أو التفكك بالحرارة أو التحليل الكهربائي، تُمثل خارطة الخواص الكيميائية لأي عنصر أو مركب.





شكل 2-15
فلز النحاس (الأحمر) يتفاعل مع حمض الكبريتيك في تغير كيميائي ويفقد الخصائص الفلزية ويتحول الى ملح كبريتات النحاس المائية (الزرقاء).

قائمة 4-2 | قيم الكثافة لبعض العناصر والمواد عند درجة حرارة 20 درجة سلزيوس

المادة	الكثافة (جم\سم^3)	المادة	الكثافة (جم\سم^3)
الأوزميوم Os	22.59	الحديد Fe	7.86
الإريديوم Ir	22.56	الكروم Cr	7.19
الذهب Au	19.29	التربة	5.54
البلاتين Pt	21.40	الماء (4°C)	1.000
الرصاص Pb	11.40	الثلج (0°C)	0.9167
الفضة Ag	10.50	الليثيوم Li	0.54
الزئبق Hg	10.50	الهواء (25°C)	0.001185

مختصر الفصل

- المادة هي الأشياء التي تراها أو تحس بها. أو هي كل ما له كتلة أو حجم يشغل به حيزاً في الكون.
- الطاقة هي المكون الثاني في الكون الطبيعي.
- يتكون المركب الكيميائي من عنصرين أو أكثر.
- يتكون العنصر من وحدات تميزه عن جميع العناصر الأخرى. هذه الوحدات هي الذرات التي تتكون بدورها من بروتونات ونيوترونات (نيوكلونات) وإالكترونات.
- يُمثل عدد البروتونات في الذرة العدد الذري وهو الخاصية المميزة لكل عنصر كيميائي.
- للمادة 3 حالات طبيعية هي الحالة الصلبة والحالة السائلة والحالة الغازية. وتوجد حالة رابعة هي البلازما. والمادة يمكن أن تتغير من حالة إلى حالة نتيجة تغيير درجة الحرارة أو الضغط.
- تتفاعل المواد في التغيرات الكيميائية لتكون مركبات بخصائص كيميائية وطبيعية مختلفة.
- تتحد المركبات والعناصر حسب قوانين محددة هي قوانين الاتحاد الكيميائي وتشمل قانون بقاء المادة وقانوني النسب الثابتة والنسب المتضاعفة.
- توجد النظائر نتيجة لاختلاف أعداد النيوترونات في ذرات عنصر معين ومن ثم اختلاف العدد الكتلي في النظائر المختلفة.
- للمادة خواص شمولية و خواص مكثفة. الخواص الشمولية -مثل السعة الحرارية- تتغير بتغير كمية المادة في النظام . الخواص المكثفة مثل الكثافة والحرارة النوعية، لا تتعلق بكمية المادة.
- منحت النظرية الذرية تفسيراً مقبولاً لمكونات المادة والقوانين المتعلقة بتغير المادة.

تمارين الفصل

1-2 احسب عدد البروتونات والنيوترونات في النظائر التالية:

(أ) $^{11}_{5}B$ (ب) $^{32}_{16}S$ (ج) $^{59}_{27}Co$ (د) $^{108}_{47}Ag$ (هـ) $^{137}_{56}Ba$ (و) $^{55}_{26}Fe^{3+}$

2-2 لعنصر الفضة Ag (رقم ذري 47) أكثر من 40 نظير معروف يتواجد منها نظيران في الطبيعة هما: النظير $^{107}_{47}Ag$ والنظير $^{109}_{47}Ag$. استخدم قيم قراءات مطياف الكتلة وبيانات نسب الوجود الطبيعية في القائمة التالية لحساب متوسط الكتلة الذرية للعنصر:

النظير	الكتلة (وحدة كتلة ذرية u)	نسبة الوجود في الطبيعة (%)
^{107}Ag	106.90509	51.84
^{109}Ag	108.90476	48.16

3-2 اكتب رموز العناصر المفقودة في القائمة التالية:

العنصر		الرمز	العنصر		الرمز
ليثيوم	Lithium		خارصين	Zinc	Zn
باريوم	Barium		زرنيخ	Arsenic	
بوتاسيوم	Potassium	K	فضة	Silver	
مغنيزيوم	Magnesium		إنديوم	Indium	
نيكل	Nickel		يود	Iodine	I
كوبولت	Cobalt	Co	ذهب	Gold	
جاليوم	Gallium		تنغستان	Tungsten	w

4-2 اكتب أسماء الأيونات في القائمة التالية:

صيغة الأيون	اسم الأيون
H_3O^+	
$C_2H_3O_2^-$	
CN^-	
NH_4^+	
CLO_3^-	
NO_2^-	
HCO_3^-	
CrO_4^{2-}	
$Cr_2O_7^{2-}$	

5-2 اكتب أسماء المركبات المتعلقة بالصيغ الكيميائية التالية:

أ- Na_2S ب- BF_3 ج- CH_3Cl د- CaC_2 هـ- Ni_2C و- $Na_2C_2O_4$ ز- $CaCrO_4$

6-2 اكتب الصيغ الكيميائية للمركبات التالية:

أ- فوسفات الكالسيوم ب- بيروكسيد الهيدروجين

ج- كبريتيت الصوديوم د- كرومات البوتاسيوم

7-2 اكتب أسماء المركبات المتعلقة بالصيغ الكيميائية التالية:

أ- PCl_5 ب- $CHCl_3$ ج- BF_3 د- CS_2

هـ- Na_2S و- $Fe(ClO_4)_2$

8-2 اكتب الصيغ الكيميائية للمركبات التالية:

أ- كرومات البوتاسيوم ب- بيروكسيد الهيدروجين

ج-خلات الباريوم د- أكسيد الرصاص الرباعي

هـ- ثاني أكسيد السليكون و- حمض الكبريتوز

9-2 الماس و الجرافيت شكلان متآصلان لعنصر واحد هو الكربون بخواص طبيعية متباينة . إذا كانت عينة بحجم 25.0 سم3 تزن 87.5 جم و 54.0 جم من الماس والجرافيت على التوالي، احسب الكثافة و قارن بين كثافة الشكلين المتآصلين.

10-2 بالرجوع للقائمة 2-3 احسب:

أ- كتلة مكعب من الذهب حجمه 1.00سم^3.

ب- حجم كرة من البلاتين كتلتها 1.00كغم.

11-2 وضح الخواص المكثفة والخواص الشمولية فيما يلي:

أ- الكثافة ب-الصلابة ج- السعة الحرارية د- الطاقة

هـ- اللون و- درجة الحرارة ز- المقاومة الكهربائية ح- التركيز

13-2 اكتب أسماء الأيونات التالية:

HCO_3^- NH_4^+ H_3O^+ CrO_4^{2-} $Cr_2O_7^{2-}$ SO_3^{2-}

14-2 عنصر الكلور Cl_2 يتواجد طبيعياً في هيئة النظيرين:

1- النظير كلور– 35 ، كتلته الذرية u 26.496 ونسبة وجوده في الطبيعة % 75.77.

2- النظير كلور-37 ، كتلته u 36.9659 ونسبة وجوده في الطبيعة 24.23 .

احسب الكتلة الذرية النسبية للعنصر.

15-2 عنصر الجاليوم Ga يتواجد طبيعياً في هيئة النظيرين:

1- النظير جاليوم– 69 ، كتلته الذرية u 68.9256 ونسبة وجوده في الطبيعة % 60.11.

2- النظير جاليوم– 71 ، كتلته الذرية u 70.9247 ونسبة وجوده في الطبيعة % 39.89.

احسب الكتلة الذرية النسبية للعنصر.

16-2 كيف تصنف مركب كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)؟

(أ) حسب المكونات ونسبها.

(ب) حسب الخواص الطبيعية.

(ج) حسب الخواص الكيميائية.

17-2 بالرجوع للجدول الدوري احسب الكتل المولية للمركبات التالية:

أ- كبريتات النشادر ب- نترات الكروم السداسي ج- هيدروكسيد الألومنيوم

د- كبريتات الحديد الثنائي هـ- كبريتيد الكوبولت

18-2 كم كيلوغرام من فلز المغنيزيوم (Mg) يمكن الحصول عليها نظرياً إذا تحلل 0.400 كغم من أكسيد المغنيزيوم (MgO) لمكوناته؟

19-2 كم جرام من كربونات الصوديوم النقية (Na_2CO_3) يمكن الحصول عليها بتسخين 30.0 جرام من بيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) لمدة مناسبة في درجة حرارة $110^{\circ}C$ ؟

20-2 حددت كتلة البروتون في نواة ذرة الهيدروجين بالقيمة 1.00×10^{-24}جم. بافتراض أن النواة مستديرة وقطرها في حدود 1.67×10^{-13} سم، كم تكون كثافة نواة الهيدروجين؟ (نواة الهيدروجين هي النواة الوحيدة التي لا تحتوي على نيوترون)

(لحساب حجم الكرة (V) استخدم الصيغة $V = \frac{4}{3}\pi r^3$)

21-2 عدد الذرات في 80.0 جم من الأكسجين يساوي عدد الذرات في:

(أ) 80.0 جم هيدروجين.

(ب) 1.0 جم هيدروجين.

(ج) 10.0 جم هيدروجين.

(د) 5.0 جم هيدروجين.

الفصل 3 المادة و الطاقة: الكيمياء الحرارية

3-1 أشكال الطاقة وتحولاتها

3-2 تدفق الطاقة من و إلى النظام: المحتوى الحراري

3-3 قياس الطاقة في التفاعلات الكيميائية

3-4 قانون هيس

3-5 الحالات القياسية

3-6 الطاقة وتغير الحالة



الكيمياء الحرارية فرع من علم الديناميكا الحرارية يتعلق بالدراسة الكمّية لتغيرات الطاقة الحرارية في التفاعلات الكيميائية أو التغيرات الطبيعية (الفيزيائية).

تستخدم المعادلات 'الكيموحرارية' في حساب تغيرات الطاقة و تعبر عن التغير الحادث، وعن صيغ المواد المتعلقة بالتغير وحالاتها الطبيعية التي تشمل الحالة الصلبة (s)، الحالة السائلة (ا) والحالة الغازية (g) بالإضافة لحالة المحاليل (aq).

معادلة تبخر الماء عند نقطة الغليان العادية مثال للمعادلات الكيموحرارية، والقيمة 40.7 كيلوجول تمثل حرارة التبخر أو 'المحتوى الحراري' للتبخر.

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = 40.7\ kJ\ mol^{-1}$$

في نظام معزول حراريًا عن المحيط لا تنتقل الحرارة من النظام ولا إليه، و ما يحدث من تغير يسمى تغير أدياباتيكي. من ناحية أخرى، في نظام غير معزول حرارياً يتاح إنتقال الحرارة بين النظام والمحيط و يكتمل التغيير في درجة حرارة ثابتة.

1-3 أشكال الطاقة وتحولاتها

تعرّف الطاقة بأنها القدرة لعمل شغل. أو هي الشئ الذي تمتلكه مادة وبه يحدث فعل الأشياء. مثلاً صخرة ساقطة من جانب جبل تمتلك طاقة لأنها يمكن أن تُحدث شغل على الأجسام في طريقها وتدفعها خارج مسارها.
للطاقة شكلان: طاقة كامنة وطاقة حركية، والطاقة الكلية لجسم تساوي مجموع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة.

الطاقة الكامنة (P.E) هي الطاقة التي يمتلكها جسم بسبب وضعه (طاقة وضع) أو بسبب مكوناته المادية (طاقة كيميائية). على سبيل المثال كتلة معدنية معلقة بخيط تمتلك طاقة كامنة يمكن تحريرها بإرسال الخيط لتنطلق وتتحرر مكتسبة طاقة حركية (الشغل المستخدم لرفع الكتلة يصبح مخزون في شكل طاقة كامنة). أيضاً يكون للأجسام طاقة كامنة إذا كانت في حالة جذب أو تنافر. مثلاً يمكن عمل شغل على قطعتي مغناطيس ليتقاربا (من أقطاب متماثلة) فإذا ما تحررا يحدث التنافر ويحدث الشغل في الاتجاه المعاكس.

الطاقة الحركية (K.E) هي الطاقة التي يمتلكها جسم عندما يكون في حالة حركة، ويمكن حسابها بالمعادلة التالية حيث يلاحظ أنها تعتمد على كتلة الجسم (m) وسرعته (v):

$$K.E. = \frac{1}{2} mv^2$$

قانون بقاء الطاقة

ينص قانون بقاء الطاقة على أن الطاقة لا تفنى ولا تُستحدث من العدم (لكن يمكن أن تتحول الطاقة من حالة إلى أخرى) . هذا القانون يحكم ما يحدث أثناء تغيرات المادة الكيميائية والطبيعية. وكيفما يكون شكل الطاقة فإنها عندما تنتقل من جسم إلى آخر تظهر في شكل شغل أو حرارة.

الطاقة الحركية في الذرات والجزيئات

الذرات والجزيئات (وحتى الأيونات) تشابه المغناطيسات وتمتلك طاقة حركية وطاقة كامنة.

المكونات في أي مادة صلبة أو سائلة أو غازية (جزيئات أو ذرات أو أيونات) تكون في حالة حركة مستمرة تتصادم وترتد عن بعضها البعض. هذه الحركة لا تلاحظ في الأشياء التي قد تكون بجانبك الآن مثل كوب ماء أو الكتاب الذي بين يديك. الدقائق المكوِنة للماء أو الكوب أو الكتاب كلها في حركة سريعة ومستمرة، لكن دقيقات المادة متناهية الدقة و حركتها عشوائية. العشوائية تجعل حركة الدقائق تلغي بعضها البعض ولذلك فإن هذه الأشياء لا تبدو في حالة إهتزاز أو حركة حول نفسها رغم حركة دقائقها المستمرة.
تتحرك الذرات والجزيئات لأنها تملك طاقة حركية، ولأي مجموعة من الجزيئات أو الذرات توجد قيمة لمتوسط الطاقة الحركية تتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة للجسم. ذلك يعني أنه في حالة جسم ساخن فإن الدقائق تتحرك بسرعة أكبر وتمتلك متوسط طاقة حركية أكبر من جسم أبرد.
في حالة وجود جسم ساخن بجانب جسم بارد فإن الحرارة تنتقل من الأول إلى الثاني. السبب في ذلك أن الدقائق في الجسم الساخن (ذات السرعة العالية) تتصادم مع دقائق الجسم البارد (البطيئة) حتى يصل النظام إلى حالة اتزان ويتساوى متوسط السرعة (وبالتالي متوسط الطاقة الحركية) في الجسمين .

الطاقة الكامنة في الذرات والجزيئات

الطاقة الكامنة في الذرات والجزيئات، والتي تتحرر أثناء التفاعلات الكيميائية تسمى 'الطاقة الكيميائية'.على سبيل المثال الطاقة الكامنة في سكر الجلوكوز تتحرر أثناء العمليات الحيوية في الخلايا الحية، كما تتحرر الطاقة من الفحم والغاز الطبيعي أثناء الاحتراق لتشغيل التوربينات أو المحركات أو الاستغلال في أغراض أخرى.

تنشأ الطاقة الكيميائية بسبب التجاذب والتنافر بين دقائق المادة. فالذرات عبارة عن دقائق مشحونة كهربائياً (أنوية وإلكترونات) تتجاذب وتتنافر مع بعضها البعض و بذلك تمتلك طاقة تتغير كلما تغيرت أبعادها. تتغير الطاقة الكامنة نتيجة توزيع الإلكترونات بين الذرات في حالة تكوين أيونات أو مشاركة إلكترونات بين الذرات أثناء تكوين الجزيئات. التغير في الطاقة الكيميائية ينتج عن كسر الروابط الكيميائية وتكوين روابط جديدة ويلاحظ كطاقة حرارية منبعثة أو مكتسبة أثناء التفاعلات.

2-3 تدفق الطاقة من و إلى النظام: المحتوى الحراري

يعرّف النظام في الكيمياء الحرارية بأنه: الجزء من الكون الذي تتم فيه الدراسة (التجربة). و يعرّف المحيط بالحيّز من الكون ذي العلاقة بالتغير الحادث في النظام.

محتويات الدورق في تفاعل كيميائي، على سبيل المثال، تمثل النظام بينما الدورق نفسه وما حوله من أشياء أو عوامل جوية مثل الحرارة أو الرطوبة أو الضغط كلها تمثل المحيط.

جميع التفاعلات الكيميائية يرافقها تغير في الطاقة الحرارية (اكتساب أو انبعاث للطاقة الحرارية).

- إذا كانت الطاقة الكامنة لنواتج التفاعل $(\mathrm{P.E.})_{\mathrm{final}}$ أدنى من الطاقة الكامنة للمتفاعلات $(\mathrm{P.E.})_{\mathrm{initial}}$ فإن ذلك يعني انخفاض في الطاقة الكامنة للنظام. لكن الطاقة (الكلية) لا تفنى والانخفاض في الطاقة الكامنة بالضرورة يقابله ارتفاع في الطاقة الحركية حيث يرتفع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات و يلاحظ ذلك في صورة إرتفاع في درجة الحرارة في وسط التفاعل. هذا التغير يسمى تفاعل طارد للحرارة. ويكون الفرق في الطاقة (ΔE) بقيمة سالبة.
- إذا كانت الطاقة الكامنة للنواتج أعلى من طاقة المتفاعلات فإن العملية العكسية تكون قد حدثت. أي أن الطاقة الحركية في النظام تنخفض ويكون التفاعل ماص للحرارة ويكون الفرق في الطاقة (ΔE) بقيمة موجبة.

حرارة التفاعل عند حجم ثابت تساوي الطاقة الداخلية (E) وهي مجموع الطاقة الحركية و الطاقة الكامنة في جميع دقائق النظام ، بينما تمثل حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت ما يعرف بالمحتوى الحراري أو الإنثالبي (H) . والأخير يساوي مجموع الطاقة الداخلية للنظام + حاصل ضرب الحجم والضغط الواقع عليه من المحيط . المحتوى الحراري قيمة لا يمكن تحديدها لأن الطاقة الكلية في نظام تساوي مجموع الطاقة الكامنة والطاقة الحركية التي يتعذر حسابها حيث لا يمكن تحديد مدى سرعة الجزيئات في أي نظام أو تحديد طبيعة التجاذب والتنافر بينها.

الحرارة أكثر صور الطاقة المشاهدة وهي عبارة عن الطاقة الحركية للذرات والجزيئات.

هكذا فإن كمية الحرارة التي يمكن قياسها عملياً تمثل قيمة التغير في المحتوى الحراري (ΔH).

$$\Delta H = H_{\text{نواتج}} - H_{\text{متفاعلات}}$$

- الحرارة عند حجم ثابت (q_v) تساوي الطاقة الداخلية (ΔE):

$$q_v = \Delta E$$

- الحرارة عند ضغط ثابت (q_p) تساوي المحتوى الحراري (الانثالبي ΔH):

$$q_p = \Delta H$$

التغير في المحتوى الحراري (ΔH) يساوي التغير في الطاقة الداخلية (ΔE) + حاصل ضرب الضغط (P) والتغير في الحجم (ΔV).

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

- التغيرات التي تشمل مواد صلبة أو سائلة لا تتأثر بتغير الضغط ويمكن اهمال القيمة ΔV ، فيكون:

$$\Delta V = 0$$

وتصبح:

$$\Delta H = \Delta E$$

بالنسبة لنظام غازي لا يمكن إهمال قيمة التغير في الحجم:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta H = \Delta E + PV_2 - PV_1$$

PV_2 تتعلق بالنواتج و PV_1 بالمتفاعلات ومن قوانين الغازات (الفصل الثامن):

$$Pv = nRT$$

(حيث n = عددمولات الغاز)

$$\Delta H = \Delta E + n_2RT - n_1RT$$

$$\Delta H = \Delta E\,(n_2 - n_1)RT$$

حيث: n_2 ≡ عدد مولات النواتج ، n_1 ≡ عدد مولات المتفاعلات

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

Δn ≡ التغير في عدد مولات النواتج والمتفاعلات

- في التفاعلات التي لا يتغير فيها عدد مولات الغاز، أي اذا كان عدد مولات النواتج يساوي عدد مولات المتفاعلات يكون:

$$\Delta n = 0$$

و مرة أخرى يكون:

$$\Delta H = \Delta E$$

الخلاصة أن التغير في المحتوى الحراري (ΔH) يكون عادة مساوياً لكمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة تحت ضغط ثابت(q_p). فقيمة ΔH تتأثر (بدرجة ما) بالضغط الواقع على النظام، وعند مقارنة قيم ΔH لعدد من المتفاعلات يتعين أن يتم القياس تحت ضغط معلوم. والقيمة المتفق عليها هي واحد ضغط جوي (متوسط الضغط الجوي عند مستوى سطح البحر).

- لا يمكن تحديد القيمة المطلقة للمحتوى الحراري ، حيث أنه من غير الممكن تحديد سرعة أي كائن بصورة مطلقة. فالأجسام على الأرض قد تبدو ساكنة لكن دقائقها غير ساكنة، و هي موجودة على سطح كوكب غير ساكن فهو يدور حول نفسه ويدور حول الشمس، وهذه بدورها تسير في الفضاء خلال المجرة...

قائمة 3-1 | مقارنة بين التغير الماص والتغير الطارد للحرارة

تغير ماص للحرارة	تغير طارد للحرارة
النظام يكتسب طاقة	النظام يفقد طاقة
المحيط يفقد طاقة	المحيط يكتسب طاقة
درجة حرارة المحيط تنخفض	درجة حرارة المحيط ترتفع
الطاقة الكامنة ترتفع	الطاقة الكامنة تنخفض
$\Delta H = > 0$	$\Delta H = < 0$

3-3 قياس الطاقة في التفاعلات الكيميائية

يمكن أن تكون للأجسام فقط طاقة حركية أو طاقة كامنة، لكن الطاقة تنتقل من جسم إلى آخر في شكل حرارة أو كهرباء أو ضوء. كل أشكال الطاقة يمكن تحويلها بالكامل إلى حرارة. لذلك تقاس الطاقة عادة في شكل حرارة (إذ أن الحرارة مثل المادة يمكن حسابها كميّاً).
الوحدة العالمية (SI) للطاقة هي الجول (J)، و تتكون من ثلاث وحدات أساسية، وهي مشتقة من تعريف الطاقة الحركية ($K.E. = \frac{1}{2}mv^2$)

$$1J = 1kg\ m^2 / s^2$$

يعني ذلك أن 1.0 جول يساوي كمية الطاقة في جسم كتلته 2.0 كغم وسرعته 1.0 متر في الثانية.

تقاس الحرارة والشغل بوحدة الجول. ومن الوحدات التقليدية للطاقة السُعر الحراري (cal) والإرج (erg). السُعر هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1.0 جرام من الماء من 14.5 ºC إلى 15.5ºC، والإرج وحدة صغيرة للطاقة تساوي 10^{-7}جول.

$$1\ cal = 4.184\ J$$
$$1\ Cal = 4.184\ kJ$$
$$1\ Erg = 1.0\times10^{-7}\ J$$

1 سعر حراري ≡ 1 cal

1000 سعر حراري ≡ 1 Cal

دالات الحالة

تعبير دالة الحالة وصف يتعلق بخاصية تعتمد قيمتها فقط على الحالة الراهنة للنظام ولا تتعلق بتاريخ النظام. على سبيل المثال جسم على قمة تل يمتلك طاقة وضع (طاقة كامنة) لا تتاثر بالطريق أو الكيفية التي وصل بها الجسم إلى تلك النقطة (حيث أن الطاقة الكامنة تعتمد فقط على إرتفاع الجسم عن سطح الأرض). من ناحية أخرى كمية الشغل الميكانيكي المبذول للوصول إلى قمة التل يمكن أن تختلف بإختلاف الكيفية والمسار الذي يسلكه الجسم.

الطاقة الداخلية (مجموع الطاقة الكامنة + الطاقة الحركية) دالة حالة. كذلك الحجم والمحتوى الحراري (الإنثالبي) والضغط جميعها دالات حالة.

درجة الحرارة أيضاً دالة حالة. على سبيل المثال إذا كانت درجة حرارة عينة من مادة تساوي 25°C فإن هذه القيمة لا تعتمد ولا تتأثر بأي قيمة سابقة لدرجة الحرارة ولا بالكيفية أو الظروف التي حدث بها التغير. إنها فقط القيمة الراهنة لدرجة الحرارة.

- المحتوى الحراري دالة حالة والفرق الصافي في المحتوى الحراري لا يتغير (إذا لم يكن الأمر كذلك فيمكن توفير الطاقة وهو أمر ينافي قانون بقاء الطاقة).
- لا تمثل حرارة النظام أو الشغل الميكانيكي دالة حالة، إذ أن قيمة الشغل المبذول تعتمد على مسار التغيير .

السعة الحرارية والحرارة النوعية

إذا تعرض قضيب من فلز مثل النحاس وعينة من الماء لنفس الحرارة ولفترة زمنية متساوية، سيلاحظ أن درجة حرارة الفلز إرتفعت أعلى من درجة حرارة الماء. ذلك يعني أن التأثير الحادث نتيجة لكمية معينة من الطاقة الحرارية يختلف من مادة إلى أخرى.

هذه الخاصية الطبيعية التي تنسب التغير في درجة حرارة إلى كمية الحرارة تسمى الحرارة النوعية أو السعة الحرارية النوعية.

الحرارة النوعية (s) خاصية مكثفة (راجع الخواص الشمولية والمكثفة في الفصل الثاني) وتمثل السعة الحرارية لوحدة كتلة المادة، وتساوي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من المادة بمقدار درجة واحدة سلزيوس (قائمة 3-2).

تُعيَّن الحرارة النوعية بوحدة جول جم$^{-1}$ كلفن$^{-1}$ ($Jg^{-1}K^{-1}$) ويمكن حسابها بالعلاقة الرياضية التالية:

$$\text{الحرارة النوعية (s)} = \frac{\text{كمية الحرارة (جول)}}{\text{الكتلة بالجم} \times \Delta t°C}$$

حيث $\Delta t°C$ هي التغير في درجة الحرارة (بوحدة سلزيوس).

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

السعة الحرارية (C)

السعة الحرارية خاصية شمولية، وتساوي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم بمقدار درجة واحدة سلزيوس (كلفن) ووحدتها العالمية جول\كلفن (J/K).

$$\text{السعة الحرارية (C)} = \frac{q}{\Delta t}$$

حيث q كمية الحرارة بالجول و Δt التغير في درجة الحرارة (الفرق بين الحرارة النهائية و الإبتدائية).

يمكن حساب السعة الحرارية لجسم بالعلاقة التالية:

السعة الحرارية (C) = كتلة المادة (m) جم × الحرارة النوعية (s) جول جم$^{-1}$ كلفن$^{-1}$

ويمكن حساب كمية الحرارة(q) بعد تعيين التغير في درجة حرارة كتلة محددة من مادة باستخدام العلاقة التالية:

كمية الحرارة (q) = الحرارة النوعية (s) × الكتلة (m) بالجم × التغير في درجة الحرارة Δt

$$q = s.m.\Delta t$$

أو

كمية الحرارة(q) = السعة الحرارية (C) × التغير في درجة الحرارة (Δt)

$$(q = C.\Delta t)$$

إذا كانت درجة الحرارة الإبتدائية (t_1) تساوي 20 سلزيوس والنهائية (t_2) تساوي 30 درجة، تكون Δt بقيمة +10 درجات.

$$t_2 - t_1 = 30 - 20 = +10°C$$

و إذا كانت t_1 تساوي 30 درجة سلزيوس و t_2 تساوي 20 درجة، تكون Δt بقيمة -10 درجات .

$$t_2 - t_1 = 20 - 30 = -10°C$$

هذا هو المدخل للتعرف على التفاعلات الطاردة والتفاعلات الماصة للحرارة عن طريق قياس حرارة التفاعل بواسطة 'المسعر' كما ستدرس لاحقاً في هذا الفصل.

السعة الحرارية المولية (الجزيئية)

السعة الحرارية المولية (ورمزها C_{mol}) هي السعة الحرارية منسوبة لوحدة كمية المادة (المول). وتساوي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1.0 مول من مادة بمقدار 1.0 درجة سلزيوس، وتُعيّن بوحدة جول مول$^{-1}$ كلفن$^{-1}$.

السعة الحرارية المولية (C_{mol}) = الحرارة النوعية جول . جم$^{-1}$. كلفن$^{-1}$ × الكتلة المولية جم . مول$^{-1}$

بالاطلاع على القائمة (2-3) تلاحظ القيمة العالية للحرارة النوعية للماء. ويتضح أن رفع درجة حرارة واحد جرام من الماء بمقدار 1.0 درجة سلزيوس يتطلب كمية من الحرارة بمقدار 4.184 جول. هذه الحقيقة مهمة في تلطيف جسم الانسان في المناطق الحارة وفي التأثيرات المناخية وكذلك في الكثير من الاستخدامات مثل تبريد المحركات وغيرها.

تُستخدم قيم الحرارة النوعية للتمييز بين المواد من حيث تأثُرها بالحرارة. هكذا تكون قيمة منخفضة للحرارة النوعية دلالة على مادة تكتسب كمية قليلة من الحرارة فترتفع درجة حرارتها بشكل ملحوظ، بينما تدل قيمة عالية للحرارة النوعية على مادة تكتسب كمية كبيرة نسبياً من الحرارة دون أن ترتفع درجة حرارتها بشكل ملحوظ. بتعبير آخر، كلما ترتفع قيمة السعة الحرارية لجسم كلما تزداد الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارته. على سبيل المثال رفع درجة حرارة واحد جرام من الماء بمقدار درجة واحدة سلزيوس يتطلب كمية حرارة قدرها 4.18 جول بينما يتطلب جرام من الألومنيوم أقل من واحد جول. ويتطلب جرام من الذهب أو الفضة أقل من 0.3 جول من الحرارة.

حساب تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

تقاس تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية في شكل الحرارة، ويستخدم في ذلك جهاز المسعر البسيط (مسعر كوب القهوة) أو المسعر المصمت (الإنفجاري).

تُقاس كمية الحرارة في المسعر البسيط (مسعر كوب القهوة شكل 3-1- أ) تحت ضغط ثابت و تُقاس في المسعر المصمت (شكل 3-1- ب) تحت حجم ثابت.

لتعيين حرارة التفاعل تقاس درجة حرارة المواد المتفاعلة قبل بدء التفاعل ثم بعد إنتهاء التفاعل ويحدد التغير في درجة الحرارة (Δt) ومن ثم تُجري الحسابات.

مثال 3-1

1. احسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 250 جم من عينة ماء من 20 إلى 85 درجة سلزيوس
2. احسب السعة الحرارية بوحدة kJ/ºC لكتلة من النحاس زنتها 2.00kg
3. احسب كمية الحرارة (بوحدة جول) اللازمة لرفع درجة حرارة قضيب من الفضة كتلته 10.0جم من 60ºC إلى 100ºC.

(طالع قيم الحرارة النوعية في القائمة 3-2)

الإجابة

1. كمية الحرارة(q) = الحرارة النوعية (s) × الكتلة (m) بالجم × التغير في درجة الحرارة Δt

$$\Delta t = 85^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C} = 65^{\circ}\text{C}$$

$$q = 250\text{g} \times \frac{4.18\text{J}}{\text{g.}^{\circ}\text{C}} \times 65^{\circ}\text{C}$$

$$= 67925\text{J}$$

∴ كمية الحرارة = 68 كيلوجول

2. السعة الحرارية (C) = الكتلة(جم) × الحرارة النوعية

$$0.385 J\cancel{g}^{-1}{}^{\circ}\text{C}^{-1} \times 2000\cancel{g} =$$

$$= 0.774 \text{ كيلوجول}\backslash{}^{\circ}\text{C}$$

3. كمية الحرارة (q) = الحرارة النوعية (s) × الكتلة (m) × التغير في درجة الحرارة (Δt)

$$0.233 J\cancel{g}^{-1}{}^{\circ}\cancel{\text{C}}^{-1} = 40^{\circ}\cancel{\text{C}} \times 10.0\cancel{g} \times = 93.2 \text{جول}$$

قائمة 2-3 | قيم الحرارة النوعية لبعض العناصر والمركبات والمواد

المادة		الحرارة النوعية (جول جم$^{-1}$ كلفن$^{-1}$)	المادة		الحرارة النوعية (جول جم$^{-1}$ كلفن$^{-1}$)
عناصر			مركبات		
الهيدروجين	H_2	14.304	الماء (سائل)	$H_2O_{(l)}$	4.181
الألومنيوم	Al	0.897	الماء (ثلج)	$H_2O_{(s)}$	2.03
الكربون (الجرافيت)	C	0.710	كلوريد الصوديوم	NaCl	0.774
الكربون (الماس)	C	0.509	الكحول الإيثيلي	CH_3CH_2OH	2.46
الحديد	Fe	0.450	جليكول الإيثلين	$(CH_2OH)_2$	2.42
الكروم	Cr	0.449	مواد صلبة		
النحاس	Cu	0.385	الخشب		1.76
الفضة	Ag	0.233	الزجاج		0.84
الذهب	Au	0.131	الجرانيت		0.79
الزئبق	Hg	0.140	الكوارتز		0.83
الرصاص	Pb	0.129	المايكا		0.88
الرادون	Rn	0.09			

يتميز عنصر الهيدروجين (H_2) بأعلى قيمة للحرارة النوعية (14.304) وعنصر الرادون (Rn) بأدناها (0.09).

حساب كمية الحرارة الناتجة من تفاعل الهيدروجين والأكسجين

في تجربة وُضع 0.100 جم من الهيدروجين (H_2) مع 0.800 جم أكسجين(O_2) داخل مسعر مصمت سعته الحجمية 1.00L وسعته الحرارية 9.08×10^4 J/°C. درجة الحرارة الإبتدائية في المسعر (قبل بدء التفاعل) كانت 25.000 °C ، بلغت بعد انتهاء التفاعل 25.155 °C.

$t_1 = 25.000^oC$ $t_2 = 25.155^oC$

لإجراء الحسابات افترض الآتي:

كمية الحرارة المفقودة من التفاعل = كمية الحرارة المكتسبة بواسطة النظام

كمية الحرارة = السعة الحرارية × التغيير في درجة الحرارة

حساب كمية الحرارة المكتسبة بواسطة النظام:

$$9.08 \times 10^4 \text{ جول}\backslash{}^\circ\text{C} \times 0.155^\circ\text{C} = 1.407 \times 10^4 \text{ جول} = 14.1 \text{ كيلوجول}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$$

حسب المعادلة أعلاه:

$$\text{عدد مولات الماء} = \text{عدد مولات } H_2 = \frac{0.10 \text{ جم}}{2.016 \text{ جم مول}^{-1}} = 0.0496 \text{ مول}$$

$$\text{كمية الحرارة المكتسبة بوحدة كيلوجول\ مول} = \frac{14.1 \text{ كيلوجول}}{0.0496 \text{ مول}}$$

$$= 284 \text{ كيلوجول\مول}$$



(ب) (أ)

شكل 3-1 (أ) المسعر البسيط (ب) المسعر الإنفجاري

.

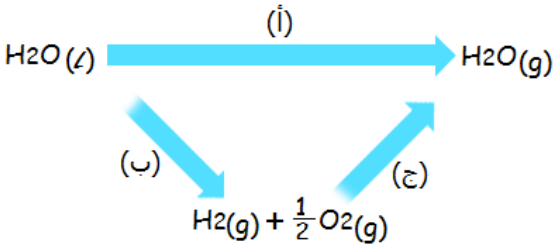
تمرين 3-1

18.5 جرام من فلز إكتسبت 1170 جول من الحرارة فارتفعت درجة الحرارة من 25 إلى 92.5 درجة سلزيوس. احسب الحرارة النوعية (s) للفلز.

4-3 قانون هيس

تتمثل أهم تطبيقات خاصية دالة الحالة المتعلقة بالمحتوى الحراري (H) في إمكانية تعيين التغير في المحتوى الحراري (ΔH) لأي تفاعل متى ما توفرت المعادلة الكيميائية الخاصة به.

الأساس لهذا التطبيق هو قانون هيس الذي ينص على أن: الحرارة الكلية لتفاعل كيميائي تُمثل قيمة ثابتة (دالة حالة) سواءاً حدث التفاعل في خطوة واحدة أو خلال عدد من الخطوات، ويكون التغير الكلي في حرارة التفاعل مساوياً لحاصل جمع التغير في المحتوى الحراري لجميع الخطوات.



شكل 3-2 تمثيل قانون هيس

إذا تحول 1.0 مول من الماء السائل ($H_2O_{(l)}$) إلى 1.0 مول من بخار الماء ($H_2O_{(g)}$) عند درجة حرارة 100°C و 1.0 ضغط جوي (1.0 atm)، فإن الماء يكتسب 41.0 كيلوجول من الحرارة. وتمثل هذه القيمة التغير في المحتوى الحراري للنظام:

$$\Delta H = +\ 41.0\ kJ$$

هذا التحول يمكن تمثيله بالمعادلة (أ)

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = +41.0kJ \qquad (أ)$$

تتضح في المعادلة حالة المواد (المتفاعلة والمُنتجة) و كمية الحرارة المرافقة للتفاعل. هذه المعادلة توضح أن تحول 1.0 مول من الماء إلى 1.0 مول من بخار الماء يكون دائماً مصحوباً بهذا القدر من الحرارة، بصرف النظر عن سلوك المتفاعلات لإكتمال التفاعل.

على سبيل المثال وكما يتضح من المعادلات التالية يمكن الحصول على بخار الماء عن طريق:

(1) تحليل الماء إلى أكسجين وهيدروجين

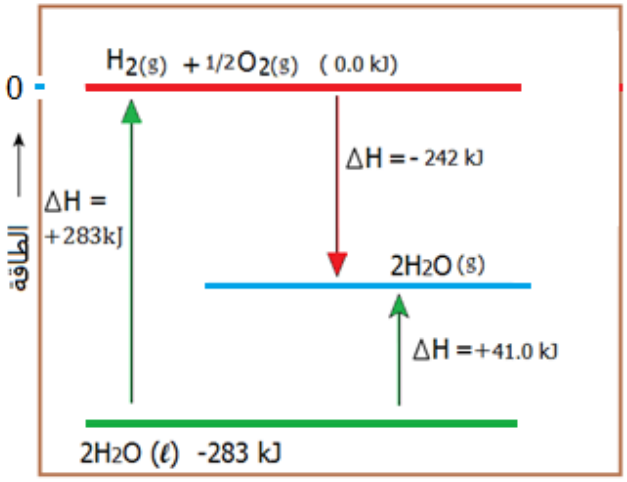
(2) تكوين بخار الماء بحرق الهيدروجين في الأكسجين

الآن يمكنك إثبات قانون هيس بمقارنة المعادلة (أ) مع المعادلة (د).

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = +283kJ \qquad (ب)$$

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = -242kJ \qquad (ج)$$

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = +41.0kJ \qquad (د)$$



شكل 3-3 مخطط المحتوى الحراري لتكوين الماء

يُلاحظ في مخطط المحتوى الحراري (شكل 3-3) أن المحتوى الحراري للعناصر الحرة (أكسجين و هيدروجين) يأخذ القيمة صفر. هذا الإختيار كان بالاتفاق فقط، لأن القيمة الحقيقية غير معلومة (عند تحضير عنصر نقي من نفسه فأن تغير الطاقة (H) بالضرورة يساوي صفر).

من أهم استخدامات قانون هيس معرفة تغيرات الحرارة في تفاعلات يتعذر اجراؤها عملياً مثل التغيرات البطيئة جداً أو تلك التي تتطلب ظروف قاسية أو التي تشكل جزءاً من تفاعلات حيوية معقدة.

يتيح قانون هيس حساب التغير في المحتوى الحراري لأي تفاعل متى ما توفرت المعادلة المتعلقة بالتغير دون الحاجة لإجراء التفاعل.المعادلات الحرارية يمكن أن تجمع أو يعكس اتجاهها حسب الحاجة للحصول على المحتوى الحراري لأي تفاعل كيميائي .

حساب التغير في المحتوى الحرارى (ΔH) في نظام (ألماس – جرافيت)

يتحول الماس إلى جرافيت (الشكل الأكثر استقراراً). لكن يتعذر تعيين حرارة التفاعل (التغير في المحتوى الحراري) حيث يتحول الماس الى جرافيت خلال ملايين السنين في الظروف العادية. قانون هيس يتيح قياس التغير في المحتوى الحراري وذلك باتباع طرق غير مباشرة لكنها ممكنة.

من الممكن، مثلاً، قياس التغير في المحتوى الحراري للتفاعلين 1 و 2:

$$1- \quad C_{(\text{الماس})} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -395.4kJ$$

$$2- \quad C_{(\text{جرافيت})} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.5kJ$$

الآن أعكس المعادلة 2

$$3- \quad CO_{2(g)} \rightarrow C_{(\text{جرافيت})} + O_{2(g)} \qquad \Delta H = +393.5kJ$$

أجمع 1 + 3

$$1- \quad C_{(\text{الماس})} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -395.4kJ$$

$$3- \quad CO_{2(g)} \rightarrow C_{(\text{جرافيت})} + O_{2(g)} \qquad \Delta H = +393.5kJ$$

$$C_{(\text{الماس})} \rightarrow C_{(\text{جرافيت})} \qquad \Delta H = -1.9kJ$$

الخلاصة: 1.0 مول من الماس يفقد 1.9 كيلوجول من الحرارة ويتحول إلى 1.0 مول جرافيت.

حرارة التكوين

تمثل حرارة التكوين (أو المحتوى الحراري للتكوين) حرارة التفاعل المتعلق بتكوين واحد مول من مركب من عناصره، ويرمز لها بالرمز (ΔH_f) ووحدتها كيلوجول\مول (kJ/mol).

- المعادلة الحرارية (8) حرارة تكوين الماء السائل ($H_2O_{(l)}$)
- المعادلة الحرارية (9) توضح حرارة تكوين بخار الماء ($H_2O_{(g)}$)

$$8- \quad H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_f = -283kJ/mol$$

$$9- \quad H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_f = -242kJ/mol$$

يمكن استخدام المعادلات (8) و (9) لإيجاد حرارة تبخر الماء وذلك بعكس المعادلة (8) ثم جمع المعادلتين (10) و (11) و الحصول على التفاعل الكلي (12).

$$10- \quad H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = \Delta H_f = -242kJ/mol$$

$$11- \quad H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = \Delta H_f = +283kJ/mol$$

$$12- \quad H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$$

الخلاصة: حرارة التفاعل للتغير الكلي ($\Delta H_{reaction}$) تساوي:

حرارة تكوين النواتج ($\Delta H_{f(prod.}$) − حرارة تكوين المتفاعلات ($\Delta H_{f(react..}$)

$$\Delta H_{reaction} = \sum \Delta H_{f(prod.} - \sum \Delta H_{f(react..}$$

$$\Delta H_{reaction} = -242\ kJ - (-283kJ) = +41kJ$$

حرارة تبخر الماء =41+ كيلوجول\مول

5-3 الحالات القياسية

تعتمد قيمة ΔH_f على ظروف التفاعل التي تشمل درجة الحرارة والضغط والحالة الطبيعية (غاز , صلب , متبلر ..الخ) للمواد المتفاعلة والمنتجة. و في الظروف القياسية (1.0 ضغط جوي و 25°C) يرمز لحرارة التكوين بالرمز (ΔH_f°).
وفي الظروف القياسية وبالنسبة لأي عنصر في حالته الطبيعية النقية حرارة التكوين تساوي صفر.

تستخدم بيكربونات الصوديوم أو كربونات الصوديوم الهيدروجينية ($NaHCO_3$) كمادة مكافحة للحريق الناتج عن الزيوت والشحوم، حيث تعمل نواتج التحلل في إخماد اللهب.

$$2NaHCO_{3(s)} \rightarrow Na_2CO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

يمكن حساب حرارة التفاعل ($\Delta H^\circ_{react.}$) بوحدة كيلوجول من حرارة التكوين القياسية للنواتج والمتفاعلات.
حرارة التفاعل تُعيَّن بطرح حاصل جمع حرارة التكوين القياسية للمتفاعلات من حاصل جمع حرارة التكوين القياسية للنواتج:

$$\Delta H^o = \sum \Delta H^\circ_{fprod.} - \sum \Delta H^\circ_{freact.}$$

من قيم حرارة التكوين القياسية (القائمة 3-3) يمكن حساب:

1. مجموع حرارة التكوين القياسية للنواتج ($\sum \Delta H^\circ_{fprod.}$)

$$\sum \Delta H^\circ_{fprod.} = (-1131kJ) + (-242kJ) + (-394kJ) = -1767kJ$$

2. مجموع حرارة التكوين القياسية للمتفاعلات ($\sum \Delta H^\circ_{freact.}$) بإعتبار أن عدد مولات بيكربونات الصوديوم في معادلة التفاعل يساوي 2 مول)

$$\sum \Delta H^\circ_{fReact.} = (2 \times -947.7kJ) = -1895kJ$$

$$\Delta H^o = (-1767\ kJ) - (-1895\ kJ) = +128\ kJ$$

حرارة التفاعل (ΔH^o) = 128+ كيلوجول

6-3 الطاقة وتغيُر الحالة

صهر مادة صلبة عبارة عن تغير طبيعي ماص للحرارة و العملية العكسية (التجمد) تمثل تغير طارد للحرارة. كمية الطاقة الحرارية المتحررة عندما تتجمد كمية معينة من سائل تساوي الطاقة اللازمة لانصهار نفس الكمية من المادة عند درجة حرارة الانصهار وقيمة هذه الطاقة تسمى الطاقة الكامنة للانصهار.
من ناحية أخرى توجد كمية محددة من الطاقة يجب أن تتوفر حتى تتحول مادة سائلة الى بخار في نفس درجة الحرارة وهي نفس الكمية من الحرارة التي تتحرر عندما تتكاثف نفس الكتلة من المادة وقيمة هذه الطاقة تسمى الطاقة الكامنة للتبخر .
قطعة ثلج -على سبيل المثال- عند نقطة التجمد (0°C) تظل في الحالة الصلبة حتى تكتسب طاقة من خارج النظام كافية لتحويل الماء الصلب إلى الحالة السائلة عند نفس درجة الحرارة. أيضاً كمية من الماء عند درجة حرارة الغليان (100°C) تظل في حالة السيولة حتى تكتسب طاقة من خارج النظام كافية لتحويل الماء السائل الى بخار عند نفس درجة الحرارة. التبخر عملية ماصة للحرارة والعملية العكسية (التكاثف) عملية طاردة للحرارة . وكما في حالة الانصهار فإن نفس كمية الحرارة تُمنح أو تُكتسب مع تغير الحالة في نفس الكمية من المادة.
يمكن حساب الطاقة الكامنة للانصهار والتبخر بوحدة جول\مول أو كيلوجول\مول، كما يمكن حسابها بوحدة جول\جم أو كيلوجول \كغم.

الحرارة المولية للانصهار والتبخر

لأن التغير في حالة المادة يحدث عند ضغط ودرجة حرارة ثابتة، فأن التغير في الطاقة الكامنة المتعلق بالانصهار والتبخر يُعبَّر عنه عادة كتغير في المحتوى الحراري (ΔH^o) بالنسبة لواحد مول من المادة و يُعيَّن عند درجة حرارة التغير تحت 1.0 ضغط جوي.

- الحرارة المولية للانصهار أو حرارة الانصهار (ΔH^o_{fus}) هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل واحد مول من مادة نقية من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة (و تساوي كمية الحرارة المنطلقة عندما تتجمد نفس الكمية من المادة).

- الحرارة المولية للتبخر أو حرارة التبخر (ΔH^o_{vap}) هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل واحد مول من مادة نقية من حالة السيولة إلى الحالة الغازية (و تساوي كمية الحرارة المنطلقة عندما تتكاثف نفس الكمية من المادة).

- يكون التغير في المحتوى الحراري للانصهار والتبخر دائماً قيمة موجبة (المادة تكتسب حرارة) بينما التغير في المحتوى الحراري للتكاثف أو التجمد قيمة سالبة (المادة تفقد حرارة).

- يُعيَّن التغير في المحتوى الحراري بوحدة جول\مول أو كيلوجول\مول

قائمة 3-3 | قيم حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) لبعض العناصر والمركبات

المادة		ΔH_f° حرارة التكوين (كيلوجول\مول)
الكربون (جرافيت)	C	0
أول أكسيد الكربون	$CO_{(g)}$	-110.5
ثاني أكسيد الكربون	$CO_{2(g)}$	-393.5
الصوديوم	$Na_{(s)}$	0
الصوديوم	$Na_{(g)}$	107.8
كلوريد الصوديوم	$NaCl_{(s)}$	- 411.1
كربونات الصوديوم	$Na_2CO_{3(s)}$	-1131
بيكربونات الصوديوم	$NaHCO_{3(s)}$	- 947.7
النيتروجين	$N_{2(g)}$	0
النشادر	$NH_{3(g)}$	- 45.9
أكسيد النتريك	$NO_{(g)}$	90.3
الأكسجين	$O_{2(g)}$	0
الماء	$H_2O_{(l)}$	-242
الكالسيوم	$Ca_{(s)}$	0
أكسيد الكالسيوم	$CaO_{(s)}$	-635.1
كربونات الكالسيوم	$CaCO_{3(s)}$	-1206.9
الكبريت المعيني	S_8	0
الكبريت احادي الميل	S_8	0.3
ثاني أكسيد الكبريت	SO_2	-296.8

تمرين 3-1

الحرارة المولية لتبخر الماء عند 25 ºC تساوي 43.9l كيلوجول\مول . كم كيلوجول من الحرارة تلزم لتبخير 125 سم^3 من الماء؟ (كثافة الماء 1.0جم\ سم^3)

لماذا يسبب بخار الماء حروق أشد من حروق بكمية مساوية من الماء عند نفس درجة الحرارة؟
لمعرفة السبب قارن بين:

أ. كمية الحرارة بالجول التي تفقدها 3.00 جرام من الماء عندما تنخفض درجة الحرارة من 100ºC إلى 60ºC

ب. كمية الحرارة بالجول التي تفقدها 3.00 جرام من بخار الماء عند 100ºC لتتكاثف ثم تبرد وتصل إلى 60ºC.

مختصر الفصل

- الكيمياء الحرارية هي الدراسة الكميّة للمحتوى الحراري، وهو الطاقة الحرارية المتعلقة بالتحولات التي تطرأ على المادة عند حدوث التفاعلات الكيميائية أو التغيرات الطبيعية.
- المحتوى الحراري هو مجموع الطاقة في جسم عند ضغط ثابت.
- لا يمكن تحديد قيمة المحتوى الحراري لكن يمكن قياس التغير في المحتوى الحراري.
- التغير في المحتوى الحراري يساوي الحرارة المفقودة أو المكتسبة خلال تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت.
- تعني القيمة السالبة ($\Delta H < 0$) تغير طارد للحرارة بينما القيمة الموجبة ($\Delta H > 0$) تمثل تغير ماص للحرارة.
- الطاقة الداخلية (E) هي مجموع الطاقة الحركية و الطاقة الكامنة في جميع دقائق النظام.
- عادة تكون قيمة المحتوى الحراري (ΔH) مساوية أو قريبة جداً من قيمة الطاقة الداخلية (ΔE).
- تمثل درجة الحرارة مقياس لمتوسط الطاقة الحركية، والإرتفاع في درجة الحرارة يعني أرتفاع الطاقة الحركية و اتساع المسافات بين جسيمات المادة.

تمارين الفصل

1-3 بيّن دالات الحالة في الخواص التالية:

(أ) درجة الحرارة (ب) الحجم (ج) التغير في الطاقة الداخلية

(د) الشغل الميكانيكي (هـ) حرارة النظام

2-3 بالرجوع للقائمة 2-3 احسب السعة الحرارية بوحدة $J/°C$ لكتلة من الماس زنتها 200.0 جم.

3-3 بالرجوع للقائمة 2-3 احسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1.0 كغم من الحديد من $60°C$ إلى $200°C$.

4-3 احسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 200 جم من (أ) هيدروجين (ب) جرافيت (ج) رصاص من 20 درجة سلزيوس إلى 85 درجة سلزيوس (ارجع للقائمة 2-3 لقيم الحرارة النوعية).

5-3 بعد فقد 40.0 جول من الحرارة إنخفضت درجة حرارة عينة من الزئبق بمقدار $28.6\ °C$. إذا كانت الحرارة النوعية للفلز تساوي 0.140 جول\جم.كلفن. كم تكون كتلة العينة؟

6-3 قطعة من سبيكة الصفر (نحاس + خارصين) زنتها 0.59 كغم في درجة حرارة $98.0^{o}C$. بعد تبريدها بفقد 104 جول من الطاقة الحرارية إنخفضت درجة الحرارة لتصل إلى $6.8^{°}C$ ، احسب الحرارة النوعية للسبيكة.

7-3 قارن بين كمية الحرارة المنطلقة عند تبريد 3.00g من الماء من $100°C$ إلى $60°C$، وكمية الحرارة المنطلقة عندما تتكاثف 3.00 جم من الماء عند $100°C$ وتبرد إلى $60°C$.

8-3 كم كيلو جول تلزم لتحويل 250جم من الثلج في درجة حرارة $-15°C$ إلى بخار في درجة حرارة $100°C$؟

(أ) احسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الثلج من $-15°C$ إلى $0°C$.
(الحرارة النوعية للثلج = 2.03 جول\جم.كلفن)

(ب) احسب كمية الحرارة اللازمة لتحويل $250°C$ جرام من الثلج في $0°C$ الى ماء سائل في $0°C$
(الحرارة المولية لانصهار الماء = 6.02 كيلوجول\مول).

(ج) احسب كمية الحرارة اللازمة لتحويل $250°C$ جرام من الماء السائل عند $0°C$ إلى ماء سائل عند $100°C$ (الحرارة النوعية للماء = 4.18 جول\جم.كلفن).

9-3 المعادلة الحرارية (1) تمثل احتراق الإيثاين (الاستلين).

$$(1)\quad 2C_2H_{2(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_1 = -2602kJ$$

والمعادلة (2) تمثل إحتراق الايثان.

$$(2)\quad 2C_2H_{6(g)} + 7O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_2 = -3123kJ$$

والمعادلة (3) تمثل إحتراق الهيدروجين.

$$(3)\quad H_{2(g)} + ½O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_3 = -286kJ$$

إذا كانت النتائج أعلاه في نفس الظروف من الحرارة والضغط (25°C, 1.0 atm) استخدم المعلومات الواردة فيها لإيجاد حرارة التفاعل التالي (ΔH_4) :

$$(4)\quad 2C_2H_{2(g)} + 2H_{2\ (g)} \rightarrow\ C_2H_{6(g)} \qquad \Delta H_4 = \ ?$$

10-3 بعد اكتساب 200 جول من الحرارة إرتفعت درجة حرارة 20.0 جرام من فلز من 35.0 الى 106.4 درجة سلزيوس. بالرجوع إلى القائمة عين طبيعة الفلز.

11-3 بعد إضافة عدد من مكعبات الثلج عند 0°C إلى كأس يحتوي على 85 جم من الماء في درجة حرارة 18.2°C ، إنخفضت درجة الحرارة إلى 11.2°C. إذا كانت كتلة الكأس بعد إكتمال التجربة تساوي 91.6 جم وإذا كانت الحرارة النوعية للماء تساوي 4.14 جول\جم.كلفن احسب حرارة إنصهار الثلج.

12-3 إرتفعت درجة الحرارة داخل مسعر من 25.00°C إلى 25.95°C بعد اكتساب 2400 جول من الطاقة بواسطة سخان كهربائي مغمور في المسعر. احسب السعة الحرارية للمسعر بوحدة جول\درجة سلزيوس.

13-3 عرف وحدة الجول بدلالة الطاقة الحركية.

14-3 عرف (أ) دالة الحالة. (ب) التغير الأدياباتيكي.

15-3 عرف ما يلى:

(أ) الحرارة المولية للانصهار. (ب) الحرارة المولية للتبخر. (ج) الحرارة المولية للتسامي.

16-3 احسب التغير في درجة حرارة 250.0 جرام من الماء إذا اكتسبت 50.0 جول من الطاقة.

17-3 وضعت 50.0 مل من محلول من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزه 0.5 مول\دسم3 داخل مسعر بسيط عند درجة حرارة 27.00 °C . أضيفت 25.0 مل من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.5 مول\دسم3. بعد التحريك بلغت درجة الحرارة 28.50°C H_2. احسب حرارة التفاعل (بوحدة كجول\مول)

(أفترض أن الحجم النهائي يساوي مجموع أحجام المحلولين وأن للمحلول النهائي نفس الكثافة (1.00 جم\سم3) . الحرارة النوعية للماء تساوي 4.184 جول\جم.

18-3 يتميز فلز الليثيوم بأعلى قيمة للحرارة النوعية بين جميع الفلزات. بعد اكتساب 684.4 جول من الطاقة الحرارية ارتفعت درجة الحرارة في قطعة من الفلز كتلتها 25.00 جرام بمقدار 7.69 كلفن . احسب الحرارة النوعية للفلز.

19-3 التفاعل التالي يُستخدم في إستخلاص الحديد من خام الأكسيد($FeO_{(S)}$):

$$FeO_{(S)} + \ CO_{(g)} \rightarrow \ Fe_{(S)} + \ CO_{2(g)}$$

التفاعلات التالية توضح تفاعل أكسيد الحديد (FeO) مع أول أكسيد الكربون (CO). استخدم هذه التفاعلات لحساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل:

$$(1)\quad 3Fe_2O_3 + \ CO_{(g)} \longrightarrow \ 2Fe_3O_{4(S)} + CO_{2(g)} \qquad \Delta H^o = -47.0\ kJ$$

$$(2)\quad Fe_2O_{3(S)} + \ 3CO_{(g)} \longrightarrow \ 2Fe_{(S)} + \ 3CO_{2(g)} \qquad \Delta H^o = -25.0\ kJ$$

$$(3)\quad Fe_3O_{4(S)} + \ CO_{(g)} \longrightarrow \ 3FeO_{(S)} + \ CO_{2(g)} \qquad \Delta H^o = \ 19.0\ kJ$$

الفصل 4 العلاقات الكمية في الكيمياء

4-1 مفهوم المول والكتلة المولية

4-2 تكوين المركبات الكيميائية

4-3 الصيغ الأولية والصيغ الجزيئية

4-4 الكاشف المحدِد

4-5 النسبة المئوية للمنتَج (نسبة العائد في المائة)

4-6 الطاقة الحرارية في التفاعلات الكيميائية



لقد ثبت عملياً أن 12.0 جم من عنصر الكربون تتحد مع 16.0 جم من عنصر الأكسجين لتكوّن أول أكسيد الكربون، وأن 2.0 جم من الهيدروجين تتحد مع 16.0 حجم من الأكسجين لتكوّن الماء، وأن نسبة عنصري الأكسجين والهيدروجين في الماء دائماً تكون 1:8، ونسبة العناصر في أول أكسيد الكربون تساوي 3:4. (قانون النسب الثابتة الفصل 2).
تتحد الذرات مع بعضها بنسب ثابتة. لكن لأنه من غير الممكن إحصاء ذرات العناصر أو جزيئات المركبات يكون المعيار المناسب هو المول. حيث تناسب قيمته الكبيرة القياس في المعمل.

1-4 مفهوم المول والكتلة المولية

المول هو كمية من مادة تحتوي على عدد من وحدات أساسية (ذرات، جزيئات...) تساوي عدد الذرات في 12.000جم من النظير كربون-12. هذا الرقم هو عدد أفوجادرو (نسبة للعالم أفوجادرو 1776 – 1856) وقيمته تساوي 6.022×10^{23} مول$^{-1}$.

1 مول من مادة = 6.022×10^{23} وحدة

الكتلة الذرية لعنصر بوحدة كتلة ذرية (u) تساوي (عددياً) كتلة 1.0 مول من ذرات العنصر بوحدة جرام.

أول أكسيد الكربون (CO) يتكون من عنصري الكربون(C) والأكسجين(O_2):

$$C + O \rightarrow CO$$

ذرة ذرة جزيئ

6.022×10^{23} ذرة 6.022×10^{23} ذرة 6.022×10^{23} جزيئ

1 مول 1 مول 1 مول

و الماء (H_2O) يتكون من عنصري الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2):

$$2H + O \rightarrow H_2O$$

2 ذرة 1 ذرة 1 جزيئ

$2(6.022 \times 10^{23}$ ذرة) 6.022×10^{23} ذرة 6.022×10^{23} جزيئ

2 مول 1 مول 1 مول

تسمى الكتلة (بالجرام) في 1.0 مول من مادة بالكتلة المولية، و هي قيمة مميزة لأي عنصر أو مركب و يُعبر عنها بوحدة جم\مول.

- الكتلة الذرية لعنصر معبر عنها بوحدة جرام تسمى الكتلة المولية للعنصر.
- الكتلة الجزيئية لمركب معبر عنها بوحدة جرام تسمى الكتلة المولية للمركب.

تتمثل العلاقة بين كتلة ذرة واحدة وكتلة مول واحد من الذرات في أن كتلة ذرة واحدة من عنصر بوحدة كتلة ذرية (amu) تساوي (عددياً) كتلة مول واحد من ذرات العنصر بوحدة جرام. على سبيل المثال كتلة ذرة واحدة من عنصر الكبريت (S) تساوي 32.07 وحدة كتلة ذرية، وكتلة مول واحد من ذرات الكبريت تساوي 32.07 جم.
أيضاً توجد علاقة مماثلة بالنسبة للمركبات. على سبيل المثال، كتلة جزيئ واحد من ثاني أكسيد الكبريت تساوي 64.065 وحدة كتلة ذرية وكتلة مول واحد من ثاني أكسيد الكبريت تساوي 64.065 جم.



شكل 1-4
كتلة 1.0 مول من مواد مختلفة.

التحويل من وإلى عدد مولات ⇔ كتلة ⇔ عدد وحدات

(1) حساب كتلة عنصر الفضة (Ag) في 0.040 مول من العنصر ؟

القاعدة العامة

$$\text{الكتلة(جم)} = \text{عدد المولات} \times \frac{\text{عدد الجرامات}}{1 \text{ مول}}$$

$$\text{كتلة الفضة(جم)} = 0.040 \cancel{\text{مول } Ag} \times \frac{107.9 \text{ جم } Ag}{1 \cancel{\text{مول } Ag}} = 4.316 \text{ جم } Ag$$

(2) حساب عدد المولات في 70.00 جم من عنصر الحديد (Fe).

القاعدة العامة

$$\text{عدد المولات} = \text{الكتلة (جم)} \times \frac{1 \text{ مول}}{\text{عدد الجرامات}}$$

$$\text{عدد مولات الحديد Fe} = 70.00 \text{ ~~جم Fe~~} \times \frac{1 \text{ مول Fe}}{55.85 \text{ ~~جم Fe~~}} = 1.253 \text{ مول Fe}$$

(3) حساب عدد ذرات النحاس (Cu) في 1.40 مول من العنصر.

القاعدة العامة

$$\text{عدد الوحدات} = \text{عدد المولات} \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{1 \text{ مول}}$$

$$\text{عدد ذرات النحاس} = 1.40 \text{ ~~مول Cu~~} \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{1 \text{ ~~مول Cu~~}} = 8.43 \times 10^{23} \text{ ذرة } Cu$$

(4) حساب عدد وحدات الصيغ في 32.0 جم من كربونات الأمونيوم.

الصيغة الكيميائية للمركب هي $(NH_4)_2CO_3$

1. كتلة المركب = (14.01 X 2 جم\مول) + (1.008 X 8 جم\مول) + (12.01 جم\مول)
+ (16.00 X 3 جم\مول) = 96.09 جم\مول

2. عدد مولات $(NH_4)_2CO_3$ =

$$32.0 \text{ جم } (NH4)_2CO_3 \times \frac{1 \text{ مول } \text{~~(NH4)2CO3~~}}{96.09 \text{ جم } \text{~~(NH4)2CO3~~}}$$

$$= 0.333 \text{ مول } (NH4)_2CO_3$$

3. عدد وحدات الصيغ في 32.0 جم $(NH_4)_2CO_3$ =

$$0.333 \text{ مول } (NH4)_2CO_3 \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ وحدة صيغة } \text{~~(NH4)2CO3~~}}{1 \text{ مول } \text{~~(NH4)2CO3~~}}$$

$$= 2.01 \times \mathbf{10^{23}} \text{ وحدة صيغة } (NH_4)_2CO_3$$

(5) حساب كتلة وحدة الصيغة (بوحدة جم) في مركب ثاني أكسيد الكربون (CO_2)

القاعدة العامة

كتلة وحدة الصيغة (جم\جسيم) = الكتلة المولية (جم\مول) مقسومة على عدد أفوجادرو (جسيم\مول) .

الكتلة المولية لثاني أكسيد الكربون = 44

$$\text{كتلة وحدة الصيغة } (CO_2) = \frac{44 \text{ جم } \text{~~مول~~}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ جسيم } \text{~~مول~~}^{-1}} = 7.31 \times 10^{23} \text{ جم جسيم}^{-1}$$

2-4 تكوين المركبات الكيميائية

يمكن التعبير عن العلاقة بين المكونات في مول من أي مركب كيميائي باستخدام معامل رياضي مناسب. يمكن تحقيق ذلك بدلالة تكوينها المولي أو الكتلي أو بالنسب التكوينية للعناصر في المركب.

النسبة المولية

تُستنتج النسبة المولية (أو نسبة المادة) في مركب كيميائي من نسبة الذرات في الصيغة الجزيئية (الكيميائية). مثلاً في مركب سداسي كلور الإيثان (C_2CL_6) حيث الأرقام أسفل الذرات تمثل أعداد الذرات ونسبتها 2 :6 (ذرتين من الكربون لكل 6 ذرات من الكلور)، يُستنتَج أن واحد مول من C_2CL_6 يحتوي على 2 مول من الكربون و6 مول من الكلور.

1مول من C_2CL_6 $\Leftrightarrow$ 2 مول من الكربون

1مول من C_2CL_6 $\Leftrightarrow$ 6 مول من الكلور

الآن و بمراعات ضبط إتحادية العناصر في تفاعل كيميائي يمكنك حل المسائل المتعلقة بحساب كتل أو عدد مولات المواد المتفاعة أوالمنتَجة.

مثال 4-1

كربيد الكالسيوم (CaC_2) يستخدم في الإنتاج الصناعي لغاز الإيثاين (الأستلين) حسب المعادلة أدناه. كم جرام من الإيثاين يمكن إنتاجها من تفاعل 4.0 مول من كربيد الكالسيوم في وفرة من الماء ؟

الإجابة

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

1 مول CaC_2 $\Leftrightarrow$ 1مول C_2H_2

4 مول CaC_2 $\Leftrightarrow$ 4 مول C_2H_2

عدد مولات الإيثاين المنتجة = 4 مول ايثاين

استخدم القاعدة لحساب كتلة الإيثاين:

$$\text{الكتلة(جم)} = \text{عدد المولات} \times \frac{\text{عدد الجرامات}}{1 \text{ مول}}$$

$$\text{كتلة الإيثاين(جم)} = 4 \text{ ~~مول ايثاين~~} \times \frac{26 \text{جم ايثاين}}{1 \text{ ~~مول ايثاين~~}} = 104 \text{ جم إيثاين}$$

تمرين 4-1

1- كم مول من الصوديوم (Na) في 0.2 مول من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4)؟

2- كم مول من الكربون (C) في 3.5 مول من سداسي كلور الإيثان (C_2Cl_6) ؟

يمكن أيضاً حساب كتل العناصر في مركب باستخدام العلاقة بين عدد المولات (المعلومة) والكتلة المولية.

حساب كتل العناصر في 0.46 مول من كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3$ (الشبة)

أولاً، احسب عدد مولات كل عنصر في كل مول من $Al_2(SO_4)_3$

أكسجين	O	12 مول
ألمنيوم	Al	2 مول
كبريت	S	3 مول

حوّل مولات كل عنصر إلى جرامات :

$$0.46 \text{ مول } Al_2(SO_4)_3 \times \frac{2 \text{ مول } Al}{1 \text{ مول } Al_2(SO_4)_3} \times \frac{27 \text{ جم } Al}{1 \text{ مول } Al} = 24.84 \text{ جم } Al$$

$$0.46 \text{ مول } Al_2(SO_4)_3 \times \frac{3 \text{ مول } S}{1 \text{ مول } Al_2(SO_4)_3} \times \frac{32 \text{ جم } S}{1 \text{ مول } S} = 44.14 \text{ جم } S$$

$$0.46 \text{ مول } Al_2(SO_4)_3 \times \frac{12 \text{ مول } O}{1 \text{ مول } Al_2(SO_4)_3} \times \frac{16 \text{ جم } O}{1 \text{ مول } O} = 88.32 \text{ جم } O$$

النسب المئوية لمكونات مركب (النسبة %)

النسبة المئوية لعنصر في مركب هي نسبة كتلة العنصر في 100 وحدة كتلة من المركب.

حساب النسب المئوية لعناصر: كربون (C)، هيدروجين (H)، نيتروجين (N) و أكسجين (O) في مركب الباراسيتامول.

(أ) النسبة المئوية لعنصر الكربون:

$$\% 63.6 = \% 100 \times \frac{C \text{ جم } 96.0}{151.0 \text{ جم}}$$

(ب) النسبة المئوية لعنصر الهيدروجين:

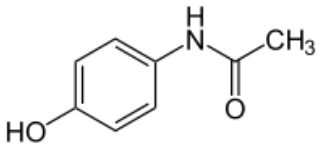
$$\% 5.9 = \% 100 \times \frac{\text{H جمم } 9.0}{\text{جمم } 151.0}$$

(ج) النسبة المئوية لعنصر النيتروجين:

$$\% 9.3 = \% 100 \times \frac{\text{N جمم } 14.0}{\text{جمم } 151.0}$$

(د) النسبة المئوية لعنصر الأكسجين:

$$\% 21.2 = \% 100 \times \frac{O \text{ جمم } 32.0}{\text{جمم } 151.0}$$



الباراسيتامول
(أسيتامينوفين)

عقار مسكن وخافض للحرارة.

تمرين 4-2

احسب كتلة الحديد (Fe) في 10.0 جم من صدأ الحديد (Fe_2O_3) .

3-4 الصيغ الأولية والصيغ الجزيئية

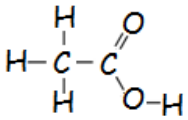
الصيغة الكيميائية هي المصطلح الشامل الذي يمثل المركبات ويوفر المعلومات التي تشمل التكوين العنصري لمركب (أنواع الذرات ونسبها وأعدادها الفعلية).

الصيغة الأولية هي الصيغة التي تمثل أبسط نسبة للذرات في مركب، وهي عادة تكون نتاج تجارب عملية. على سبيل المثال إذا كانت عينة من مركب مكونة من H و C فقط بنسبة واحد مول من الكربون وثلاثة مول من الهيدروجين تكون الصيغة الأولية للمركب CH_3.

توضح الصيغة الجزيئية النسب الفعلية للذرات في للجزيئ. لمركبي الميثانال (الفورمالدهيد) وحمض الإيثانويك (حمض الخل) نفس النسب من عناصر هيدروجين وكربون وأكسجين. الصيغة الأولية للمركبين هي CH_2O، لكن العدد الفعلي للذرات في كل مركب لا يظهر إلا بمعرفة الصيغ الجزيئية فتتضح طبيعة كل مركب وتكون على التوالي:

CH_2O و $C_2H_4O_2$

تصف الصيغ البنائية ترتيب الذرات في الجزيئات. مثلاً بالنسبة لحمض الإيثانويك تكون الصيغة البنائية:



الخطوط تمثل الروابط الكيميائية والصيغة البنائية توفر معلومات كافية لكتابة الصيغة الجزيئية $C_2H_4O_2$ والصيغة الأولية CH_2O للمركب.

قائمة 4-1 | الصيغ الأولية و الصيغ الجزيئية لبعض المركبات

المركب	الصيغة الأولية	الصيغة الجزيئية
الإيثان	CH_2	C_2H_4
البيوتان	C_2H_5	C_4H_{10}
الجلوكوز	CH_2O	$C_6H_{12}O_6$
حمض الإيثانويك	C_2H_6O	C_2H_6O
أكسيد الفسفور	P_2O_5	P_4O_{10}

تعيين الصيغ الجزيئية

- تبين الصيغة الأولية نسبة العناصر في المركب وهي نسب ثابتة
- تمثل الصيغة الجزيئية العدد الفعلي للذرات (مضاعفات أعداد الصيغة الأولية)
- بقسمة الكتلة الجزيئية على كتلة الصيغة الأولية يمكن الحصول على عدد بسيط من مضاعفات أعداد الصيغة الأولية ومن ثم على الصيغة الجزيئية.

4-4 الكاشف المُحدِد

ترك قطعة صغيرة من الفسفور الأبيض خارج الماء يُحِث تفاعل سريع يشتعل فيه العنصر في الهواء الطلق، لكنه يصل إلى نهايته بعد أن يكتمل إحتراق الفسفور رغم توفر الأكسجين.

الكاشف المحدِد (المادة المحددة) هو المكوّن الذي يُستهلَك بالكامل في تفاعل قبل نفاذ المواد الأخرى، وكميتة تحدِد المنتَج (المردود) النظري في التفاعل. بتعبير آخر، الكاشف المحدِد هو المادة المتفاعلة التي تكوّن أقل نسبة من المنتَج في كميات محسوبة من المتفاعلات.

لتحديد المادة المحدِدة:

1. حول كتل المتفاعلات إلى مولات.
2. الكاشف المحدِد هو الذي يمنح أقل كمية من المنتَج.



شكل 4-2

الكاشف المُحدِد (باللون الأحمر) يُستهلَك قبل نفاذ الكاشف (باللون الأزرق).

مثال 2-4

عينة من مركب تحتوي على كربون وهيدروجين فقط. تم حرقها في جو من الأكسجين لتتحول إلى CO_2 و H_2O .
بعد حجز النواتج ووزنها كانت حصيلة الكتل كما يلي:

CO_2 = 3.007 جم

H_2O = 1.845 جم

اكتب الصيغة الأولية للمركب.

الإجابة

أولاً احسب كتلة الكربون والهيدروجين من كتل CO_2 و H_2O

النسبة الجزيئية للكربون في CO_2 = $\frac{12}{44}$

كتلة C في 3.007 جم = $3.007 \times \frac{12}{44}$ = 0.820 جم C = 0.068 مول C

نسبة الهيدروجين في H_2O = $\frac{2}{18}$

كتلة H في 1.845 جم من H_2O = $1.845 \times \frac{2}{18}$ = 0.205 جم H = 0.205 مول H

عدد مولات C = 0.068 مول

عدد مولات H = 0.205 مول

حول النسب إلى أرقام بسيطة:

C $\quad 1 = \frac{0.068}{0.068}$

O $\quad 3 = \frac{0.205}{0.068}$

∴ الصيغة الأولية للمركب CH_3

تعيين المادة المُحدِدة وكمية المنتَج في تفاعل كيميائي

يمكن تمثيل تفاعل ثاني أكسيد الكبريت و الأكسجين بالمعادلة الموزونة التالية:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)}$$

حسب المعادلة أعلاه، 2.0 مول من SO_2 (128جم) تتحد مع 1.0مول من O_2 (32.0 جم) لإنتاج 2 مول (160.0جم) من SO_3:

$$SO_{2(g)}\text{(128 جم)} + O_{2(g)}\text{ (32 جم)} \longrightarrow SO_{3(g)}\text{(160جم)}$$

- بإفتراض وجود 40.0 جم من الأكسجين هل تتأثر كمية المنتَج ؟

الإجابة بالنفي حيث سيظل نفس المنتَج (160 جم) من ثالث أكسيد الكبريت مع فائض من الأكسجين مقداره 8 جرام. في هذه الحالة ثاني أكسيد الكبريت SO_2 هو الذي يحدد مقدار المنتَج وهو الكاشف المحدِد.
من ناحية أخرى في حالة استعمال كمية فائضة من SO_2 (140 جم مثلاً) مع 32.0 جم من O_2 فإن كمية المنتَج لا تتغير وفي هذه الحالة يكون الأكسجين هو الكاشف المحدِد في التفاعل.

مثال 3-4

لتحضير كبريتيد الكادميوم (CdS) أضيفت 70.0 مل من محلول يحتوي على 7.8 جم من كبريتيد الصوديوم إلى 100.0 مل من محلول يحتوي على 30.0 جم من نترات الكادميوم ($Cd(NO_3)_2$). عيّن الكاشف المُحدِد في التفاعل

الحل

$$Cd(NO_3)_{2(aq)} + Na_2S_{(aq)} \rightarrow CdS_{(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$$

حسب معادلة التفاعل الموزونة 1.0 مول من نترات الكادميوم يتحد مع 1.0 مول كبريتيد الصوديوم ليكون 1.0 مول من كبريتيد الكادميوم.

عدد مولات $Cd(NO_3)$ = 7.8 ~~جم~~ \ 78 ~~جم~~ مول$^{-1}$ = 0.10 مول

عدد مولات Na_2S = 30~~جم~~ \ 236.4 ~~جم~~ مول$^{-1}$ = 0.13 مول

الكاشف المتعلق بأقل منتج هو $Cd(NO_3)_2$

∴ نترات الكادميوم هي المادة المحدِدة

5-4 النسبة المئوية للمُنتَج (نسبة العائد في المائة)

من النادر جداً أن يكتمل تفاعل كيميائي ليتطابق مقدار المنتَج الفعلي في التفاعل مع الكمية المتوقعة والمحسوبة نظرياً من عدد المولات. أهم مسببات نقص المُنتَج تنحصر في:

(1) التفاعلات الجانبية المنافسة للتفاعل. على سبيل المثال حرق الكربون في الأكسجين تفاعل كيميائي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

لكن التفاعل لا يكتمل بهذه الصوره المثالية. الكربون يتفاعل مع الأكسجين (في مسار جانبي) ليكون أول أكسيد الكربون وتكون النتيجة ناتج يحتوي على خليط من ثاني أكسيد الكربون و أول أكسيد الكربون ومن ثم يكون النقص في كمية المنتَج المتوقع من ثاني أكسيد الكربون:

$$2C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$$

(2) التفاعلات الإنعكاسية وهي التفاعلات التي تتخذ اتجاهين في مسارها (الفصل16) ومن أمثلتها تفاعل الهيدروجين والنيتروجين المُستخدم في إنتاج النشادر (NH_3):

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$$

لا تمثل المعادلة أعلاه حقيقة ما يجري في تفاعل الهيدروجين والنيتروجين . فما أن تتكون النشادر حتى تبدأ في التحلل إلى H_2 و N_2 في تفاعل عكسي عادة يرمز له بمعادلة تحتوي على سهم مزدوج :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

الكمية التي تمثل المنتج الفعلي في تفاعل تسمى المنتج (العائد أو المردود) الحقيقي، و الكمية المحسوبة من المعادلة الكيميائية الموزونة حسب إتحادية العناصر (حيث يفترض إكتمال التفاعل) تسمى المنتج (أو العائد) النظري.

النسبة المئوية للمنتج في تفاعل تساوي كتلة (أو عدد مولات) المنتج الحقيقي مقسومة على كتلة (أو عدد مولات) المنتج النظري مضروبة في 100.

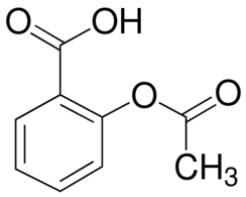
$$\text{النسبة المئوية للمُنتَج} = \frac{\text{المنتج الفعلي}}{\text{المنتج النظري}} \times 100$$

- المردود الحقيقي هو المنتج الفعلي في تفاعل كيميائي
- المردود النظري هو كمية المنتج المفترضة وفقاً لوزن معادلة التفاعل وعادة يكون أكبر من المردود الفعلي
- النسبة المئوية للمنتج تساوي نسبة المردود الفعلي إلى المردود النظري

حساب العائد النظري ونسبة المُنتَج في تحضير حمض أستيل ساليسيلك (الأسبرين)

يمكن تحضير الأسبرين ($C_9H_8O_4$) في المعمل من حمض ساليسيلك ($C_7H_6O_3$) مع أنهيدريد الخل ($C_4H_6O_3$) حسب المعادلة التالية:

$$C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \rightarrow C_9H_8O_4 + C_2H_4O_2$$



الأسبرين (حمض أستيل ساليسيلك)

حسب المعادلة الموزونة واحد مول من حمض ساليسيلك ينتج واحد مول من الأسبرين.

الكتلة المولية للأسبرين = [(9×12) + (8×1) + (4 × 16)] = 180 جم \مول.

الكتلة المولية لحمض ساليسيليك = [(7×12) + (6 × 1) + (3 × 16)] = 138 جم\ مول.

90 جم من حمض ساليسيليك (0.5 مول) تنتج 0.5 مول (69 جم) من الاسبرين.

العائد النظري = 69 جم أسبرين.

بإفتراض الحصول على 60 جم (عائد فعلي) من الأسبرين في التجربة يمكن حساب نسبة العائد % :

العائد النظري = 69 جم أسبرين

العائد الفعلي = 60 جم أسبرين

نسبة المُنتَج = 60 جم\ 69 جم × 100 = 89%

مثال 8-4

(1) بعد حرق 18.0 جم من الكربون كان المنتج من غاز ثاني أكسيد الكربون يساوي 1.14 مول. احسب النسبة المئوية لإنتاج الغاز بإفتراض وفرة من غاز الأكسجين .

الحل

الخطوة 1: عين الكتل المولية للكربون وثاني أكسيد الكربون:

الكتلة المولية للكربون = 12.00 جم\مول

الكتلة المولية لثاني أكسيد الكربون = 44.00 جم\مول

الخطوة 2: استخدم المعادلة الموزونة لتعيين النسبة المولية بين 1 مول من الكربون وثاني أكسيد الكربون:

1 مول C = 1 مول CO_2

الخطوة 3: احسب عدد مولات الكربون :

عدد مولات C = 18 جم \ 12 ~~جم~~ مول$^{-1}$ = 1.5 مول C

الخطوة 4: احسب عدد مولات ثاني أكسيد الكربون المتوقعة مستخدماً النسبة في الخطوة 2.

عدد مولات CO_2 المتوقعة = 18~~جم~~ \ 12 ~~جم~~ مول$^{-1}$ = 1.5 مول CO_2

الخطوة 5: احسب كتلة CO_2 بالجم بضرب عدد المولات في الكتلة المولية

كتلة CO_2 المتوقعة = 1.5 ~~مول~~ CO_2 × 44 جم ~~مول~~$^{-1}$ = 66 جم CO_2

الخطوة 6: احسب النسبة المئوية للمنتج من CO_2

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{المنتج الفعلي}}{\text{المنتج النظري}} \times 100$$

$$= \frac{1.14 \text{ ~~جم~~ } CO_2}{1.50 \text{ ~~جم~~ } CO_2} \times 100 = 76\%$$

6-4 الطاقة الحرارية في التفاعلات الكيميائية

ترتبط التفاعلات الكيميائية بتغيرات الطاقة؛ تفاعلات مثل إحتراق الكربون في الأكسجين ليكون ثاني أكسيد الكربون، وتفاعل الصوديوم مع الكلور وتكوين كلوريد الصوديوم تمثل تفاعلات طاردة للحرارة. من ناحية أخرى إحتراق غاز النيتروجين في الأكسجين ليكون أكاسيد النيتروجين وتفاعل غاز الهيدروجين مع اليود ليكون يوديد الهيدروجين تمثل تفاعلات ماصة للحرارة.
تقاس الطاقة الحرارية المصاحبة لتفاعل عادة بوحدة كيلوجول\مول، والمعادلة الموزونة التي تشمل الطاقة الحرارية تسمى معادلة كيموحرارية. على سبيل المثال إحتراق الكربون يمثل بالمعادلة التالية حيث القيمة (393.5 –) تمثل حرارة التفاعل أو التغير في المحتوى الحراري (ΔH).

$$C_{(s)} + O_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H = -393.5 \ \ kJ/mol$$

يكون التغير في المحتوى الحرارى (ΔH) بقيمة سالبة في التفاعلات الطاردة للحرارة و بقيمة موجبة في التغيرات الماصة للحرارة. للمزيد من التفاصيل راجع الفصل الثالث (المادة والطاقة)

أمثلة

1. تغيرات طاردة للحرارة

إحتراق الكربون في الأكسجين وتكوين ثاني أكسيد الكربون:

$$C_{(S)} + O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.5 \text{ كيلوجول\مول}$$

تفاعل الصوديوم مع الكلور وتكوين كلوريد الصوديوم :

$$Na_{(S)} + 1/2Cl_{2(g)} \longrightarrow NaCl_{(S)} \qquad \Delta H = -411.0 \text{ كيلوجول\مول}$$

2. تغيرات ماصة للحرارة

تفاعل غاز الهيدروجين مع اليود وتكوين يوديد الهيدروجين:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2HI_{(S)} \qquad \Delta H = +393.5 \text{ كيلوجول\مول}$$

مختصر الفصل

- واحد مول من مادة هو الكمية التي تحتوي على عدد أفوجادرو (6.022×10^{23}) من الوحدات الكيميائية (ذرات، جزيئات أو وحدات صيغ).
- كتلة ذرة واحدة من عنصر بوحدة كتلة ذرية (amu) تساوي (عددياً) كتلة مول واحد من ذرات العنصر بوحدة جرام.
- الكتلة الذرية لعنصر معبر عنها بوحدة جرام تسمى الكتلة المولية للعنصر و الكتلة الجزيئية لمركب معبر عنها بوحدة جرام تسمى الكتلة المولية للمركب.
- تدل الصيغة الكيميائية للمركبات على طبيعة التكوين العنصرى (الذرات ونسبها وأعدادها).
- تعبر الصيغة الأولية عن أبسط نسبة للذرات في مركب والصيغة الجزيئية توضح النسب الفعلية للذرات في الجزيئ.
- الكاشف المُحدِد هو المكوّن الذي يُستهلك بالكامل في التفاعل، وكميتة تحدد المُنتج الفعلي في التفاعل.
- الكمية التي تمثل المُنتج الفعلي في تفاعل تسمى المُنتج الحقيقي، و الكمية المحسوبة من المعادلة الكيميائية الموزونة حسب إتحادية العناصر حيث يفترض إكتمال تفاعل جميع المواد تسمى المُنتج النظري.
- النسبة المئوية لناتج التفاعل تساوي كتلة (أو عدد مولات) المنتج الحقيقي مقسومة على كتلة (أو عدد مولات) المنتج النظري مضروبة في 100.

تمارين الفصل

1-4 كم عدد مولات الكبريت (S) في 1.0 مول من كبريتيد الزرنيخ(As_2S_3)؟

2-4 عند حرق الفحم (المحتوي على بيريت الحديد (FeS_2) يتحول كل الكبريت إلى ثاني أكسيد الكبريت (SO_2). كم مول من FeS_2 تتفاعل لتنتج 1.0 كغم من SO_2 ؟

3-4 ماهي الكتلة (بالجرام) لذرة واحدة من Fe ؟

4-4 البيريت خام معدني صيغته FeS_x . 2.8×10^{23} وحدات جزيئية منه تزن 56.6 جم. كم تكون قيمة x ؟

5-4 احسب كتلة جزيئ واحد من السكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

6-4 كم ذرة من عنصر الكربون (C) في 4.00×10^{-8} جم من البروبان (C_3H_8) ؟

7-4 -احسب النسب التكوينية في كلوريد الحديد (III) $FeCl_3$.

8-4 احسب النسب التكوينية في كلوريد الزئبق(I) Hg_2Cl_2.

9-4 كم مول في 56.0 جم من السليكون (Si) ؟

10-4 كم مول من NaCl في 10.0 جم من المركب ؟

11-4 كم مول من الكلور (Cl_2) تتفاعل مع 2.5 مول من الكربون (C) لتنتج رابع كلوريد الكربون (CCL_4) ؟

12-4 كم جم في 2.20 مول من Na_2CO_3 ؟

13-4 كم مول من ذرات بوتاسيوم (K) في 125 جم من كلوريد البوتاسيوم (KCl)؟

14-4 احسب الكتلة بالجم في 1.35 مول من الكافايين ($C_8H_{10}N_4O_2$).

15-4 كم مول من بيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) في 545.0 جم من العينة ؟

16-4 كم مول من الكربون (C) في 100 ملجم من الجرافيت؟

17-4 احسب الكتلة بالجرام في 2.4×10^{20} ذرة خارصين (Zn).

18-4 احسب النسبة المئوية لجميع العناصر في المركبات التالية.

(أ) هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)

(ب) بيرمنجنات البوتاسيوم (KMnO4)

(3) ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$)

19-4 عينة من مركب كتلتها 0.1000 جم تحتوي على O وH وC حرقت بالكامل في جو من الأكسجين لتكوّن CO_2 و H_2O بالقيم التالية:

CO_2 = 0.1910 جم

H_2O = 0.1172 جم

احسب الصيغة الأولية للمركب.

20-4 احسب الصيغة الأولية لمركب غازي مكون من كربون (C) 48.7% ، هيدروجين (H) 13.6% ونيتروجين (N) 37.8 %.

21-4 الفانيلين مركب عضوي يوجد في مستخلص نبتة الفانيليا ويستخدم كمعطر بديل للفانيليا في الصناعات الغذائية. الفانيلين يتكون من 63.2% كربون، 5.26% هيدروجين و 31.6% أكسجين. احسب الصيغة الجزيئية للمادة.

22-4 يحترق الكبريت (S_6) في الأكسجين وينتج ثاني أكسيد الكبريت حسب المعادلة:

$$S_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6SO_{2(g)}$$

بعد حرق 384جم من الكبريت (S_6) في وفرة من الأكسجين تكون 680 جم من ثاني أكسيد الكبريت احسب المنتج النظري والنسبة المئوية للمنتج.

23-4 خليط من كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) وكلوريد الصوديوم (NaCl) كتلته 4.44 جم. بعد معاملته بمحلول كربونات الصوديوم اكتمل ترسيب كل أيونات Ca^{+2} في هيئة كربونات الكالسيوم. بعد حرق كربونات الكالسيوم حصل على 0.56 جم من أكسيد الكالسيوم CaO . احسب نسبة كلوريد الصوديوم في الخليط.

24-4 الصيغة $Na_2SO_4 . xH2O$ هي صيغة كبريتات الصوديوم المائية (ملح غلوبر) حيث الحرف x عدد صحيح. احسب قيم x .

25-4 عدد من ذرات الهيليوم تزن 2.100 جرام. كم يزن نفس العدد من ذرات الصوديوم؟

$$2Al_{(S)} + Fe_2O_{3(S)} \longrightarrow Al_2O_{3(S)} + 2Fe_{(l)}$$

26-4 تفاعل 'ثيرمايت' الموضح أعلاه يطلق حرارة تكفي لإذابة الحديد، ويستخدم في الإنشاءات الهندسية. احسب كتلة الألمنيوم (Al) المطلوبة للحصول على 500.0 جم من الحديد (Fe). احسب عدد وحدات الصيغ من $Fe_2O_{3(S)}$ المستخدمة في العملية.

27-4 عينة من مياه نهر تحتوي على فلز الزئبق بتركيز 5 جزء في المليون (كتلة\حجم) (w/v) 5ppm. كم يكون تركيز الزئبق بوحدة مول\دسم3؟

28-4 كم يكون التركيز المولاري لمحلول من الكحول الإيثيلي C_2H_5OH في الماء إذا كان تركيزه 60% وزناً وكثافته 0.8937 جم\سم3 ؟

29-4 محلول مكون من إذابة 66.0 جم من اليوريا ($(NH_2)_2CO$)في 950 جم من الماء كثافته 1.018 جم\سم3 عبر عن تركيز اليوريا باستخدام:

(أ) النسبة المئوية الوزنية (ب) الكسر المولي

(ج) المولارية (د) المولالية

30-4 أشرح كيف تحضر 250.0 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) من محلول مركز تركيزه 2.39 مول\دسم^3 وكثافته 1.189 جم\سم3.

31-4 احسب مولارية محلول محضر بإضافة 150.0 مل من محلول حمض النيتريك (HNO_3) ذو التركيز 0.50 مول\دسم3 الى 90.0 مل من الحمض بتركيز 1.2 مول\دسم3. أفترض حجم نهائي 240.0 سم3.

32-4 كم جرام من الفضة (Ag) في 0.0342 مول من الفلز؟

33-4 كم ذرة من Fe في 95.8 جم من الحديد (Fe) ؟

34 -4 كم عدد وحدات الصيغ في 22.0 جم من كبريتيد الهيدروجين (H_2S) ؟

35-4 مركب دايوكسين (مادة سامة وملوثة) يتكون من كربون (44.8%)، هيدروجين (1.25%) وكلور (44.0%). إذا كانت الكتلة المولية للمركب تساوي 10 $\pm$320، أوجد الصيغة الجزيئية للمركب.

36-4 احسب الكميات التالية:

(أ) الكتلة بالجرام في 0.40 مول من ثاني أكسيد المنغنيز (MnO_2)

(ب) عدد مولات الهيدروجين (H) في 6.20 جم من كربونات الصوديوم المائية ($Na_2CO_3.2H_2O$)

(ج) عدد ذرات نيتروجين في 92.6 جم من كبريتيد الكالسيوم (CaS)

37-4 احسب الكميات التالية:

(أ) الكتلة بالجرام في 0.34 مول من ثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$)

(ب) عدد مولات الأكسجين (O) في 6.28 جم من نترات المغنيزيوم ($Mg(NO_3)_2$)

(ج) عدد ذرات نيتروجين في 92.6 جم نتريت الأمونيوم (NH_4NO_2)

38-4 كربيد التتانيوم (أقسى كربيد فلزي معروف) يُحضر بتفاعل أكسيد التتانيوم مع الكربون عند درجات حرارة في حدود 2200 سلزيوس. احسب أعلى كتلة من الكربيد (TiC) يمكن الحصول عليها من تفاعل 985.0 كغم من أكسيد التتانيوم (TiO_2) مع 500 كغم من الكربون.

39-4 احسب كتلة هيدروكسيد الباريوم ($Ba(OH)_2$) بوحدة جم اللازمة لتحضير محلول مائي تركيزه 0.05 مول\دسم^3 .

40-4 محلول مكون من حمض الفوسفوريك تركيزه 20% وزناً (w/w) وكثافته 1.12 جم\سم3 تركيزه المولاري يكون:

(أ) 3.45 M (ب) 3.15 M (ج) 2.75M (د) 2.29M

41-4 يحتوي 100.5 سم^{3}من محلول حقن الوريد على5.10 جم من سكر الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$). أحسب مولارية المحلول.

42-4 احسب كتلة هيدروكسيد المغنيزيوم اللازمة لتحضير محلول مائي حجمه 500.0 سم^3 وتركيزه 0.050 مول\دسم^3.

43-4 احسب حجم الإيثانول في 100.0 سم3 من محلول تركيزه 0.15 مول\دسم .
(كثافة الإيثانول تساوي 0.7893 جم\سم3)

$$O_{2(g)} \rightarrow \quad 2O_{(g)}$$

44-4 في التفاعل أعلاه هل تتوقع أن يكون التغير في المحتوى الحراري (ΔH) موجب أم سالب، ولماذا؟



الأسمدة النيتروجينية هي الأوسع انتشاراً و الأكثر استخداماً في الحقول الزراعية والغابات. عنصر النيتروجين (عادة في هيئة نترات الأمونيوم أو اليوريا) يستخدم لضمان أسرع نمو وأفضل محصول زراعي.

من ناحية أخرى، فإن إنتاج الأسمدة النيتروجينية يعتبر أحد عوامل تلوث البيئة؛ فأكسيد النيتروجين (NO) يتسرب في باطن الأرض في هيئة نترات (NO_3^-) ليلوث مياه الشرب، و يتصاعد في الهواء بعد أن تتحلل الأسمدة بمساعدة ميكروبات التربة.

أكسيد النيتروجين المنبعث من الأسمدة النيتروجينية يعتبر من أهم عوامل التلوث البيئي بل تزعم بعض الدراسات الحديثة أن تأثيره يفوق تأثير عوامل أخرى مثل أول أكسيد الكربون (CO) بنسبة تصل إلى 200%.

الفصل 5 التفاعلات الكيميائية

5-1 المعادلات الكيميائية

5-2 تفاعلات الإتحاد

5-3 تفاعلات التفكك (التحليل)

5-4 تفاعلات الإحلال الأحادي

5-5 تفاعلات الإحلال المزدوج

5-6 تفاعلات الاحتراق

5-7 تفاعلات التعادل



تتكسر الروابط الكيميائية في التفاعلات الكيميائية وتتكون روابط جديدة، فتتغير طبيعة المادة وتنتج مادة جديدة واحدة أو أكثر بتكوين مختلف وخصائص جديدة.
التفاعلات الكيميائية توجد أينما يوجد نشاط حيوي ، وتستمر الحياة الطبيعة متى ما استمرت دورات التفاعلات الكيميائية. فالطاقة الشمسية تُختزن في سكر الجلوكوز في تفاعل كيميائي بين ثاني أكسيد الكربون الجوي والماء في خلايا النبات الخضراء. الجلوكوز يتفاعل مع الأكسجين لينتج الطاقة داخل الجسم الحي. وجزيئات الغذاء تتحول داخل الجسم إلى مواد بناء أو مخزون طاقة بعد تفاعلات كيميائية معقدة.
من ناحية أخرى تُسخّر التفاعلات الكيميائية في المجالات الصناعية المختلفة بدءً من استخلاص الخامات الطبيعية وتصنيعها واستغلالها في إنتاج الطاقة وانتهاءً بالصناعات الكيميائية المختلفة حيث تنتج المواد الإستهلاكية والعقاقير وغيرها.

1-5 المعادلات الكيميائية

يُعبر عن التفاعلات الكيميائية بواسطة المعادلات الكيميائية، حيث تُستخدم رموز العناصر وصيغ المركبات. المعادلة الكيميائية (الموزونة) تعبر عن طبيعة ومقادير المواد المتفاعلة والمُنتجة، وتوفر المعلومات الأساسية المتعلقة بالتفاعل والتي تشمل إتجاه التفاعل وحتى كمية الطاقة المرافقة والرموز التي تُحدد نوع التفاعل الماص أو الطارد للحرارة.

قائمة 5-1 | بعض الرموز المستخدمة في كتابة المعادلات الكيميائية

الرمز	الدلالة
$\longrightarrow$	تفاعل في إتجاه النواتج
$\rightleftharpoons$	تفاعل في إتجاهين (تفاعل إنعكاسي)
(g)	حالة غازية
(l)	حالة سيولة
(s)	حالة صلبة
$\xrightarrow{Fe}$	عامل حفاز
$\xrightarrow{H2O}$	مذيب مائي
$\xrightarrow{\Delta}$	تفاعل مزود بطاقة

بالرغم من الكم الهائل الذي لا يحصى من التفاعلات الكيميائية و بالرغم من طبيعتها المعقدة فقد استطاع الكيميائيون تصنيفها في عدد محدود من الفئات تسلك فيها المواد أنماط مميزة في تفاعلاتها الكيميائية.
فيما يلي تعريف عام للتفاعلات الكيميائية حسب تصنيفها في ستة مجموعات.

2-5 تفاعلات الإتحاد

تفاعلات يتكون فيها مركب واحد نتيجة لتفاعل مادتين أو أكثر (ذرات أو مركبات):



يمكن أن تكتمل تفاعلات الإتحاد بين عنصرين أو مركبين أو بين عنصر ومركب ، وهي عادة تفاعلات طاردة للحرار، ومن أمثلتها:

1- تفاعل الكبريت مع الأكسجين وتكوين ثاني أكسيد الكبريت:

$$S_{(S)} + O_{2(g)} \dashrightarrow SO_{2(g)}$$

يصنف هذا التفاعل ضمن تفاعلات الأكسدة و الاختزال التي تجد تفاصيلها في الفصل الثالث عشر.

وجود عنصر في معادلة تفاعل بالضرورة يعني تفاعل تأكسد – اختزال.

2- تفاعل أكسيد الكالسيوم (الجير الحي) مع الماء وتكوين هيدروكسيد الكالسيوم (الجير المطفأ):

$$2CaO_{(s)} + 2H_2O \rightarrow 2Ca(OH)_{2(s)}$$

3-تفاعل أول أكسيد الكربون مع الأكسجين وتكوين ثاني أكسيد الكربون:

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)}$$

3-5 تفاعلات التفكك (التحليل)

تتكسر الروابط الكيميائية في هذه التفاعلات بعد إمتصاص طاقة كافية، وتتفكك المركبات إلى عناصرها أو إلى مركبات أبسط. هذه التفاعلات تأتي في الصيغة العامة التالية:



من أمثلة تفاعلات التفكك:

1- تحليل الماء إلى عنصريه:

$$2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

2- تفكك بيكربونات الصوديوم:

$$2NaHCO_{3(S)} \rightarrow Na_2CO_{3(S)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

4-5 تفاعلات الإحلال الأحادي

في هذه التفاعلات يحل عنصر حر مكان عنصر آخر (أقل فاعلية) في مركب كيميائي. جميع تفاعلات الإحلال الأحادي تفاعلات أكسدة - إختزال وصيغتها العامة:



من أمثلة تفاعلات الإحلال الأحادي:

1- إستبدال عنصر المغنيزيوم بعنصر الهيدروجين في الماء وتكوين هيدروكسيد المغنيزيوم وغاز الهيدروجين:

$$Mg_{(S)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Mg(OH)_2 + H_{2(g)}$$

2- إحلال الخارصين مكان النحاس في مركب كلوريد النحاس:

$$Zn_{(S)} + CuCl_{2(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + Cu_{(S)}$$

لا يمكن عكس هذه التفاعلات. فغمر قضيب من النحاس في ملح خارصين لا يحدث تفاعل ولا يكتسي النحاس بطبقة من خارصين. كما أن غاز الهيدروجين لا يحل مكان العنصر في هيدروكسيد المغنيزيوم.
القائمة (2-7) تسمى السلسلة الكهروكيميائية وفيها تتضح مقدرة العناصر على إزاحة عناصر أخرى من محاليلها (إمكانية حدوث تفاعل أو عدمه).
الفلزات في السلسلة الكهروكيميائية تحل محل الفلزات التي تليها في القائمة أى أن أي فلز يمكن أن يزيح الفلزات أسفله في القائمة.



شكل 5-1
ينفجر خليط من أكسيد الحديد وعنصرالألومنيوم في تفاعل إحلال أحادي يُطلق عليه تفاعل 'ثيرميت'.

5-5 تفاعلات الإحلال المزدوج

في هذه التفاعلات يحدث تبادل عناصر أو أيونات من مركبات مختلفة، وفيها يتساوى عدد المتفاعلات وعدد النواتج:



من أمثلة تفاعلات الإحلال المزدوج:

1. تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة حيث يَستبدل الصوديوم جزيء نترات بذرة كلور التي تتحد مع أيون الفضة:

$$NaCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \rightarrow NaNO_{3(aq)} + AgCl_{(S)}$$

2. تفاعل كلوريد الباريوم وكبريتات المغنيزيوم حيث يحدث تبادل بين أيون الكبريتات وأيون الكلوريد بين المركبين:

$$BaCl_{2(aq)} + MgSO_{4(aq)} \rightarrow BaSO_{4(aq)} + MgCl_{2(aq)}$$



شكل 5-2
تبادل أيون الكرومات (CrO_4^{2-}) وأيون النترات (NO_3^-) بين كرومات البوتاسيوم ونترات الفضة في تفاعل إحلال مزدوج.

3. تفاعل كرومات البوتاسيوم ونترات الفضة حيث يحدث تبادل بين أيون الكرومات وأيون النترات:

$$K_2CrO_{4(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} \rightarrow 2KNO_{3(aq)} + Ag_2CrO_{4(s)}$$

قائمة 5-2 | السلسلة الكهروكيميائية

اسم العنصر	الرمز	الأيون
سيزيوم	Cs	Cs^+
روبيديوم	Rb	Rb^+
بوتاسيوم	K	K^+
صوديوم	Na	Na^+
ليثيوم	Li	Li^+
باريوم	Ba	Ba^{2+}
سترونسيوم	Sr	Sr^{2+}
كالسيوم	Ca	Ca^{2+}
مغنيزيوم	Mg	Mg^{2+}
الومنيوم	Al	Al^{3+}
منغنيز	Mn	Mn^{2+}
خارصين	Zn	Zn^{2+}
كروم	Cr	Cr^{3+}
حديد(II)	Fe	Fe^{2+}
كادميوم	Cd	Cd^{2+}
كوبولت	Co	Co^{2+}
نيكل	Ni	Ni^{2+}
قصدير	Sn	Sn^{2+}
رصاص	Pb	Pb^{2+}
انتمون	Sb	Sb^{3+}
بيزموث	Bi	Bi^{3+}
نحاس	Cu	Cu^{2+}
زئبق(II)	Hg	Hg^{2+}
فضة	Ag	Ag^+
ذهب	Au	Au^{3+}
بلاتين	Pt	Pt^{2+}

أكثر فاعلية

أكثر فاعلية

تتفاعل مع الماء

تتفاعل مع الأحماض المعدنية

تتفاعل فقط مع الأحماض المركزة المؤكسدة

تعتبر تفاعلات الترسيب من أهم تفاعلات الإحلال المزدوج، وتحدث عندما تتحد كاتيونات وأنيونات في المحاليل وينتج مركب أيوني غير ذائب (راسب).
الترسيب يحدث نتيجة لإختلاف ذوبانية الأملاح في المحاليل (الفصل 18).



شكل 3-5
يحل أيون الفلوريد (في تفاعل مزدوج) محل أيون الهيدروكسيد في هيدروكسي الأباتيت $(Ca_5(PO_4)_3OH)$ الذي يشكل 98% من مينا الأسنان، ويتكون الفلوروأباتيت $(Ca_5(PO_4)_3F)$ الأصلب و الأعلى مقاومة للتآكل. مصدر الفلوريد عادة يكون فلوريد الصوديوم أو القصدير المضاف لمعجون الأسنان.

توجد 6 قواعد يمكن أن تساعد في تحديد قابلية الجزيئات للذوبان ومن ثم الإجابة على السؤال: هل الملح يذوب في المحلول المائي أم يترسب؟

قواعد ذوبانية المركبات الأيونية في الماء

1. مع أيونات الكلوريد(CL^-)، البروميد(Br^-) و اليوديد(I^-))، جميع الكاتيونات تكوّن مركبات ذائبة عدا $Ag^+,\ \mathrm{pb}^{2+},\ Hg_2^{2+}$.
2. مع أيونات النترات (NO_3^-) ، الكلورات(CLO_4^-) و الأستات $(C_2\ H_3\ O_2^-)$)، جميع الكاتيونات تكوّن مركبات ذائبة.

3. مع أيون الكبريتات(SO_4^{2-})جميع الكاتيونات تكوّن مركبات ذائبة عدا $pb^{2+}, Ca^{2+}\mathrm{Ba}^{2+}, \mathrm{Sr}^{2+}$.

4. مع أيونات الكربونات(CO_3^{2-}) و الفوسفات(PO_4^{3-}))، جميع الكاتيونات تكوّن مركبات عديمة الذوبانية عدا عناصر المجموعة الأولى وأيون الأمونيوم (NH_4^+)

5. مع أيون الهيدروكسيد (OH^-)، جميع الكاتيونات تكون مركبات عديمة الذوبانية عدا عناصر المجموعة الأولى وأيونات الباريوم (Ba^{2+})، السترونشيوم (Sr^{2+}) والأمونيوم (NH_4^+).

6-5 تفاعلات الاحتراق

الاحتراق هو عملية الإتحاد مع الأكسجين والتي عادة يرافقها إنبعاث حرارة وضوء . هذه التفاعلات عبارة عن تفاعلات أكسدة – إختزال.
المركبات العضوية مثل الفحم والغاز الطبيعي تستخدم في عمليات الاحتراق لإنتاج الطاقة. في هذه التفاعلات تتكسر روابط الكربون و الهيدروجين و يرتبط الأكسجين بعنصر الكربون و الهيدروجين وتكون النواتج الرئيسة ثاني أكسيد الكربون وماء. من الأمثلة:

1- احتراق البيوتان

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10\ H_2O$$

2- احتراق الجلوكوز في عمليات التنفس البيولوجية

$$C_6H_{12}O_{6(S)} + 6O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)} + \text{طاقة}$$

7-5 تفاعلات التعادل



شكل 5-4
تفاعل تعادل بين هيدروكسيد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك في وجود الكاشف فينولفثالين.

يمكنك تعريف تفاعل التعادل حسب مفهوم برونشتد- لوري للحموض والقواعد (الفصل 12) بأنه تفاعل جزيئ مانح للبروتون (حمض) وجزيء مستقبل للبروتون (قاعدة).

تفاعلات التعادل نوع خاص من تفاعلات التبادل المزدوج. أيون الهيدروجين (H^+) في الحمض المتأين يتفاعل مع أيون الهيدروكسيد (OH^-) في القاعدة المتأينة ويتكون جزيئ من الماء، و بصورة عامة يكون الناتج ماء وملح متأين.

$$HA + B(OH) \rightleftharpoons BA + H_2O$$

يتفاعل حمض قوي مثل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) ويتكون مركب متعادل. البروتون يتحد مع أيون الهيدروكسيد ويتكون جزيء ماء.

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \dashrightarrow H_2O_{(l)}$$

من أمثلة تفاعلات التعادل:

تفاعل حمض الهيدروبروميك (HBr) و هيدروكسيد الصوديوم.

$$HBr_{aq} + NaOH_{aq} \rightarrow NaBr(aq) + H_2O_l$$

مختصر الفصل

- استطاع الكيميائيون تصنيف الكم الهائل من التفاعلات الكيميائية وحصرها في مجموعات محددة تسلك فيها المواد أنماط مميزة في تفاعلاتها الكيميائية.
- يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية بصورة عامة في: تفاعلات إتحاد، تفاعلات تفكك ، تفاعلات إحلال أحادي ، تفاعلات إحلال مزدوج ، تفاعلات إحتراق وتفاعلات تعادل.
- تنتظم الفلزات في السلسلة الكهروكيميائية حسب مقدرة فلز على إزاحة فلز آخر من محلوله. بالإطلاع على السلسلة يمكن معرفة إمكانية حدوث تفاعل أي عنصر مع العناصر الأخرى.
- تحل الفلزات في السلسلة الكهروكيميائية محل الفلزات التي تليها في القائمة.
- تعتبر تفاعلات الترسيب تفاعلات إحلال مزدوج وفيها تتحد كاتيونات وأنيونات في المحاليل وينتج راسب نتيجة لإختلاف ذوبانية الأملاح في المحاليل. توجد 6 قواعد لتحديد قابلية الجزيئات للذوبان والتنبؤ بإحتمال ذوبانية مركب أيوني في الماء أو تكوين راسب.

تمارين الفصل

1-5 في تفاعلات الإتحاد:

(أ) يتكون مركبان نتيجة لتفاعل مادتين أو أكثر

(ب) يتكون مركب واحد نتيجة لتفكك مادة واحدة

(ج) يتكون مركب واحدنتيجة لتفاعل مادتين أو أكثر

(د) يتكون مركب واحدنتيجة لتفاعل مادتين فقط

2-5 في تفاعلات التفكك:

(أ) يتكون مركبان نتيجة لتفاعل مادتين أو أكثر

(ب) يتفكك مركب إلى عناصره أو يكون مركبات أبسط

(ج) يتكون مركب واحدنتيجة لتفاعل مادتين أو أكثر

(د) عادة تفاعلات طاردة للحرارة

3-5 في تفاعلات الإحلال الأحادي:

(أ) يحل عنصر حر مكان عنصر آخر (أكثر فاعلية)

(ب) يحل عنصر حر مكان عنصر آخر (أقل فاعلية)

(ج) يمكن عكس التفاعل

(د) الفلزات تزيح الفلزات التي تسبقها في السلسلة الكهروكيميائية

4-5 اكتب المعادلات الأيونية والمعادلات النهائية للتفاعلات التالية مع مراعاة وزن المعادلات وتوضيح حالات المادة :

1. $Fe(NO_3)_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow$

2. $Pb(NO_3)_2(aq) + K_2SO_4(aq) \rightarrow$

5-5 اكتب المعادلات الأيونية والمعادلات النهائية للتفاعلات التالية مع مراعاة وزن المعادلات وتوضيح حالات المادة :

1. $AlSO_4(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow$

2. $CaCl_2(aq) + Na_3PO_4(aq) \rightarrow$

6-5 وضح إمكانية حدوث تفاعل بين:

كلوريد الحديد الثنائي + فوسفات الصوديوم

في حالة إمكانية حدوث تفاعل اكتب المعادلة الأيونية والمعادلة النهائية للتفاعل مع مراعاة وزن المعادلة وتوضيح حالات المادة.

7-5 مستخدماً المعلومات في الفقرة 6-7 وضح إمكانية حدوث تفاعل بين أزواج المركبات التالية. في حالة إمكانية حدوث تفاعل اكتب المعادلات الأيونية والمعادلات النهائية للتفاعلات مع مراعاة وزن المعادلات وتوضيح حالات المادة :

1. بروميد المغنيزيوم + خلات الصوديوم

2. نترات الصوديوم + كبريتات النحاس الثنائي

8-5 هل يحدث تفاعل بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم لمحلول نترات الكادميوم ؟ إذا كانت الإجابة بالإيجاب اكتب المعادلة النهائية للتفاعل.

9-5 صنف التفاعليين التاليين كتفاعلات أكسدة – إختزال ، تعادل، أو تفكك.

1. $Al(s) + OH^-(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3/2H_2(g) + [Al(OH)_4]^-(aq)$

2. $CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow Cl_2CO(l)$

10-5 صنف التفاعلات التالية كتفاعلات أكسدة – إختزال ، تعادل، أو تفكك.

1. $MgCl_2(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow MgCO_3(s) + 2NaCl(aq)$

2. $TiCl_4(1) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(1)$

3. $H_2SO_4(1) + 2NH_3(g) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(s)$

11-5 صنف كل تفاعل من التفاعلات التالية كتفاعل إحلال أحادي، إحلال مزدوج، تفاعل إتحاد أو تفكك.

1. $BaCl_2(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2HCl(aq)$

2. $2Zn_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2ZnO_{(S)}$

3. $Ca_{(S)} + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_{2(S)}$

12-5 صنف كل تفاعل من التفاعلات التالية كتفاعل إحلال أحادي، إحلال مزدوج، تفاعل إتحاد أو تفكك.

1. $K_2CO_{3(S)} \longrightarrow K_2O_{(S)} + CO_{2(g)}$

2. $CaO_{(S)} + SiO_{2(S)} \longrightarrow 2ZnO_{(S)}$

3. $SO_{2(g)} + 2H_2O(1) \longrightarrow CaSiO_{3(S)}$

13-5 هل تتوقع حدوث تفاعل ترسيب عند إضافة محلول كربونات الصوديوم (Na_2SO_4) لمحلول كبريتات الألومنيوم ($Al_2(SO_4)_3$) حسب المعادلة الأيونية التالية؟

$$2Na^+_{(aq)} + 3CO^{2-}_{3(aq)} + 2Al^{3+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow Al_2(CO_3)_{3(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

14-5 بين تفاعلات الإتحاد التي يمكن أن تحدث عندما يتفاعل فلز الباريوم (Ba) مع عناصر بروم (Br_2) و نيتروجين (N_2).

15-5 وضح إمكانية حدوث تفاعل ترسيب بين المركبين التاليين. إذا كانت الإجابة بالإيجاب اكتب المعادلات النهائية للتفاعل مع مراعاة وزن المعادلة وتوضيح حالات المادة :

يوديد الأمونيوم + نترات الفضة

16-5 بين هل يحدث تفاعل ترسيب بين المركبين التاليين. إذا كانت الإجابة بنعم اكتب المعادلات النهائية للتفاعل مع مراعاة وزن المعادلة وتوضيح حالات المادة :

كبريتات الأمونيوم + كلوريد الباريوم

17-5 بين إمكانية حدوث تفاعل ترسيب بين أزواج المركبات التالية اكتب المعادلات النهائية للتفاعلات مع مراعاة وزن المعادلات وتوضيح حالات المادة:

(أ) كربونات البوتاسيوم + هيدروكسيد الباريوم

(ب) نترات الألومنيوم + فوسفات الصوديوم

(ج) كلوريد البوتاسيوم + نترات الحديد الثنائي

18-5 هل يحدث تفاعل بإضافة محلول كبريتات الفضة لمحلول كلوريد الباريوم؟ إذا كانت الإجابة بنعم اكتب المعادلة النهائية للتفاعل.

الفصل 6

الجدول الدوري والعناصر

1-6 طبيعة العناصر

2-6 المجموعات والدورات

3-6 التوزيع الإلكتروني ودورية الخواص

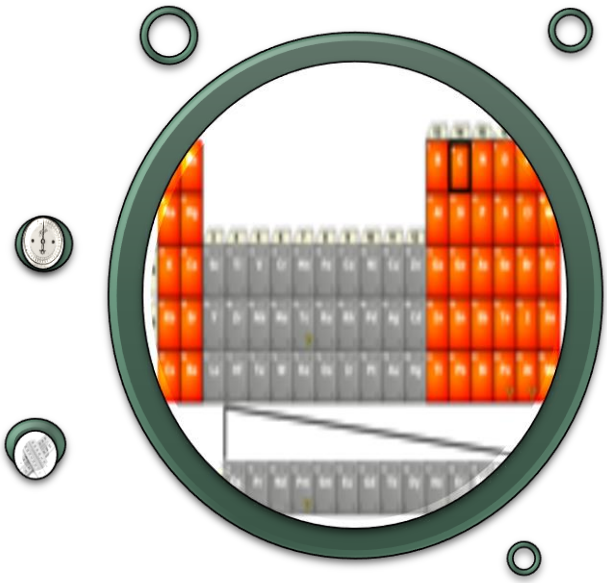
4-6 الشحنة النووية الفعالة (Z_{eff})

5-6 جهدالتأين

6-6 الكهرسلبية (EN)

7-6 الألفة الإلكترونية

8-6 إتجاهات السلوك الفلزي



بلغ عدد العناصر المعروفة أكثر من 20 عنصراً كيميائياً قبل نهاية القرن الثامن. وقبل نهاية القرن التاسع عشر وصل العدد إلى أكثر من 60 عنصراً ثم إلى 88 في عام 1923 ليصل العدد إلى أكثر من 100 عنصر قبل نهاية القرن العشرين. بعد ذلك و بحلول 2012 بلغ عدد العناصر المعروفة 118 عنصراً، منها 98 عنصراً تتواجد طبيعياً على سطح الأرض و 20 عنصراً أمكن تحضيرها في المختبرات النووية أو أستخلاصها من مخلفات المفاعلات النووية.

كانت ظاهرة ' السلوك الدوري' أو تكرارية خواص العناصر حافزاً للعلماء للبحث عن خاصية محددة يمكن بموجبها وضع العناصر الطبيعية في مجموعات (عائلات) وترتيبها في نمط يعكس هذا السلوك. صاحب أول إنجاز في هذا المجال هو العالم الروسي مندليف (1834 -1907). فبعد ترتيب العناصر في قائمة حسب قيم الكتل الذرية لاحظ مندليف أن العناصر بخصائص كيميائية متشابهة تستقر في أعمدة رأسية محددة وأن هذا الترتيب يتوافق مع العديد من الخواص الطبيعية مثل الكثافة ونقطة الإنصهار والحرارة النوعية. القائمة التي حوت 60 عنصراً كيميائياً أطلق عليها 'جدول مندليف'. وقد تنبأ مندليف بوجود عناصر لم تكن معروفة وقتها مثل الغازات النبيلة وترك لها مواقع محددة في الجدول.

من أبرز المعوقات التي برزت في جدول مندليف ثلاث حالات نتجت عن ترتيب مندليف للعناصر حسب الكتل الذرية، وبرز الخلل في ترتيب عناصر (1) الأرجون (Ar) والبوتاسيوم (K) (2) الكوبولت (Co) والنيكل(Ni) (3) التلوريوم (Te) واليود (I).

هكذا، في قائمة مندليف عنصر البوتاسيوم (عدد ذري 19) يسبق الأرجون (عدد ذري 18). كذلك عنصر اليود (53) يسبق التيلوريوم (52)، و النيكل (28) يسبق الكوبولت (27).

الجدول الدوري الحديث

يشمل الجدول الدوري الحديث جميع العناصر الكيميائية المعروفة مرتبة طبقاً لأعدادها الذرية ووفقاً لمبدأ البناء التصاعدي.

يعتبر الجدول الدوري مرجعاً أساسياً في دراسة الكيمياء و كافة العلوم الطبيعية و يستخدم كوسيلة فعالة لإستنباط أهم المعلومات المتعلقة بخصائص العناصر الكيميائية وتصنيفها ومن ثم استنتاج التفاعلات بين كافة فصائل العناصر.

يخضع ترتيب العناصر في الجدول للسلوك الدوري لخصائصها الكيميائية، والإلكترونات في مستويات الطاقة الخارجية هي التي تحدد هذه الخصائص. هكذا يحتل كل عنصر موقعه في مجموعة ودورة خاصة به فتتكرر الخواص الكيميائية بصفة دورية.

خواص العناصـــر دالات دورية لأعدادها الذرية، وهذا ما يعرف بالقانون الدوري.

1-6 طبيعة العناصر

يمكن تقسيم عناصر الجدول الدوري، بصورة عامة، إلى ثلاث مجموعات: فلزات ولافلزات وأشباه فلزات.

الفلزات

تمثل الفلزات غالبية العناصر الكيميائية وموقعها يسار ووسط الجدول الدوري. تتميز باللمعة والبريق و القابلية للتشكيل (الطرق لألواح والسحب لأسلاك). الفلزات بصورة عامة تتميز بكثافة عالية ونقاط إنصهار مرتفعة. أهم الإستثناءات في هذا الخصوص تتمثل في فلز الزئبق (السائل في الظروف العادية) والفلزات القلوية وهي عناصر رخوة بنقاط إنصهار منخفضة وكثافة متدنية (الليثيوم يطفو فوق سطح الماء (كثافته في حدود 0.5 جم\سم3).

تنخفض طاقة التأين (فقرة 6-5) في الفلزات، وإلكترونات التكافؤ ضعيفة الإرتباط وتتحرك بحرية خلال ذرات الفلز، وهو ما يفسر الموصلية الكهربائية و الحرارية التي تميز هذه المجموعة. الإلكترونات (الحرة) تتجمع في 'بحيرة' من الشحن السالبة ترتبط فيها جميع كاتيونات الفلز برابطة (فلزية) قوية مع منحها حرية الحركة والقدرة للإنسحاب خلال بعضها لتصبح قابلة للتشكيل والطرق والسحب.

يكون الفلز أقوى كلما ارتفعت أعداد إلكترونات التكافؤ. ذلك لأن قوة الروابط الفلزية تزداد مع زيادة الشحن السالبة. هكذا يمكن تفسير الطبيعة المرنة للعناصر القلوية حيث تضعف القوة الرابطة للكاتيونات (إلكترون خارجي واحد) فيتيسر إنسحابها خلال بعضها.

تتباين قوة النشاط الكيميائي في الفلزات بصورة واضحة؛ عناصر المجموعة الأولى والثانية (الفلزات القلوية والقلوية الترابية) تتفاعل بقوة في الهواء الرطب وفلزات مثل الحديد و النحاس تذوب في الأحماض وتتأكسد ببطء في الهواء الرطب. من ناحية أخرى، فلزات مثل الذهب والبلاتين لا تتأثر بالعوامل الجوية ولا تفقد لمعتها وبريقها المميز حتى لو ظلت مغمورة في الماء أو تحت التراب لعدة قرون.

تميل الفلزات في تفاعلاتها الكيميائية لمنح الإلكترونات (عوامل مختزلة) وتتأكسد لتكوِّن أكاسيد قاعدية.



شكل 6-1
لفلز الذهب (Au) قابلية فريدة للتشكيل حيث يمكن طرق واحد جرام في مساحة تصل 1.0 متر2 سمكها في حدود70 نانوميتر وهذ لا يتجاوز 230 ذرة من العنصر!.

اللافلزات

توجد معظم اللافلزات في أعلى الجانب الأيمن من الجدول الدوري، فيما عدا عنصر الهيدروجين الموجود في أعلى الجانب الأيسر بصورة إستثنائية.

توجد عناصر اللافلزات عادة في هيئة مركبات وتختلف عن الفلزات في معظم خواصها الفيزيائية وفي جميع خواصها الكيميائية. النيتروجين والأكسجين وبقية مكونات الهواء الجوي بالإضافة لعناصر الكلور والفلور جميعها من اللافلزات التي توجد في هيئة جزيئات ثنائية الذرات. الغازات النبيلة خاملة كيميائياً وتوجد في هيئتها الذرية، وهي عناصر نادرة في الطبيعة (عدا الأرجون الذي يشكل في حدود 1% من غازات الهواء الجوي).

اللافلزات رديئة التوصيل للحرارة والكهرباء. واللافلزات الصلبة هشه، تتهشم بسهولة وتفقد البريق والقابلية للطرق و للسحب، وهي عادة عناصر بكثافة متدنية و درجا ت إنصهار منخفضة.

من الاستثناءات المهمة لهذه القواعد الماس الذي يتشكل من عنصر الكربون لكنه أحد أصلب العناصر المعروفة.

تميل اللافلزات في تفاعلاتها لاكتساب الإلكترونات وتكوين مركبات أيونية مع الفلزات (المانحة للإلكترونات)، و اللافلزات تتأكسد وتكون أكاسيد حمضية.

أشباه الفلزات

مجموعة عناصر تتميز بخواص وسط بين الفلزية واللافلزية (لكنها تميل أكثر نحو العناصر اللافلزية).
تقع أشباه الفلزات على الخط المتعرج الفاصل بين الفلزات واللافلزات في الجدول الدوري. تبدأ بعنصر البورون (B) وتنتهي بعنصر البولونيوم (Po) (قائمة 2-6).
تتميز عناصر هذه المجموعة عن الفلزات واللافلزات بكونها أشباه موصلات؛ حيث أن مقاومتها الكهربائية وسط بين الموصلات والعوازل. ولعدد من أشباه الفلزات مثل السليكون والجيرمانيوم دور مهم في مجال الصناعات الإلكترونية الحديثة حيث يمكن التحكم في درجة الموصلية الكهربائية بإضافة عناصر أخرى لتلائم صناعة الصمامات والدوائر الإلكترونية في أجهزة الإتصالات والحواسيب والخلايا الشمسية وغيرها.
توجد تصنيفات فرعية وراء التصنيف العام تضم عائلات من العناصر الكيميائية (قائمة 2-6). الفلزات القلوية في المجموعة الأولى عناصر طرية وخفيفة ونشطة كيميائياً (تميل لفقد الإلكترونات لتكون أيونات موجبة)، في حين توجد عناصر فلزية أكثر صلابة وأقل فاعلية في المجموعة 2 (عائلة القلويات الترابية). من ناحية أخرى توجد عناصر فلزية أخرى ذات كثافة عالية. هذه المجموعة خاملة كيميائياً ومقاومة للتاكل وتضم عناصر مثل النحاس (Cu) والفضة (Ag) والذهب (Au) والبلاتين (Pt).

أيضاً يمكن تقسيم عناصر الجدول الدوري في 4 مجموعات رئيسة:

1. عناصر ممثلة وتشمل العناصر في المجموعات 1–2 (I و II) والمجموعات 13–17 (7A - 1A)
2. غازات نبيلة في المجموعة 18
3. فلزات إنتقالية المجموعات 3 – 12 (المجموعة B)
4. عناصر إنتقالية داخلية وتشمل :

(أ) عناصر الأتربة النادرة (لانثانيدات) وتضم 14 عنصراً تقع بين لانثانوم (La-57) وهافنيوم (Hf-72)

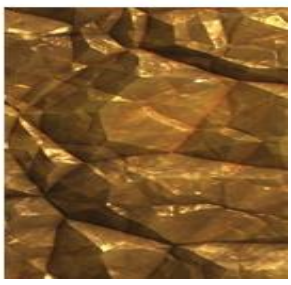
(ب) أكتنيدات (أكتنويدات) وتضم 15 عنصراً من أكتنيوم (Ac-89) وحتى ثوريوم (Th-90).

2-6 المجموعات والدورات

بالإطلاع على الجدول الدوري (ص 116)، يلاحظ أن العناصر تنتظم في 14 مجموعة (أعمدة رأسية) و 7 دورات (صفوف أفقية). وحسب القانون الدوري فإن خواص العناصر تتدرج مع زيادة العدد الذري من المجموعة 1، خلال الدورات وحتى المجموعة 14 ثم تعود لتبدأ بالمجموعة الأولى في نسق يضع كل عنصر في مكانه الطبيعي من مجموعته حيث تشترك عناصر كل مجموعة في خصائصها وفي عدد إلكترونات المدارات الخارجية، وحيث تُحدد إلكترونات التكافؤ الدورة التي ينتمى إليها كل عنصر.

تتضح دورية الخواص في دراسة تدرج وتكرارية القيم لعدد منخواص العناصر الطبيعية.

قائمة 6-1 | أمثلة من عناصر شائعة من فلزات، لافلزات و أشباه فلزات

فلزات	لافلزات	أشباه فلزات
		
النحاس Cu	البروم Br	السليكون Si
		
الحديد Fe	اليود I_2	الأنتمون Sb
		
الزئبق Hg	الكربون (جرافيت)C	الزرنيخ As
		
الذهب Au	النيتروجين N_2 (سائل)	البورون B

تحتل العناصر القلوية الترابية المجموعة الثانية و الهالوجينات في المجموعة 17 والغازات النبيلة ضمن المجموعة 18... يلاحظ أيضاً أن العناصر الفلزية تحتل المجموعات يسار ووسط الجدول الدوري بينما تحتل العناصر اللافلزية في يمين الجدول. وتتدرج الخواص الفلزية من اليسار الى اليمين حيث توجد أشباه الفلزات في الحدود الفاصلة بين المجموعتين.

تستبدل الأرقام العربية (حسب توصيات الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والكيمياء التطبيقية (IUPAC)) بالأرقام الرومانية المستخدمة في الترقيم التقليدي لمجموعات الجدول الدوري (18 مجموعة) . لكن قد يُستخدم الترقيم الروماني بمرافقة العربي وذلك لتوضيح بعض خصائص المجموعات.

العناصر بأعداد ذرية 83 أو أعلى عناصر غير مستقرة (جميع نظائرها نشطة إشعاعياً). العناصر بأعداد ذرية أعلى من 95 عناصر مشعة لا توجد في الطبيعة لكنها تحضر صناعياً من العناصر الثقيلة عن طريق التفاعلات النووية (الفصل 20). العناصر من 83 وحتى 94 عناصر مشعة وغير مستقرة لكنها توجد في الطبيعة إما بسبب طول أعمارها أو لأنها تتوالد باستمرار نتيجة الإنحلال الإشعاعي لعناصر مشعة أخرى. العناصر بأعداد ذرية 82 أو أدنى جميعها عناصر مستقرة عدا العنصر 43 (تكنيتيوم) والعنصر 61 (بروميثيوم).

توجد معظم العناصر في هيئة مركبات. يستثنى من ذلك العناصر النبيلة مثل الذهب والبلاتين والإريديوم بالإضافة للغازات النبيلة والتي توجد أيضاً في هيئتها الحرة.

النظير بثموت–209 ظل يعتبر أثقل نظير مستقر، حتى أثبتت دراسات حديثة أنه مشع لجسيمات ألفا ولكن بعمر نصف في حدود 20 ترليون عام.

تمرين 6-1

1. انسب كلاً من العناصر التالية لمجموعته (فلزات، لافلزات أو أشباه فلزات)

Zn , Xe, Br, Sr, Au, As, K, Ca, Sr, Cl, P

2. رتب الأيونات التالية تصاعدياً حسب أحجامها

Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}

3. اكتب رقم الدورة ورقم المجموعة لعناصر الزرنيخ (As)، الكلور (Cl) و الأرجون (Ar)
4. في العناصر التالية ما هو العنصر الأعلى مقاومة للتأين (المتميز بأعلى قيمة طاقة تأين)

الصوديوم (Na) ، البوتاسيوم (K)، المغنيزيوم (Mg)، الكالسيوم (Ca)، الفلور (F)

3-6 التوزيع الإلكتروني ودورية الخواص في الجدول الدوري

تنتظم العناصر في الجدول الدوري بترتيب تصاعدي حسب أعدادها الذرية. بالإتجاه من اليسار إلى اليمين عبر الدورات، أو بالإتجاه من أعلى إلى أسفل المجموعات تظهر تغيرات دورية منتظمة في العديد من خواص العناصر بدلالة أعدادها الذرية. تتعلق دورية الخواص بعامل التشابه في التوزيع الإلكتروني داخل مجموعات أو عائلات العناصر وتظهر في خواص مثل نقطة الأنصهار وحجم الذرة والكثافة و الخواص الفلزية الأخرى. وتعتبر دورية الخواص أداة فعالة لمعرفة الخواص العامة لأي عنصر بمجرد تحديد مكانه في الجدول الدوري.

قائمة 2-6 | عائلات العناصر في الجدول الدوري

العائلة	المجموعة	عناصر المجموعة
لافلزات		H,C,N,O,S,P,Se
فلزات قلوية	المجموعة 1	K,Rb,Cs,Fr Na, Li,
فلزات قلوية ترابية	المجموعة 2	Mg,Ca,Sr,Ba,Ra Be,
فلزات إنتقالية	العناصر في	المجموعات من 3 إلى 12 عدا لانثانيدات وأكتنيدات
أشباه فلزات		B,Si,Ge,As,Sb,Te,Po
فلزات ضعيفة		Al,Ga,In,Tl,Pb,Bi,Uug,Uuh,
هالوجينات	المجموعة 17	F,Cl,Br,I,At
غازات نبيلة	المجموعة 18	He,Ne,Ar,Xe,Rn,Uuo
عناصر ترابية نادرة	لانثانيدات	Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu
أكتنيدات		Ac,Th,Pa,U,Up,Pu,Am,Cm,Bk,Cf,Es,Fm,Md,No,Lr

4-6 الشحنة النووية الفعالة (Z_{eff})

الشحنة النووية الفعالة هي الشحنه الموجبة المؤثرة فعلياً على إلكترون في ذرة متعددة الإلكترونات. عامل التنافر في الإلكترونات الداخلية التي تقع بين النواة والإلكترونات الخارجية يؤدي الى حجب الأخيرة عن الشحنة النووية التي تصبح في جميع الحالات أقل من شحنة البروتونات في النواة .للشحنة النووية الفعالة تأثير مباشر في تدرج خواص العناصر في الجدول الدوري.
الشحنة النووية الفعالة يمكن تقديرها بالصيغة التالية:

$$Z_{eff} = z - s$$

حيث:

Zeff = الشحنة النووية الفعالة
Z = العدد الذري (عدد البروتونات)
s = عدد الإلكترونات الحاجبة

تقدير الشحنة النووية الفعالة لإلكترونات التكافؤ في ذرة ألومنيوم (Al):

التوزيع الإلكتروني لعنص الألومنيوم $[Ne]3S^2 3P^1$

العدد الذري (Z) = 13

إلكترونات الحجب (S) = 10

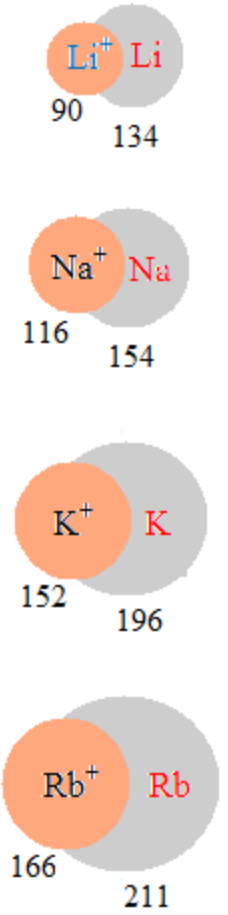
الشحنة النووية الفعالة (Z_{eff}) = 13 - 10 = +3

نصف قطر الذرة

يعبر نصف قطر الذرة عن حجم الذرة، ويشير إلى المسافة بين نواة الذرة ونهاية السحابة الإلكترونية حيث إلكترونات التكافؤ وذلك بإعتبار أن الذرة مستديرة الشكل. أنصاف أقطار الذرات تقاس فقط حالة كونها مرتبطة في جزيئ، ويعرف نصف قطر ذرة بأنه نصف المسافة بين مركز ذرتين متماثلتين في رابطة كيميائية.

يتناقص نصف قطر الذرة (أو الحجم الذري) بالإنتقال من اليسار إلى اليمين خلال مجموعات العناصر الممثلة حيث تتزايد الشحنة النووية الفعالة باكتساب النواة مزيد من الشحنة الموجبة (بروتونات) وتزداد قوة الجذب بين النواة والإلكترونات التي ترتفع اعدادها مع الإنتقال إلى اليمين عبرالدورة حيث تضاف الإلكترونات لنفس غلاف الطاقة فلا تزيد من قوة الحجب. هكذا يكون لذرات العناصر القلوية أكبر قيم لأنصاف الأقطار بينما يكون لذرات الهالوجينات أصغرها.

يزداد الحجم الذري (نصف القطرالذري) بالإتجاه أسفل المجموعة؛ ذلك نتيجة لزيادة عدد المدارات الإلكترونية والمزيد من حجب النواة عن الإلكترونات الخارجية التي يصل إليها الحد الأدنى من الشحنة الموجبة في النواة (رغم زيادة البروتونات مع الإتجاه الى أسفل المجموعة).



شكل6- 2
مقارنة حجم الذرات والأيونات في عناصر المجموعة الأولى. (أنصاف الأقطار بوحدة بيكوميتر (pm).

نصف قطر الأيون

نصف قطر الأيون تقدير لحجم الأيون ويساوي نصف المسافة بين مركز أيون سالب وأيون موجب متجاورين في مركب أيوني صلب، ويُعيّن عادة بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية (XRD).

الكاتيونات دائماً أصغر من الذرات الأم. ذلك لأنه بفقد إلكترون ينخفض التنافر بين الإلكترونات وتنكمش السحابة الإلكترونية. من ناحية أخرى ، الأنيونات دائماً أكبر من الذرات الأم لأن إضافة إلكترون تعزز التنافر بين الإلكترونات وتتسع السحابة الإلكترونية.

5-6 جهدالتأين

يمثل جهد التأين (أو طاقة التأين) أدنى مقدار من الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأضعف إرتباطاً وإزالته من ذرة معزولة في الحالة الغازية ليتكون أيون موجب الشحنة.

تمثل طاقة التأين المولية أدنى قيمة من الطاقة اللازمة لإزالة واحد إلكترون من كل ذرة في مول من الذرات في الحالة الغازية.

يُعيّن جهد التأين بوحدة جول\ مول أو بوحدة إلكترون فولت \ ذرة، ويعكس مقدار طاقة الربط للإلكترون الخارجي وبالتالي مدى قابلية الذرة للتفاعل مع ذرات أخرى. جهد التأين الأول يتعلق بإزالة أول إلكترون من الذرة. يليه جهد التأين الثاني ثم الثالث. قيمة جهد التأين الثاني أكبر من الأول، وقيمة جهد التأين الثالث أكبر من الثاني. ذلك لأن نزع إلكترون (سالب) من ذرة متعادلة أيسر من نزعه من أيون موجب.

إلكترونات التكافؤ هي الأبعد عن مركز الذرة و الأقل تأثراً بشحنة النواة وبالتالي الأكثر قابلية للإزالة. بإنتهاء إلكترونات التكافؤ تحدث قفزة كبيرة في طاقة التاين. يتضح ذلك في مقارنة طاقتي التأين الأولى والثانية في ذرة الصوديوم (قائمة 3-6):

$$Na^{0}_{(g)} \rightarrow Na^{+}_{(g)} + e^{-} \qquad +496\ kJ$$

ترتفع قيم جهد التأين مع زيادة العدد الذري عبر الدورة (قائمة 3-6). يُفسر ذلك بزيادة البروتونات في النواة مما يؤدي إلى زيادة الشحنة النووية الفعالة ومن ثم زيادة قوة الجذب الواقعة على الإلكترونات في المدارات الخارجية و زيادة الطاقة اللازمة لإزالة أحد تلك الإلكترونات.

يزداد حجم الذرة تدريجياً بالإتجاه إلى أسفل المجموعات في الجدول الدوري، وتتباعد إلكترونات التكافؤ عن مركز الذرة حيث النواة. يؤدي ذلك إلى إضعاف الشحنة النووية الفعالة ويميل جهد التأين للانخفاض. يتضح ذلك من الشكل (3 -6) حيث تبدأ كل دورة بأقل قيمة جهد تأين مولي في فلز قلوي، ثم تقفز لتنتهي بأعلى قيمة في غاز نبيل.

نصف القطر (الحجم) بالنسبة لأيونات في سلسلة متساوية الإلكترونات يتأثر فقط بقيمة العدد الذري (Z). على سبيل المثال في السلسلة Na^{+} Ne F^{-}، للأيون Na^{+} أعلى قيمة Z و أصغر حجم، و للأيون F^{-} أصغر قيمة Z و أكبر حجم.



شكل 3 -6
التدرج في قيم جهد التأين بدلالة العدد الذري للعناصر من الهيدروجين إلى البوتاسيوم

قائمة 6-3 | مقارنة قيم جهد التأين في عناصر الدورة الثالثة

جهد التأين			
العنصر	الأول	الثاني	الثالث
الصوديوم	496	4,560	
المغنيزيوم	738	1,450	7,730
الألومنيوم	577	1,816	2,881
السيليكون	786	1,577	3,228
الفسفور	1,060	1,890	2,905
الكبريت	999.6	2,260	3,375
الكلور	1,256	2,295	3,850
الأرجون	1,520	2,665	3,945

6-6 الكهرسلبية (EN)

الكهرسلبية (أو السالبية الكهربائية) مقياس لقدرة الذرة على جذب زوج الكترونات في رابطة كيميائية، و هي خاصية متعلقة بطاقة التأين والألفة الإلكترونية.

الفرق في قيم الكهرسلبية بين الذرات عامل رئيس في تكوين الروابط وفي تحديد أعدادها وأنواعها ومن ثم في حدوث التفاعلات الكيميائية وتكوين المركبات.

تزداد قيم الكهرسلبية (شكل 6- 4) بالإتجاه من اليسار إلى اليمين عبر الدورة نتيجة لزيادة الشحنة النووية الفعالة و قوة الجذب المتنامية بين الشحنة الموجبة في النواة والإلكترنات في المدارات الخارجية. من ناحية أخرى تتناقص قيم الكهرسلبية بالإتجاه إلى أسفل المجموعات نتيجة لزيادة المسافة بين النواة وإلكترونات غلاف التكافؤ، مما يؤثر سلباً على عامل الجذب بين الإلكترونات والنواة.

هكذا يكون لعنصر الفلور كهرسلبية أعلى من الكلور (أسفله) ومن الأكسجين (يساره).

المقياس الأكثر استخداماً لتقدير الكهرسلبية هو مقياس باولنج (Pauling). لعنصر الفلور (الأعلى كهرسلبية بين العناصر) القيمة 4 في مقياس باولنج، ولعنصر السيزيوم (Cs) القيمة الأدنى (0.7).

مثال 1-6

في مجموعات العناصر التالية عيّن العناصر بأعلى و أدنى طاقة تأين وعلل.

(أ) Mg, Si, S (ب) Mg, Ca, Ba

(ج) F, Cl, Br (د) Ba, Cu, Ne

الإجابة

(أ) العناصر في نفس الدورة وبنفس مستوى الطاقة. عنصر Mg بأدنى طاقة تأين لأنه بأدنى قيمة شحنة نووية فعالة. للعنصر S أعلى شحنة نووية فعالة وبالتالي أعلى طاقة تأين.

(ب) جميع العناصر في نفس الدورة ولها نفس قيمة الشحنة النووية الفعالة. لعنصر Mg أعلى طاقة تأين لأنه يستخدم أقل عدد من مستويات الطاقة. عنصر Ba بأكبر عدد من مستويات الطاقة وبالتالي أدنى قيمة لطاقة التأين.

(ج) جميع العناصر في نفس الدورة لها نفس قيمة الشحنة النووية الفعالة. لعنصر F أعلى طاقة تأين لأنه يستخدم أقل عدد من مستويات الطاقة. عنصر Br بأكبر عدد من مستويات الطاقة وبالتالي أدنى قيمة لطاقة التأين.

(د) يختلف الوضع بالنسبة لعناصر في مجموعات ودورات مختلفة. في ذرة Ba أدنى قيمة طاقة تأين و أكبر عدد من مستويات الطاقة ومن ثم أدنى قيمة شحنة نووية فعالة.لعنصر Ne أعلى طاقة تأين بسبب القيمة العالية للشحنة النووية الفعالة و أقل عدد من مستويات الطاقة.

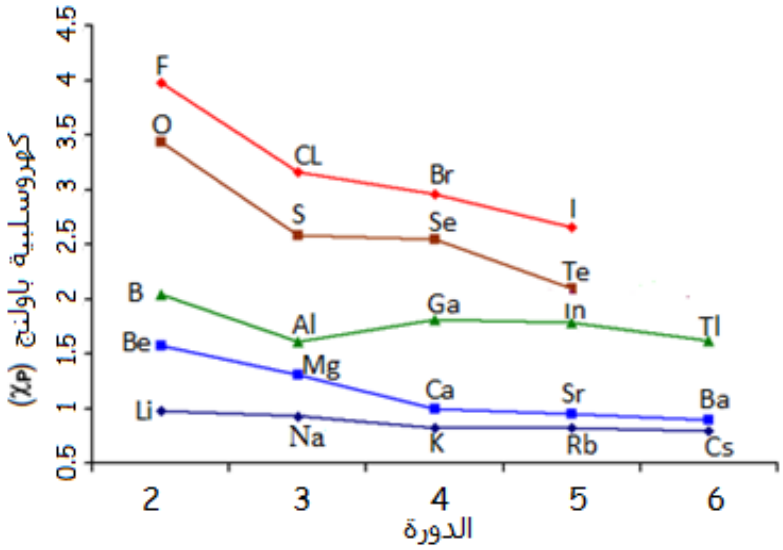
7-6 الألفة الالكترونية

الألفة الإلكترونية هي الطاقة المتعلقة بإضافة الكترون في المدار الخارجي لذرة في الحالة الغازية وتحولها إلى أيون سالب. على سبيل المثال يمكن أن تكتسب ذرة كلور الكترون واحد وتتحول إلى أيون سالب:

$$Cl^{0}_{(g)} + e^{-} \rightarrow Cl^{-}_{(g)}$$

تتميز عناصر اللافلزات عادة بألفة الكترونية سالبة. أي أنها يمكن أن تكتسب إلكترون في تفاعل طارد للحرارة. ذلك لأن الإلكترون المضاف يجعل التوزيع الإلكتروني في الذرة أكثر استقراراً .

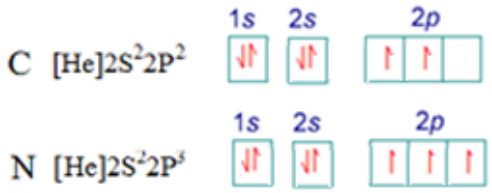
إضافة الكترون لذرة متعادلة مثل ذرة أكسجين تُحدث تغير طارد للحرارة، لكن إضافة إلكترون آخر تتطلب طاقة. ذلك لأن الإلكترون (السالب) يُدفع في أيون شحنتة سالبة لينتج أيون ثنائي الشحنة O^{2-} فتصبح الألفة الإلكترونية الثانية للذرة تغيُر ماص للحرارة.



شكل 6- 4
تدرج كهرسلبية باولنج (المحور الصادي) بالإتجاه إلى اليسار
عبر الدورات 2 – 6

تزداد الألفة الإلكترونية ،بصورة عامة، بالانتقال من اليسار إلى اليمين عبر الدورة في الجدول الدوري. ذلك نتيجة لزيادة عدد الإلكترونات والبروتونات الذي يؤدي بدوره إلى زيادة قوة الجذب بين الشحنة الموجبة في النواة و الإلكترونات في الغلاف الخارجي وما يتبع ذلك من تناقص حجم الذرات والقابلية لإستضافة إلكترون (في تغير طارد للحرارة).
من ناحية أخرى تتناقص قيم الألفة الإلكترونية بالإنتقال من أعلى إلى أسفل المجموعات نتيجة للزيادة المضطردة في عدد المدارات ومن ثم تباعد الإلكترونات عن النواة مما يضعف قوة الجذب و صعوبة اكتساب إلكترون جديد.

- لعناصر اللافلزات في الدورة الثانية ألفة الكترونية أدنى من عناصر الدورة الثالثة (أسفل منها). يفسر ذلك بأن الإتجاه إلى أسفل المجموعة يقود إلى زيادة حجم الذرة ويُحدث إنفراج للألكترونات في الغلاف الخارجي للذرة فيُضعف التنافر بينها ويتيسر دخول إلكترون جديد.
- لعنصر الكربون (C) ألفة الكترونية عالية (122-) بينما للعنصر المجاور (النيتروجين (N)) ميل ضعيف للإلكترونات (ألفة الكترونية موجبة قيمتها 9+) . يمكن تفسير ذلك بمقارنة التوزيع الإلكتروني في الذرتين حيث يتضح وجود ثبات نسبي في ذرة النيتروجين بسبب شغل نصف مستويات الطاقة.



يتضح من النموزج أعلاه أن مدارات 2P في ذرة الكربون تحتوي على 2 إلكترون وأنه بإضافة الكترون ثالث يُملأ الفراغ ويتحقق استقرار في التوزيع الإلكتروني للذرة. بالنسبة لذرة النيتروجين يحدث ثبات نسبي بشغل مستويات المدارات 2P نصفياً حيث يحتوي كل مدار على إلكترون واحد. إضافة إلكترون لأحد هذه المدارات يخل بحالة التماثل في التوزيع الإلكتروني وتصبح العملية غير مفضلة.

قائمة 4-6 | الألفة الإلكترونية والتوزيع الإلكتروني للعناصر العشرة الأولى في الجدول الدوري

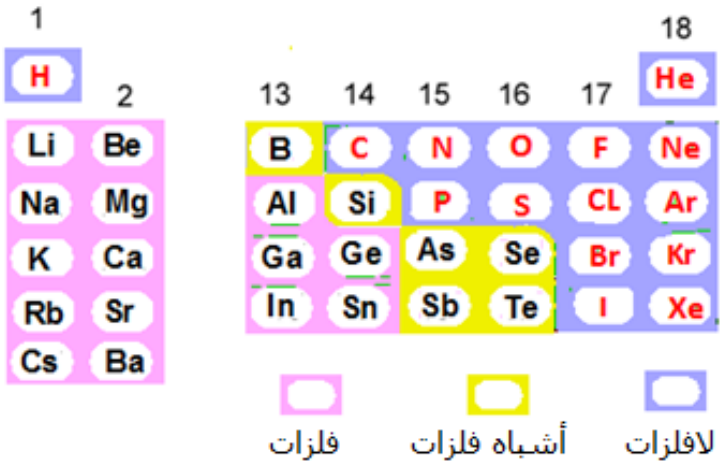
العنصر	الألفة الإلكترونية (كجول\مول)	التوزيع الإلكتروني
H	72.8	$1s^1$
He	<0	$1s^2$
Li	59.8	[He] $2s^1$
Be	<0	[He] $2s^2$
B	27	[He] $2s^2$ $2p^1$
C	122.3	[He] $2s^2$ $2p^2$
N	<0	[He] $2s^2$ $2p^3$
O	141.1	[He] $2s^2$ $2p^4$
F	328.0	[He] $2s^2$ $2p^5$
Ne	<0	[He] $2s^2$ $2p^6$

8-6 إتجاهات السلوك الفلزي

تتضاءل الخاصية الفلزية بالإتجاه من اليسار إلى اليمين عبر دورات الجدول الدوري. يحدث ذلك نتيجة لتناقص حجم الذرات ومن ثم ضعف القابلية لفقد الإلكترونات (إرتفاع طاقة التأين) والميل لاكتساب المزيد من الإلكترونات لملء أغلفة التكافؤ (زيادة الألفة الإلكترونية). في هذا الإتجاه يتقلص الفارق في قيم الكهرسلبية بين عنصرين وتصبح الروابط أقل أيونية ويتنامى ميل الذرات نحو تكوين روابط تساهمية وتدريجياً تختفي الخاصية الفلزية. يتضح هذا السلوك بمقارنة خواص أحد الأملاح في ثلاثة من عناصر الدورة الثانية. فبينما يُعرف كلوريد ليثيوم كمركب أيوني مصهوره موصل جيد للكهرباء فإن التوصيل الكهربائي يضعف في مصهور كلوريد بريليوم وينعدم في كلوريد بورون الذي يكوّن روابط تساهمية خالصة.

من ناحية أخرى بالإتجاه الى أسفل مجموعات الجدول الدوري ومع الزيادة المطردة في عدد الأفلاك تتناقص الشحنة النووية الفعالة مع تناقص قوة الجذب بين الشحنة الموجبة في النواة والإلكترونات السالبة التي تصبح أقل ارتباطاً وأكثر عرضة للفقد وتبدأ العناصر تدريجياً في اكتساب الخاصية الفلزية.

تدرج الخواص الفلزية يبدو بصورة أوضح في عناصر المجموعة 14 حيث يعتبر عنصر الكربون (في رأس المجموعة) عنصر لافلزي مثالي والعناصر أسفله (السليكون (Si) والجيرمانيوم (*Ge*)) أشباه فلزات،أسفل منها فلزات حقيقية هي القصدير الأبيض (Sn) والرصاص (Pb).



شكل 6-5
تدرج الخواص في عناصر المجموعات الرئيسة

مختصر الفصل

- يخضع ترتيب العناصر في الجدول للسلوك الدوري لخصائصها الكيميائية، والإلكترونات في مستويات الطاقة الخارجية هي التي تحدد هذه الخصائص.
- يتوافق ملأ الأفلاك مع زيادة الطاقة فيحتل كل عنصر موقعه في مجموعة ودورة خاصة به وتتكرر الخواص الكيميائية بصفة دورية.
- تُرتب العناصر في الجدول الدوري حسب أعدادها الذرية في دورات (أفقية) ومجموعات (رأسية).
- تتشابه الخواص في عناصر كل مجموعة نتيجة لدورية الخواص ، بينما تختلف خواص العناصر في الدورة الواحدة.
- تحتل عناصر اللافلزات أعلى يمين الجدول الدوري، أشباه الفلزات في يسار الوسط والفلزات في باقي الجدول.

تمارين الفصل

1-6 حدد رقم الدورة و و رقم المجموعة لكل عنصر من العناصر التالية:

(أ) Be (ب) Ca (ج) Al (د) V

(هـ) Ga (و) Hg (ز) Po (ح) U

2-6 عيِّن العناصر التي تتوافق مع الأوصاف التالية:

(أ) عنصر قلوي في الدورة 4.

(ب) هالوجين في الدورة 3.

(ج) عنصر بأدنى كتلة ذرية بين عناصر الأتربة النادرة.

(د) عنصر فلزي في المجموعة 7 والدورة 4.

3-6 اكتب التوزيع الالكتروني وعيِّن العدد الذري لكل عنصر من العناصر التالية:

(أ) عنصر في الدورة 2 والمجموعة السادسة.

(ب) عنصر في الدورة 3 والمجموعة الثالثة.

(ج) عنصر في الدورة 4 والمجموعة الثانية.

(د) غاز نبيل من الدورة 3.

4-6 في الأزواج التالية بيِّن العنصر بأصغر نصف قطر ذري:

(أ) Ca أم Ni

(ب) Na أم K

(ج) Si أم S

(د) P أم N

5-6 في الأزواج التالية بيِّن العنصر بأعلى خاصية فلزية:

(أ) Pb أم Sn

(ب) B أم Al

(ج) Sr أم Ag

(د) Br أم As

6-6 أكمل الفراغات في الجدول التالي:

العنصر	عدد الالكترونات في المستويات الإلكترونية					
	المستوى الأول	المستوى الثاني	المستوى الثالث	المستوى الرابع	دورة العنصر	مجموعته
أ	2	2	—	—	الثانية	الثانية
ب	2	4	—	—		
ج	2	8	6	—		
د	2	8	8	—		
ه	2	8	8	1		

7-6 أكمل الفراغات في الجدول التالي مستعيناً بالمثالين المحلولين:

رمز العنصر أو الأيون	العدد الذري	عدد الالكترونات	توزيع الكترونات العنصر أوالأيون على المستويات	
			المستوى الأول	المستوى الثاني
P	15	15	2	8
P^{+5}	15	10	2	8
Ne	10			
S^{-2}	16			
Mg	12			
K^{+1}	19			
Cl	17			

8-6 اكتب تفسيراً مختصراً لما يلي:

أ- تزداد طاقة التأين الأولى للذرات خلال الدورات.

ب- طاقة التأين الأولى لعنصر البورون أدني من البيريليوم.

ج- طاقة التأين الأولى للأكسجين أدني من النيتروجين .

9-6 اكتب تفسير مختصر لما يلي:

أ- تتناقص طاقة التأين الأولى أسفل المجموعات .

ب- يتميز الهيليوم بأعلى طاقة تأين أولى.

ج- طاقة التأين الثانية دائماً أعلى من طاقة التاين الأولى.

10-6 علل الحقائق التالية:

أ- يتناقص الحجم الذري خلال الدورات.

ب- يتزايد الحجم الذري أسفل المجموعة.

ج- تكون الكاتيونات أصغر من الذرات الأم.

هـ- الأنيونات أكبر من الذرات الأم.

11-6 عنصر برقم ذري 21 يكون:

(أ) هالوجين.

(ب) عنصر قلوي

(ج) أحد العناصر الممثلة.

(د) أحد العناصر الإنتقالية.

12-6 عنصر برقم ذري 88 يكون:

(أ) من الغازات النبيلة.

(ب) عنصر قلوي.

(ج) من الفلزات القلوية الترابية.

(د) من عناصر الأتربة النادرة.

13-6 عرف مصطلح القانون الدوري.

14-6 أنسب كلاً من العناصر التالية لمجموعته (فلزات، لافلزات أو أشباه فلزات):

Li, Ba, Zr, Ni, Au, S, Cu, F, Sr, He

15-6 حدد رقم الدورة ورقم المجموعة لكل عنصر من العناصر التالية:

Ba, Co, Cd, Si, I, Xe

16-6 اكتب تعريفاً مختصراً لما يلي:

جهدالتأين، الشحنة النووية الفعالة، الكهرسلبية، الألفة الالكترونية .

17-6 وضح كيف تؤثر الشحنة النووية الفعالة (Z_{eff}) على حجم الذرة، جهد التأين والكهرسلبية عبر الدورات.

18-6 بالإطلاع على الجدول الدوري رتب مجموعات العناصر التالية ترتيباً تصاعدياً حسب الحجم الذري:

(أ) Sr, Ca, Rb (ب) Se, Br, Cl (ج) I, Xe, Ba

19-6 بالإطلاع على الجدول الدوري رتب مجموعات العناصر التالية ترتيباً تصاعدياً حسب الحجم الذري:

(أ) Ca, Mg, Sr (ب) K,Ga, Ca (ج) Br, Rb, Kr

20-6 بالإطلاع على الجدول الدوري رتب العناصر في المجموعات التالية ترتيباً تصاعدياً حسب طاقة التأين:

(أ) Kr, He, Ar

(ب) Sb, Te , Sn

(ج) K, Ca, Rb

(د) I, Xe, Cs

21-6 في جدول مندليف العناصر مرتبة حسب:

(أ) الزيادة في الكتلة الذرية

(ب) الزيادة في العدد الذري

(ج) الترتيب الأبجدي

(د) تاريخ اكتشاف العنصر

22-6 أحد العناصر التالية من اللافلزات.

(أ) كبريت

(ب) منغنيز

(ج) ألومنيوم

(د) بيريليوم

23-6 ذرة بعدد بروتونات أعلى من عدد النيوترونات تسمى:

(أ) جزيئ

(ب) نظير

(ج) أنيون

(د) كاتيون


الجدول الدوري للعناصر
الرقم الكتلي
الرقم الذري
رمز العنصر
اسم العنصر
15 31.0 P فسفور
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
1 1.0 H هيدروجين
2 4.0 He هيليوم
3 6.9 Li ليثيوم
4 9.0 Be بيريليوم
5 10.8 B بورون
6 12.0 C كربون
7 14.0 N نيتروجين
8 16.0 O أكسجين
9 19.0 F فلور
10 20.2 Ne نيون
11 23.0 Na صوديوم
12 24.3 Mg مغنيزيوم
13 27.0 Al الومنيوم
14 28.1 Si سيليكون
15 31.0 P فسفور
16 32.1 S كبريت
17 35.5 Cl كلور
18 40.0 Ar أرجون
19 39.1 K بوتاسيوم
20 40.1 Ca كالسيوم
21 45.0 Sc سكانديوم
22 47.9 Ti تتانيوم
23 50.9 V فاناديوم
24 52.0 Cr كروم
25 54.9 Mn منغنيز
26 55.9 Fe حديد
27 58.9 Co كوبولت
28 58.7 Ni نيكل
29 63.6 Cu نحاس
30 65.4 Zn خارصين
31 69.7 Ga جاليوم
32 72.6 Ge جيرمانيوم
33 74.9 As زرنيخ
34 79.0 Se سيلينيوم
35 79.9 Br بروم
36 83.8 Kr كريتون
37 85.5 Rb روبيديوم
38 87.6 Sr سترونشيوم
39 88.9 Y اتريوم
40 91.2 Zr زركونيوم
41 92.9 Nb نيوبيوم
42 95.9 Mo مولبدينيوم
43 98 Tc تكنيتيوم
44 101.1 Ru روثينيوم
45 102.9 Rh روديوم
46 106.4 Pd بالاديوم
47 107.9 Ag فضة
48 112.4 Cd كادميوم
49 114.8 In انديوم
50 118.7 Sn قصدير
51 121.8 Sb انتمون
52 127.6 Te توليريوم
53 126.9 I يود
54 131.3 Xe زينون
55 132.9 Cs سيزيوم
56 137.3 Ba باريوم
57 - 71 La - Lu
72 178.5 Hf هافنيوم
73 181.0 Ta تانتالم
74 183.9 W تنغستان
75 186.2 Re رينيوم
76 190.2 Os أوزميوم
77 192.2 Ir اريديوم
78 195.1 Pt بلاتين
79 197.0 Au ذهب
80 200.6 Hg زئبق
81 204.4 Tl ثاليوم
82 207.2 Pb رصاص
83 209.0 Bi بزموث
84 209.0 Po بولونيوم
85 210.0 At أستاتين
86 222.0 Rn رادون
87 223.0 Fr فرانسيوم
88 226.0 Ra راديوم
89 -103 Ac - Lr
104 (261) Rf
105 (262) Db
106 (266) Sg
107 (264) Bh
108 (277) Hs
109 (268) Mt
110 (281) Ds
111 (272) Rg
112 (285) CN
113(284) Uut
114 (289) Fl
115 (288) Uup
116 (293) Lv
117 ??? Uus
118 (294) Uuo
لانثانيدات
57 138.9 La لانثانوم
58 140.1 Ce سيريوم
59 140.9 Pr براسيوديميوم
60 144.2 Nd نيوديميوم
61 144.9 Pm بروميثيوم
62 150.4 Sm ساماريوم
63 152.0 Eu يوروبيوم
64 157.3 Gd جادولينيوم
65 158.9 Tb تيربيوم
66 162.5 Dy ديسبروزيوم
67 164.9 Ho هولميوم
68 167.3 Er اربيم
69 168.9 Tm ثوليوم
70 173.1 Yb اتيربيوم
71 175.0 Lu لوتيتيوم
أكتينيدات
89 227.0 Ac أكتينيوم
90 232.0 Th توريوم
91 231.0 Pa بروتاكتينيوم
92 238.0 U يورانيوم
93 237.0 Np نبتونيوم
94 244.0 Pu بلوتونيوم
95 243.1 Am أمريشيوم
96 247.1 Cm كوريوم
97 247.1 Bk بيركيليوم
98 251.1 Cf كاليفورنيوم
99 252.1 Es أينشتاينيوم
100 257.0 Fm فيرميوم
101 257.0 Md مندليفيوم
102 259.0 No نوبيليوم
103 262.0 Lr لورنشيوم

الفصل 7 الربط الكيميائي

7-1 رموز لويس

7-2 الرابطة الأيونية

7-3 الرابطة التساهمية

7-4 كتابة رموز لويس

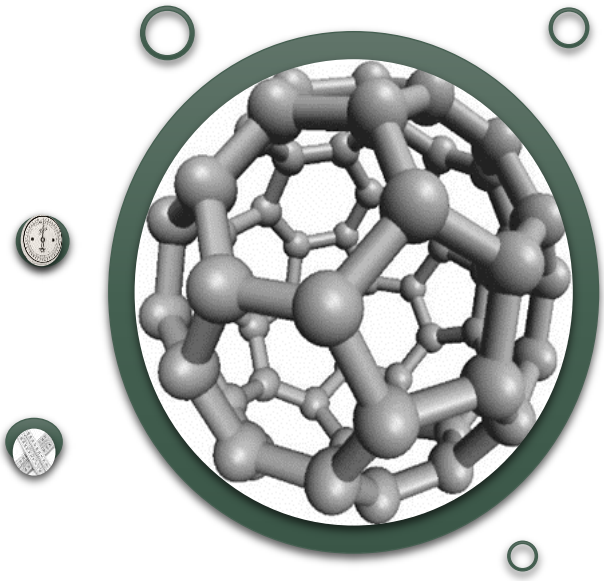
7-5 أعداد التكافؤ

7-6 تركيب الرنين

7-7 الشحنة التقديرية

7-8 الكهرسلبية وقطبية الروابط

7-9 نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ : الأشكال الهندسية للجزيئات



تمثل الروابط الكيميائية قوى التجاذب التي تربط الذرات في الجزيئات وتتحكم في بنية وخواص المركبات الكيميائية. أيضاً تحدد طبيعة الرابطة الكيميائية طبيعة تفاعلاتها و كمية الطاقة المنبعثة أو المكتسبة أثناء تلك التفاعلات.

تنشأ الرابطة الكيميائية بين ذرتين بمشاركة إلكترونات التكافؤ وهي إلكترونات الغلاف الخارجي للذرات. و تتحد الذرات متى ما أدى ذلك إلى تكوين جزيئات أدنى طاقة وأكثر استقراراً.

بصورة عامة تتكون روابط أيونية أو تساهمية (مشتركة). هذه الروابط تتنوع حسب تنوع الذرات المكونة للرابطة؛ فتوجد رابطة فلز مع فلز، لافلز مع لافلز أو فلز مع لافلز.

هذا ويعتقد أن السبب في حالة الاستقرار المميزة للغازات النبيلة وجود مدارات S و P خارجية مشغولة بإلكترونات (ns^2np^6). الروابط الكيميائية تتعلق بهذا الترتيب والذي يعرف بقاعدة الثمانية التي تنص على أنه: عندما ترتبط الذرات فإنها تفقد أو تكتسب أو تشارك في إلكترونات ليصل العدد في الغلاف الخارجي (غلاف التكافؤ) إلى 8 إلكترونات. قاعدة الثمانية تنطبق على عدد كبير من العناصر لكنها تنطبق بوجه خاص على عناصر الدورة الثانية. عنصر الهيدروجين ينصاع للقاعدة الثنائية وينتمي في ذلك لعنصر هيليوم (2 إلكترون في الغلاف الخارجي).

ذرة الهيدروجين يمكن أن تكتسب الكترون واحد لتكوّن أيون الهيدريد السالب (H^-) وتكتسب بذلك التوزيع الإلكتروني لعنصر الهيليوم.

1-7 رموز لويس

رموز منسوبة للعالم لويس تستخدم لتحديد إلكترونات التكافؤ وتوصيف الروابط بين ذرات الجزيئ. رمز لويس يتكون من رمز العنصر وحوله عدد من النقاط (نقاط لويس) تمثل إلكترونات التكافؤ. القائمة (1-7) تحوي رموز لويس لبعض العناصر التمثيلية. وحيث أن رقم المجموعة في الجدول الدوري يساوي عدد الإلكترونات الخارجية في ذرات عناصر المجموعة، يكون لعناصر كل مجموعة رموز لويس متشابهة يتساوى فيها عدد نقاط لويس.

قائمة 1-7 | رموز لويس لعناصر الدورات 1-4

	1A(1)	2A(2)	3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
	ns^1	ns2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
1	H							He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

2-7 الرابطة الأيونية

قـاعـدة لويس تتعلق بـإلكترونـات التكـافؤ وقاعدة الثمانية تتعلق بتعيين الروابط بين العناصر.

الرابطة الأيونية عبارة عن قوى تجاذب تنشأ نتيجة تجاذب كهرستاتيكي بين أيونات موجبة (كاتيونات) وأيونات سالبة (أنيونات). وحسب قانون كولوم فإن طاقة التجاذب (أو التنافر) بين وحدتين تتناسب طردياً مع حاصل ضرب الشحن وعكسياً مع المسافة بينهما:

$$|E| \propto \frac{|q_1 q_2|}{r^2}$$

حيث : E ≡ الطاقة، q_2 و q_1 ≡ قيم الشحن، r ≡ المسافة بين الشحنتين.Cl_2^0

تنفجر قطعة صغيرة من فلز الصوديوم في جو من غاز الكلور ويتكون ملح كلوريد الصوديوم حسب المعادلة الكيميائية التالية:

$$2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2NaCl_{(s)} + \text{طاقة}$$

يمكن تمثيل التفاعل بالتبادل الإلكتروني التالي:

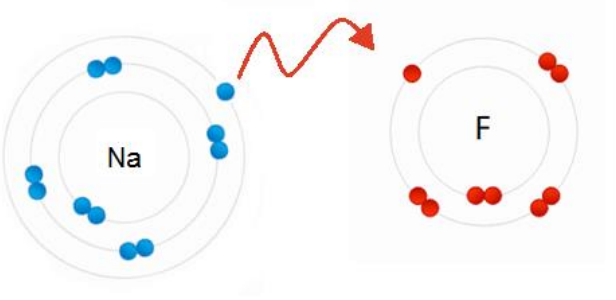
$$Na^0 \rightarrow Na^+ + 1e^-$$

$$Cl_2^0 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

وبجمع المعادلتين:

$$2Na^0 + Cl_2^0 \rightarrow 2(Na^+ + Cl^-)$$

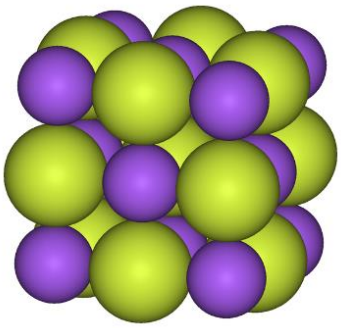
ينتقل إلكترون من أفلاك غلاف التكافؤ في ذرة الصوديوم فتتحول إلى أيون موجب (كاتيون) بتوزيع إلكتروني ($1s^2 2s^2 2p^6$)، وتكتسب ذرة الكلور إلكترون وتتحول إلى أيون سالب (أنيون) بتوزيع إلكتروني ($1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6$). هكذا يكتسب الصوديوم التوزيع الإلكتروني للغاز النبيل نيون (Ne) و يكتسب الكلور توزيع الأرجون (Ar). تنشأ رابطة أيونية (كهربائية) بين أيون الصوديوم وأيون الكلور، ويتكون مركب أيوني متعادل، وتصل إلكترونات التكافؤ في ذرة الصوديوم وذرة الكلور إلى حالة الثمانية (شكل 7-1).



شكل 7-1 الرابطة الأيونية بين ذرتي صوديوم وفلور

تمنح ذرة الصوديوم (طاقة تأين منخفضة) واحد إلكترون لذرة الفلور (ألفة إلكترونية موجبة)، ويتساوى التوزيع الإلكتروني للأيونات مع توزيع الهيليوم والنيون. التجاذب الكهرستاتيكي يربط الأيونات ببعضها، وينتهي الحال بتكوين نسيج أيوني ثلاثي الأبعاد (شكل 7-2).

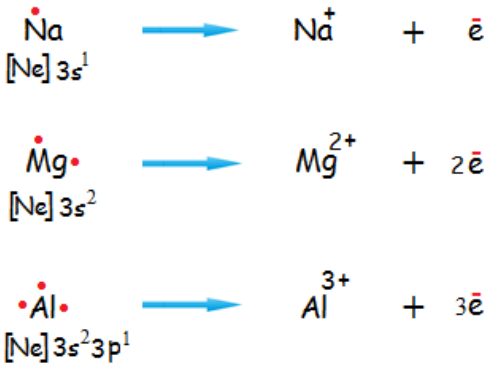
تتكون الروابط الأيونية بين ذرات بفوارق كبيرة في الميول لفقد أو اكتساب إلكترونات. هذه الحالة تتحقق بصورة خاصة في حالة تفاعل فلزات المجموعة 1 و المجموعة 2 مع لافلزات المجموعة 17 وبعض العناصر في المجموعة 16.



شكل 7-2
بلورة فلوريد الصوديوم (أيونات Na^+ باللون البنفسجي وF^- باللون الأخضر).

- ذرة الفلز (طاقة تأين منخفضة) تفقد 1- 3 إلكترون ويتكون أيون موجب.
- ذرة اللافلز (ألفة إلكترونية عالية) تكتسب 1- 3 إلكترون ويتكون أيون سالب

تكتسب ذرات العناصر الفلزية التوزيع الإلكتروني للغاز النبيل (السابق) بعد فقد جميع الإلكترونات في المدارات الفرعية الخارجية. يمكن توضيح ذلك باستخدام نقاط لويس لثلاثة عناصر من الدورة 3.



من ناحية أخرى، ذرات عناصر المجموعة 17 (الهالوجينات) تكتسب إلكترون واحد ويتحقق التوزيع الإلكتروني للغاز النبيل (أمامها)، ويتكون أيون بشحنة سالبة (1-) تعادل الشحنة الموجبة في أيون الفلز.



الياقوت (Al_2O_3) من المركبات الأيونية الطبَعية الصلبة.

بصورة عامة المركبات الأيونية:

- تتميز بالصلابة وبدرجات إنصهار عالية كما هو الحال في معظم المركبات الصلبة والصخرية
- تذوب في الماء لتكون محاليل قابلة للتحليل الكهربائي
- مصهورها قابل للتحليل الكهربائي

استقرار المركبات الأيونية

يتأثر استقرار المركب الأيوني بما يعرف بطاقة الشبكة البلورية وهي عبارة عن كمية الطاقة اللازمة لفصل واحد مول من المادة الأيونية الصلبة إلى أيونات في الحالة الغازية. وهذه تساوي كمية الطاقة المنبعثة عندما يتكون واحد مول من مركب أيوني من أيونات موجبة وسالبة في الحالة الغازية.

قائمة 7-2 | نقاط الإنصهار والغليان لبعض المركبات الأيونية

المركب		نقطة الإنصهار (°C)	نقطة الغليان (°C)
بروميد السيزيوم	$CsBr$	636	1300
يوديد الصوديوم	NaI	661	1304
كلوريد المغنيزيوم	$MgCl_2$	714	1412
بروميد البوتاسيوم	KBr	734	1435
كلوريد الكالسيوم	$CaCl_2$	782	>1600
كلوريد الصوديوم	$NaCl$	801	1413
أكسيد المغنيزيوم	MgO	2852	3600

على سبيل المثال ينبعث 774 جول من الطاقة ليتحد واحد مول من أيونات الصوديوم في الحالة الغازية مع واحد مول من أيونات الكلوريد في الحالة الغازية ويتكون واحد مول من كلوريد الصوديوم الصلب.
أيضاً يتأثر استقرار المركب الأيوني بطاقة التأين (جهد التأين) بالنسبة للفلز، والألفة الإلكترونية بالنسبة للافلز؛ فكلما انخفضت طاقة التأين وارتفعت الألفة الإلكترونية كلما كان المركب أكثر استقراراً.

تمرين 7-1

أ- أرسم تركيب لويس لذرات Be و Se مع توضيح الشحنة في الأيونات الناتجة

ب- ما هو المركب الناتج من إتحاد العنصرين ؟

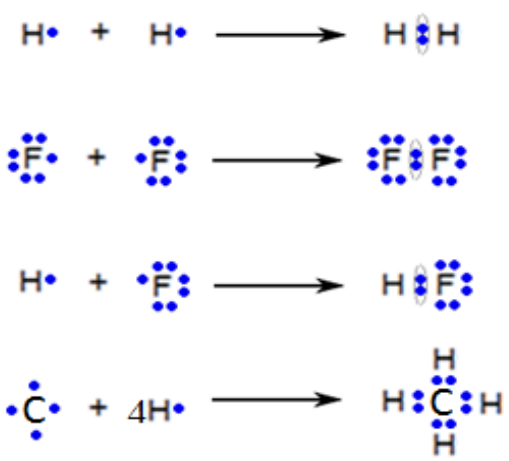
7-3 الرابطة التساهمية

رابطة مشتركة تتكون عادة بين ذرات عناصر اللافلزات ذات الشحن الكهربائية المتقاربة. في هذه الذرات تتحقق حالة الثمانية (أو الحالة الثنائية) بمشاركة الإلكترونات حيث تشارك كل ذرة بواحد إلكترون أو أكثر (من إلكترونات التكافؤ) في الرابطة التساهمية. استقرار المركبات التساهمية يعزى لقوى الجذب الكهرستاتيكي بين الشحن السالبة في إلكترونات الرابطة والشحن الموجبة في النواتين والتي تفوق قوى التنافر بين إلكترونات الرابطة. بتعبير آخر،

تنشأ رابطة تساهمية نتيجة الموازنة بين تجاذب نواة – إلكترون من جهة وتنافر إلكترون – إلكترون و نواة – نواة من جهة ثانية.
تقاس قوة الرابطة بطاقة تفكك الرابطة وهي الطاقة المطلوبة للتغلب على قوة التجاذب بين ذرتين. وتعرّف طاقة تفكك الرابطة بتغير المحتوى الحراري القياسي لكسر الروابط في واحد مول من الجزيئات الغازية. وبما أن كسر الروابط عملية ماصة للحرارة فإن طاقة الرابطة دائماً تكون موجبة. على سبيل المثال المحتوى الحراري لأحد روابط C -H في الإيثان (C_2H_6) يساوي 423.0 كيلوجول \مول، ويعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$CH_3CH_2-H \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + H\cdot \qquad \Delta H = 423 \text{ كيلوجول\مول}$$

تُمثل الرابطة التساهمية المُفردة بخط (-) أو بنقطتين (:) وهي الرابطة الأكثر إنتشاراً في المركبات، وفي العديد من الجزيئات مثل الهيدروجين (H_2)، الفلور (F_2)، فلوريد الهيدروجين (HF)، الميثان (CH_4) والأمونيا (NH_3).



شكل 7-3 روابط تساهمية مفردة

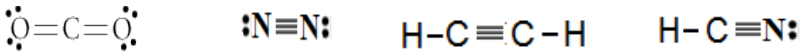
توجد الرابطة التساهمية المُفردة في عناصر اللافلزات في المجموعات 14 — 17، لكن عنصر الكربون هو الأكثر ألفة تكافؤية. ذلك يفسر مقدرة العنصر على تكوين سلاسل طويلة ومستقرة كما يشاهد في المركبات العضوية. وكلما إبتعدت العناصر عن الكربون (من الجهتين) في الجدول الدوري كلما تدنت الألفة التكافؤية، حتى ينتهي الحال بالعناصر القلوية والقلوية الترابية أو بعناصر الغازات النبيلة حيث ينعدم وجود الروابط التساهمية.
الروابط التساهمية توجد أيضاً ضمن تشكيلات الأيونات متعددة الذرات مثل أيون الكربونات (شكل 7-4 أ) وأيون الهيبوكلوريت (شكل 7-4 (ب)).



(ب) (أ)

شكل 4-7
روابط تساهمية في أيونات متعددة الذرات
(أ) أيون الكربونات (ب) أيون الهيبوكلوريت

تتحقق قاعدة الثمانية في العناصر اللافلزية في الدورة الثانية بالمشاركة في زوجين أو ثلاثة أزواج من الإلكترونات في روابط تساهمية مزدوجة (=) أو ثالثية (≡):



سيانيد الهيدروجين | إيثاين | نيتروجين | ثاني أكسيد الكربون

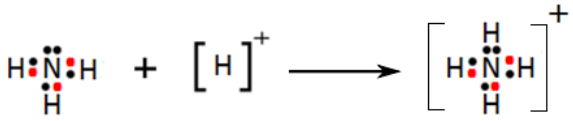
الرابطة التساهمية التساندية

تتكون الرابطة التساهمية التساندية نتيجة مساهمة ذرة بمنح زوج من إلكترونات غير رابطة لذرة أخرى حيث تصل كلاهما مرحلة الاستقرار.

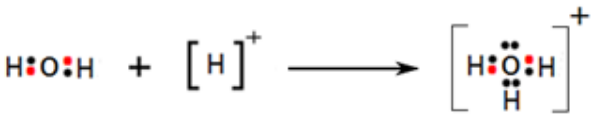
$$A: + B \longrightarrow A:B$$

يوجد- على سبيل المثال- زوج إلكترونات حر في ذرة نيتروجين الأمونيا (NH_3). هذا الزوج يمكن أن يُمنح لأيون الهيدروجين الموجب (H^+) حيث يتوفر مدار فارغ ويُنتج أيون الأمونيوم (NH_4^+).

الأمونيا تفاعلت كقاعدة والبروتون تفاعل كحمض:



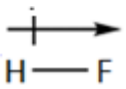
كذلك يتكون أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) من قاعدة (H_2O) و حمض (H^+). (طالع حموض وقواعد لويس في الفصل 12):



الرابطة التساهمية القطبية

تنشأ الرابطة التساهمية القطبية بين عنصرين عندما تتباين الكهرسلبية. في هذه الحالات لا تتوزع الكثافة الإلكترونية بالتساوي بين الذرتين حيث تنجذب الإلكترونات ناحية الذرة الأعلى كهرسلبية فتحمل شحنة جزئية سالبة (δ^-) بينما تحمل الذرة الأخرى شحنة جزئية موجبة (δ^+). في مركب فلوريد الهيدروجين (HF) تتكون الرابطة من ذرتين بقيم كهرسلبية متباينة. ذرة الفلور (الأعلى كهرسلبية) تميل إلى جذب زوج إلكترونات في الرابطة ناحيتها فتزداد الكثافة الإلكترونية حولها وتكتسب شحنة جزئية سالبة بينما تكتسب ذرة الهيدروجين شحنة جزئية موجبة.

يُرمز لقطبية الروابط التساهمية بسهم ($\longrightarrow$) يتجه إلى القطب السالب ، أو بالرموز $\delta+$ و $\delta-$:

$H^{\delta+}-F^{\delta-}$ أو 

تقاس قطبية الرابطة عملياً بقيمة العزم القطبي (μ) الذي ينشأ عندما تنفصل الشحن بين الأيونات في رابطة أيونية أو بين الذرات في رابطة تساهمية.
العزم القطبي يساوي المسافة بين الشحن مضروبة في الشحنة ويعين بوحدة ديباي (D)، وقيمة كبيرة للعزم القطبي تدل على مادة ذات قطبية عالية،

1ديباى $= 3.34 \times 10^{-30}$ كولوم. متر

قطبية الجزيئات

قطبية جزيئ تساوي مجموع قطبية الروابط في مكوناته. لكن عند تعيين قطبية الجزيئات يجب أخذ الشكل الهندسي في الاعتبار. ذلك لأن وجود رابطة قطبية لا يعني بالضرورة جزيئ قطبي. على سبيل المثال في جزيئ ثاني أكسيد الكربون يوجد فرق كبير في الكهرسلبية بين الكربون (2.5) والأكسجين (3.5) مما يجعل كلا الرابطتين $C=O$ روابط قطبية. لكن جزيئ CO_2 مستو وتتجه روابطه 180° عن بعضها، وهكذا تتوازن قطبية الرابطتين فلا يبقى في الجزيئ عزم قطبي.



شكل 7- 5 جزيئ ثاني أكسيد الكربون
الشحنتان السالبتان متماثلتان (لون أزرق) على جانبي
الشحنة الموجبة (لون أحمر)
العزم القطبي في جزيئ ثاني أكسيد الكربون = صفر (μ = 0 D)

من ناحية أخرى في جزيئ الماء ذرتان متماثلتان في روابط مع ذرة مركزية. لكن في جزيء الماء عزم قطبي معتبر (μ = 1.85 D)، والسبب أن السحابة الإلكترونية تكون منجذبة في كل رابطة O – H ناحية الذرة الأعلى كهرسلبية (ذرة الأكسجين). في هذه الحالة لا تلغي قطبية الروابط بعضها البعض حيث يتميز الجزيئ بشكل منحن (شكلV).



شكل 7- 6 جزيئ الماء

الأسهم الزرقاء تمثل قطبية الروابط
بينما يمثل السهم الأحمر قطبية الجزيئ.
العزم القطبي في جزيئ الماء يساوي 1.85
كولوم.متر (μ = 1.85 D)

القوى القطبية من أهم العوامل المؤثرة في الخواص الطبيعية للمادة، والتي تشمل نقطة الإنصهار والغليان والتوتر السطحي. و هي القوى التي تزيد من إحتمال أن يكون المركب مادة سائلة أو صلبة في الظروف العادية. على سبيل المثال ثاني أكسيد الكربون (44 جم\ مول) مركب غازي في الظروف العادية في حين أن سينيد الميثيل (CH_3CN) بكتلة مولية 41 جم\مول مركب سائل.

7-4 كتابة رموز لويس

يمكن تعيين رموز لويس لأي عنصر في المجموعات الرئيسة (المجموعة A) بإتباع الخطوات التالية:

1- حدد عدد إلكترونات التكافؤ بمعرفة مجموعة العنصر في الجدول الدوري (1A – 8A)
2- أرسم نقاط بعدد الإلكترونات حول رمز العنصر
3- ضع النقاط بالتدريج ثم اجعلها في أزواج حتى نفاد العدد:

- بالنسبة لذرة فلز فإن العدد الكلي للنقاط هو أقصى عدد من الإلكترونات يمكن أن تفقده ذرة الفلز لتكون أيون موجب (كاتيون).
- بالنسبة لذرة لافلز عدد النقاط غير المزاوجة هو عدد الإلكترونات التي تصبح مزاوجة نتيجة (أ) اكتساب إلكترونات وتكوين أيون سالب أو (ب) المشاركة في إلكترونات وتكوين روابط.

كتابة رموز لويس للمركبات

بإحصاء إلكترونات التكافؤ ومساعدة قاعدة الثمانية يمكنك كتابة رموز لويس لمعظم مركبات العناصر الممثلة أو الأيونات متعددة الذرات بإتباع الخطوات التالية:

الخطوة 1: تحديد طبيعة المركب:

- المركبات الثنائية (فلز + لافلز) عادة مركبات أيونية.
- إذا كان الفلز من المجموعة 1 أو المجموعة 2 (عدا Be) يكون المركب أيوني.
- مركبات اللافلزات تحتوي فقط على روابط تساهمية.

الخطوة 2: تعيين العدد الكلي لإلكترونات التكافؤ:

أحصاء الإلكترونات الخارجية (إلكترونات الربط) في جميع ذرات الجزيئات المتعادلة. بالنسبة للأيونات السالبة (أضف) وبالنسبة للأيونات الموجبة (أطرح) عدد الإلكترونات التي تشير اليها شحنة الأيون.

الخطوة 3: إختيار ذرة مركزية و ترتيب الذرات والأيونات للحصول على صورة هيكلية للمركب:

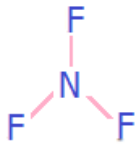
- الذرة المركزية عادة تكون ذرة لافلز (عدا H أو O)، وعادة تكون بأدنى رقم مجموعة وأدنى قيمة كهرسلبية.
- ذرة الهيدروجين وذرات الهالوجينات تكون رابطة احادية واحدة (ترتبط بذرة واحدة فقط) وتبقى عادة في أطراف الجزيئات.
- ترتيب الذرات حول الذرة المركزية.

يمكن استخدام جزيئ ثلاثي فلوريد النيتروجين NF_3 كمثال :



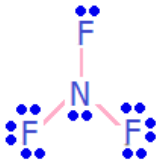
الخطوة 4: تعيين عدد الروابط في الجزيئ:

- رسم خط (—) بين الذرات الطرفية والذرة المركزية للدلالة على زوج من إلكترونات التكافؤ أو للدلالة على رابطة احادية.
- يجب أن يكون على الأقل رابطة أحادية واحدة بين الذرات المرتبطة.
- طرح الإلكترونات المستخدمة في الروابط من العدد الكلي المحسوب في الخطوة (1)



الخطوة 5: توزيع الإلكترونات على الذرات الطرفية:

- توزيع الإلكترونات المتبقية على الذرات الطرفية بحيث لا تحصل ذرة على أقل من 8 إلكترونات (عدا H).



الخطوة 6: التحقق من الوضع الثماني

- التحقق من الوضع الثماني في جميع الذرات.
- وضع الإلكترونات المتبقية حول الذرة المركزية لتكتمل حالة الثمانية.
- إذا لم تحصل الذرة المركزية على 8 إلكترونات يستخدم زوج من إلكترونات أحد الذرات الطرفية في إنشاء رابطة ثنائية.

يُعبر عن القطبية كمياً بالعزم القطبي، وهذا يساوي قيمة الشحن الجزئية على جانبي الجزيئ (بوحدة كولوم) مضروبة في المسافة بينهما (بوحدة متر).

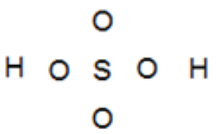
كتابة صيغة لويس للمركب H_2SO_4 والتحقق من قاعدة الثمانية

1- الذرات الثلاث لافلزية. إذن كل الروابط تساهمية

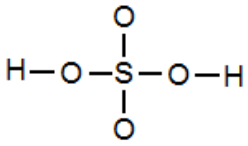
2- العدد الكلي للإلكترونات الخارجية = 32

H	=	2×1	02
S	=	1×6	06
O	=	4×6	24
المجموع	=		32

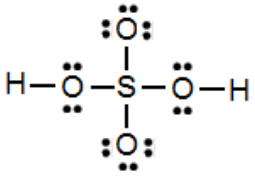
3- عادة في الجزيئات المحتوية على H و O ترتبط ذرة الهيدروجين بذرة الأكسجين التي ترتبط بدورها بذرة أخرى (في هذه الحالة S) وتكون الصيغة الهيكلية للمركب:



4- أستخدم 12 إلكترون في 6 روابط :



5-



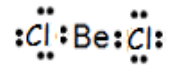
∴ قاعدة الثمانية تحققت

إستثناءات قاعدة الثمانية

تتعلق إستثناءات قاعدة الثمانية بالذرة المركزية حيث يزيد أو ينقص عدد إلكترونات الغلاف الخارجي عن العدد 8. أهم هذه الإستثناءات يمكن ايجازها في الحالات التالية:

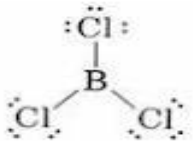
- يخضع الهيدروجين لقاعدة ' ثنائية' حيث يسع غلاف التكافؤ عدد 2 إلكترون فقط ويتفرد بالتوزيع الإلكتروني لعنصر الهيليوم (He) وهو الغاز النبيل الأقرب.
- لا تكوِّن فلزات المجموعة الرابعة (4B) مركبات أيونية (+4)، بل تخالف القاعدة فتفقد إلكترونين وتكون أيونات (+2).
- لا ينصاع عنصر البيزموت Bi في المجموعة 15 للقاعدة ويكوِّن أيون (+3)
- يوجد أقل من 8 إلكترونات في الغلاف الخارجي لعدد من المركبات التساهمية مثل كلوريد البيريليوم ($BeCl_2$) وكلوريد البورون (BCl_3) (4 و 6 إلكترونات على التوالي).

بالنسبة للعناصر الإنتقالية، حيث توجد أغلفة (d)، تستبدل قاعدة '18- الكترون' بقاعدة الثمانية.



كلوريد البيريليوم

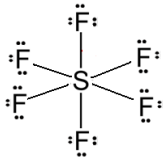
($BeCl_2$)



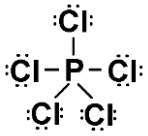
كلوريد البورون

(BCl_3)

- الجزيئات بأعداد شاذة من الإلكترونات الخارجية مثل أكسيد النتريك NO (11 إلكترون خارجي) وثاني أكسيد النتروجين NO_2 (17 إلكترون خارجي) . في الحالتين للنيتروجين أقل من 8 إلكترونات.
- الغلاف d في عناصر الدورة الثالثة يسع حتى 18 إلكترون. لذرة الفسفور في خامس كلوريد الفسفور PCl_5 ولذرة الكبريت في سادس فلوريد الكبريت SF_6 أكثر من 8 إلكترونات في الغلاف الخارجي وتتكون أكثر من 4 روابط تساهمية.



سادس فلوريد الكبريت
(SF_6)



خامس كلوريد الفسفور
(PCl_5)

5-7 أعداد التكافؤ

عدد التكافؤ هو عدد الروابط التساهمية المتعلقة بالذرة، ويمكن تعيينه بحساب الإلكترونات التي يجب أن تضاف إلى الغلاف الخارجي (غلاف التكافؤ) لذرة لافلز للوصول إلى التوزيع الإلكتروني للغاز النبيل:

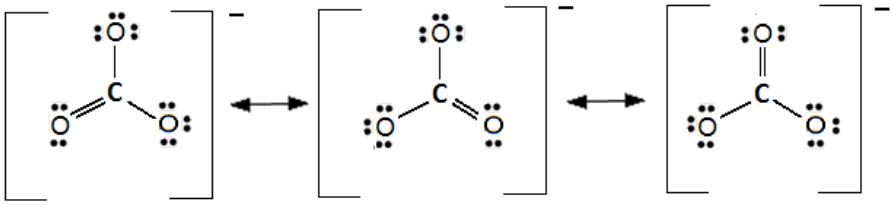
عدد التكافؤ = 8 – رقم المجموعة (A)

العنصر		رقم المجموعة	عدد التكافؤ
الكربون	C	4	4
النيتروجين	N	5	3
الأكسجين	O	6	2
هالوجين	F,Cl,Br,I	7	1

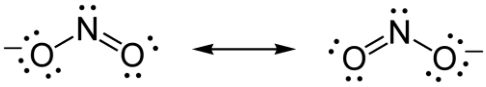
6-7 تركيب الرنين

الرابطة الثالثية (6 إلكترونات) دائماً أقصر وأقوى من الثنائية (4 إلكترونات) والأخيرة أقوى وأقصر من الرابطة الأحادية (2 إلكترون).
لقد أثبتت التجارب أن أيونات الكربونات و النيتريت أيونات متماثلة وأن الكثافة الإلكترونية موزعة بالتساوي بين ذرتي الروابط، وأن الروابط متساوية في الطول والقوة ووسط بين الرابطة الأحادية والثنائية.
لا يستوفي تمثيل واحد من لويس هذه الحقائق. لكن بعدد من الأشكال مع أسهم مزدوجة يمكن أن تتضح الصورة الحقيقية.

هذه الأشكال تسمى أشكال الرنين والهيئة الحقيقية للجزيئ يمكن فهمها كهجين من مجموع الأشكال الرنينية (شكل 7- 7).



شكل 7- 7 أشكال الرنين (أيون الكربونات)



شكل 7- 8 أشكال الرنين (أيون النيتريت)

7-7 الشحنة التقديرية

لا تعني الأشكال الرنينية بالضرورة مشاركة متوازنة في الشكل الهجين. فقد تتفاوت الصيغ في مدى مشاركتها وبالتالي في مدى قربها أو بعدها عن الهجين.
لا تشير الشحنة التقديرية إلى شحن فعلية في ذرات الجزيئ أو الأيون، لكنها شحن إفتراضية الغرض منها إحصاء أعداد الإلكترونات الخارجية (إلكترونات التكافؤ) في الجزيئات والأيونات وإختيار أفضل الأشكال الرنينية لتمثيل المركب وما يتبع ذلك من إمكانية التنبؤ بخواص وفاعلية المركبات المختلفة.

- تمتلك الذرة في جزيئ أو أيون جميع الإلكترونات الخارجية غير المشاركة + نصف إلكتروناتها الخارجية المشاركة.
- في جزيئ متعادل لا تكون بالضرورة جميع الذرات متعادلة.

الشحنة التقديرية = عدد الإلكترونات الخارجية في الذرة المتعادلة – ½ (عدد الإلكترونات في الروابط التساهمية) – (عدد الإلكترونات في الأزواج غير المشاركة).
وبما أن:

أ- عدد الإلكترونات الخارجية في الذرة المتعادلة = رقم المجموعة

ب- ½ (عدد الإلكترونات في الروابط التساهمية) = عدد الروابط التساهمية، تكون:

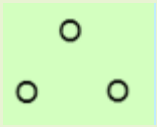
الشحنة التقديرية = رقم المجموعة - [عدد الروابط التساهمية + عدد الإلكترونات في الأزواج غير المشاركة]

مثال 7-1

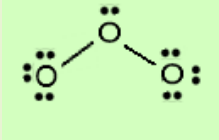
وضح تركيب لويس والأشكال الرنينية لجزيئ الأوزون (O_3)

الإجابة

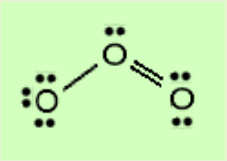
1. لا توجد أيونات 2. عدد الإلكترونات الخارجيه = (3×6) = 18 3. الشكل الهيكلي للجزيئ



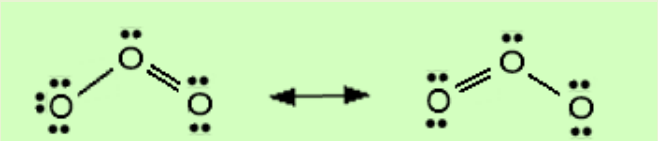
4. استخدم 4 إلكترونات في رابطتين ووزع الإلكترونات المتبقيه (14إلكترون)على الذرات



6. لاحظ ان الذرة المركزية لم تحصل على حالة الثمانية . أدخل رابطة مضاعفة باستخدام زوج إلكترونات من أحد ذرات أكسجين.



يمكن التعبير عن الشكل الهجين برسم الأشكال الرنينية التالية :



تمرين 7-2

وضح تركيب لويس والأشكال الرنينية لجزيئ النترات (NO_3)

حساب الشحن التقديرية على ذرات جزيئ ثالث أكسيد الكبريت SO_3

حساب الشحنة التقديرية على ذرة الكبريت S
رقم المجموعة = 6، عدد الروابط التساهمية = 4،
عدد الإلكترونات غير المشاركة = 0

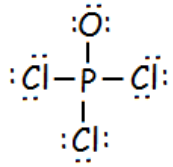
الشحنة التقديرية على ذرة S = 6 - [4 + 0] = +2

الشحنة التقديرية على ذرة أكسجين برابطة مزدوجة = 6 - [2 + 4] = 0

الشحنة التقديرية على ذرة أكسجين برابطة تساهمية = 6 - [1 + 6] = 1-

حساب الشحن التقديرية على الذرات في جزيئ $POCl_3$ ثم حساب الشحنة على المركب أو الأيون.

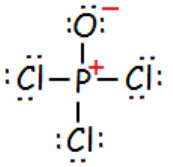
بإعتبار ذرة الفسفور ذرة مركزية يمكن تصور تركيب لويس كما يلي:



الشحنة التقديرية على ذرة فسفور = 5 - [0 + 4] = 1+

الشحنة التقديرية على ذرة أكسجين = 6 - [1 + 6] = 1-

الشحنة التقديرية لكل ذرة كلور = 7 - [1 + 6] = 0



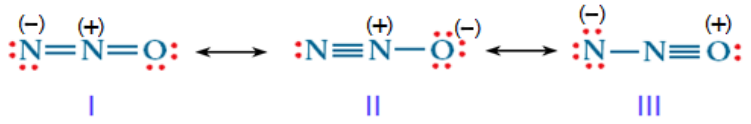
مجموع الشحن التقديرية على الذرات في المركب = 0

∴ المركب متعادل كهربائياً

المفاضلة بين الأشكال الرنينية

1. الشكل المفضل عادة هو الذي يحمل أدنى قيمة من الشحنة التقديرية.
2. شحن ظاهرية (سالبة أو موجبة) صغيرة أفضل من شحن أكبر.
3. الشحن المتشابهة على ذرات متجاورة ليست مفضلة.
4. شحنة ظاهرية أعلى سالبية يجب أن تبقى على ذرة أعلى كهرسلبية

يمكن تطبيق هذه المعايير بحساب الشحن التقديرية في الصيغ الرنينية غير المتكافئة لمركب أكسيد نيتروس (غاز الضحك) N_2O، وإختيار أقربها لصيغة الهجين.



أولاً : حساب الشحن التقديرية

الشكل I

الشحنة التقديرية على ذرة N في اليسار = 5 – [2 + 4] = -1

الشحنة التقديرية على ذرة N في الوسط = 5 – [0 + 4] = +1

الشحنة التقديرية على ذرة O = 6 – [2 + 4] = 0

الشكل II

الشحنة التقديرية على ذرة N في اليسار = 5 – [2 + 3] = 0

الشحنة التقديرية على ذرة N في الوسط = 5 – [0 + 4] = +1

الشحنة التقديرية على ذرة O = 6 – [1 + 6] = -1

الشكل III

الشحنة التقديرية على ذرة N في اليسار = 5 – [1 + 6] = -2

الشحنة التقديرية على ذرة N في الوسط = 5 – [0 + 4] = +1

الشحنة التقديرية على ذرة O = 6 – [2 + 3] = +1

يتضح من المعلومات السابقة:

- يتساوى الشكل (I) والشكل (II) في عدد الشحن التقديرية
- في الشكل (II) الشحنة السالبة على الذرة الأعلى كهرسلبية (O)، والشحنة الموجبة على الذرة الأدنى كهرسلبية (N)
- في الشكل (I) توجد شحنة سالبة على الذرة الأدنى كهرسلبية (N)
- في الشكل (III) بالإضافة إلى وجود أعلى قيمة من الشحن التقديرية يوجد المزيد من الشحن التقديرية السالبة على الذرة الأدنى كهرسلبية (N) وتوجد الشحنة الموجبة على الذرة الأعلى كهرسلبية (O).

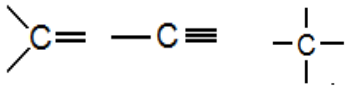
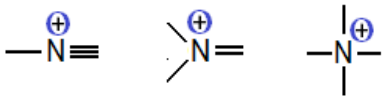
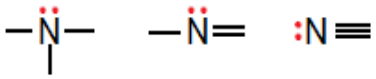
الخلاصة: يتميز الشكل (II) بأكبر مشاركة في الهجين ، يليه الشكل (I) مع إستبعاد الشكل (III).

من ناحية أخرى يمكنك حساب الشحنة التقديرية للصيغ المختلفة بمجرد الفحص دون الحاجة لتطبيق المعادلة، حيث يوجد نمط خاص بالذرات يمكن الإشارة إليه في الحالات التالية:

- ذرة كربون بأربعة روابط تساهمية وبدون زوج إلكترونات غير مشارك لها شحنة تقديرية تساوي صفر.
- ذرة نيتروجين بثلاث روابط تساهمية وزوج إلكترونات غير مشارك لها شحنة تقديرية تساوي صفر.

- ذرة أكسجين برابطتين تساهميتين وزوجين من الإلكترونات غير المشاركة لها شحنة تقديرية = 0
- تغيير زوج إلكترونات غير مشارك إلى رابطة ثنائية في أي عنصر يغير الشحنة التقديرية بوحدة واحدة.

قائمة 3-7 | الشحن التقديرية في ذرات بعض العناصر الشائعة

المجموعات	عدد الروابط التساهمية	عدد أزواج الإلكترونات غير الرابطة	الشحنة التقديرية
	4	0	0
	4	0	+1
	3	1	0
	2	2	-1
	3	1	+1
	2	2	0
	1	3	-1

8-7 الكهرسلبية وقطبية الروابط

درست في الفصل الخامس أن الكهرسلبية (EN) هي مقدرة الذرة على جذب الإلكترونات ناحيتها في رابطة تساهمية. عناصر اللافلزات تتميز بكهرسلبية أعلى من الفلزات، والعنصر الأعلى كهرسلبية بين كافة العناصر هو عنصر فلور (4 في مقياس باولنج).

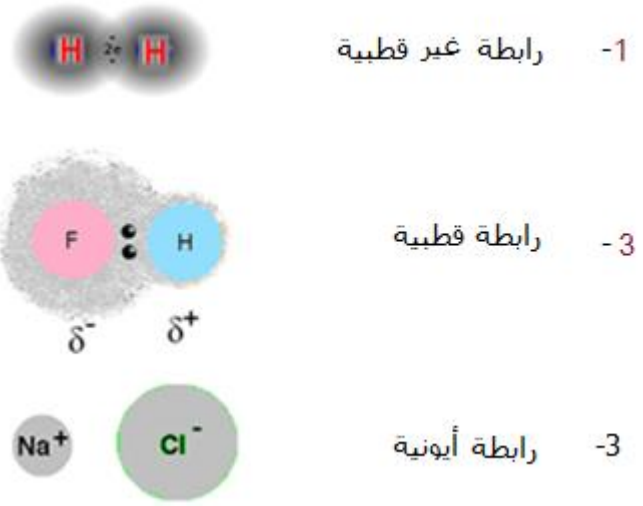
تنزاح إلكترونات الربط في رابطة تساهمية بين ذرتي عنصرين ناحية الذرة الأعلى كهرسلبية فتكتسب شحنة جزئية سالبة يرمز لها بالرمز(δ^-). الذرة الأدنى كهرسلبية تكتسب شحنة جزئية موجبة (δ^+). مثل هذه الرابطة تسمى

رابطة تساهمية قطبية (الفقرة 7-3 الرابطة التساهمية القطبية)،

لقطبية الروابط تأثير مباشر على خواص المركبات الكيميائية. على سبيل المثال لقطبية الرابطة *H-O* في جزيئ الماء تأثير كبير على خواص الماء (الفصل 15).

توزع الإلكترونات بالتساوي في حالة وجود ذرتين متماثلتين في الرابطة. وتعرّف الرابطة بأنها رابطة غير قطبية. من ناحية أخرى كلما يزداد الفرق في الكهرسلبية بين ذرتين كلما تزداد قطبية الرابطة و قيمة الشحنات الجزئية، حتى إذا بلغ الفرق أكثر من 1.9 وحدة تكون أحد الذرات قد إستحوزت على زوج الإلكترونات وكونت رابطة أيونية. الشكل 7-9 يوضح الحالات الثلاث.

.



شكل 7- 9 روابط كيميائية

يمثل جزئ HF حالة وسط بين الرابطة الأيونية الخالصة والرابطة التساهمية غير القطبية. فالإلكترونات لا تتوزع بالتساوي بين الذرتين، وذرة الفلور لا تكتسب إلكترون من ذرة الهيدروجين لتتحول إلى أيون. إذن فالجزيئ يمثل حالة وسط ناتجة عن الفرق في الكهرسلبية بين عنصري فلور وهيدروجين والنتيجة رابطة قطبية. ذرة الفلور (الأعلى كهرسلبية) تكتسب شحنة سالبة جزئية في حين تكتسب ذرة الهيدروجين شحنة مضادة تعادل الشحنة السالبة في الفلور.

يوفر الفرق في الكهرسلبية بين ذرات الرابطة (ΔEN) مؤشر جيد للصفة الأيونية الجزئية في الرابطة. هكذا كلما كانت قيمة ΔEN أكبر كلما كانت الشحن الجزئية أقوى وكلما كانت الصفة الأيونية أقوى.

على سبيل المثال، ΔEN في مركب فلوريد الليثيوم ($LiF_{(g)}$) تساوي 3.0 (1.0 – 4.0) وفي فلوريد الهيدروجين ($HF_{(g)}$) تساوي 1.9 (2.1 – 4.0).يتضح من ذلك أن الصفة الأيونية في الرابطة LiF أقوى من الصفة الأيونية في الرابطة HF.

تمرين 3-7

إستخدم سهم لتوضيح القطبية في الروابط التالية:

F- N-H (أ) I - Cl (ب) N (ج)

مثال 2-7

بالرجوع لقيم الكهرسلبية رتب الروابط التالية تصاعدياً حسب القطبية (الطرف الموجب للقطب يكتب أولاً). حسب الفرق في الكهرسلبية وضح إن كنت ترى أن بعض الروابط يمكن أن تكون أيونية

Ba - Br C-N Be-F B-H Be-Cl

الإجابة

حساب الفرق في الكهرسلبية للعناصر:

Ba – Br	1.9	=	2.8 - 0.9 *
C- N	0.5	=	3.0 - 2.5
Be - F	2.5	=	4.0 - 1.5 *
B - H	0.1	=	2.1 - 2.0
Be - Cl	1.5	=	3.0 - 1.5

ترتيب الروابط تصاعدياً حسب الكهرسلبية :

B - H < C - N < Be - Cl < Ba - Br < Be - F

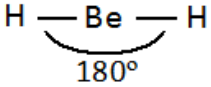
يتضح من هذه النتائج أن الرابطة Ba - Br والرابطة Be - F روابط أيونية

9-7 نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ: الأشكال الهندسية للجزيئات

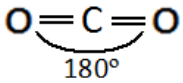
تمثل نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ (وتختصر VSEPR) أفضل نموذج مستخدم للتنبؤ بالأشكال الهندسية للجزيئات أو الأيونات متعددة الذرات بناءً على عدد أزواج الإلكترونات التي تطوق الذرة المركزية.

تنص النظرية على أن: أزواج الإلكترونات - الرابطة و غير الرابطة - تتنافر لأقصى درجة ممكنة. بتعبير آخر تميل الإلكترونات للتباعد عن بعضها بقدر الإمكان نتيجة للتنافر الكهرستاتيكي فيما بينها وتتخذ الوضع الذي يحد من هذا التنافر وبذلك يتحدد الشكل الهندسي لمختلف الجزيئات ذات الروابط التساهمية.

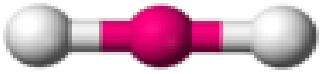
- تتركز الشحن السالبة على جانبي ذرة البيريليوم في جزيئي BeH_2 فتصبح الروابط B-H أبعد ما يمكن عن بعضها وتكوّن زاوية 180° :



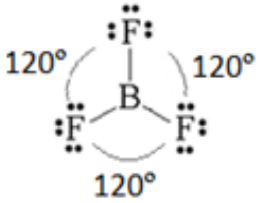
و في جزئ CO_2 ترتبط ذرات C و O برابطة ثنائية. الإلكترونات الأربعة المكونة لكل رابطة تتنافر مع الأربعة الأخرى فتبتعد الروابط $C= O$ وتتكون زاوية $180°$:



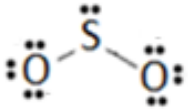
الشكل الجزيئي للمركبين هو الشكل الهندسي المستو :

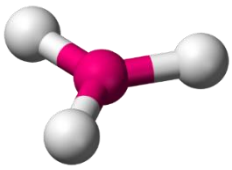


- في جزئ BF_3 ثلاث مجموعات من الإلكترونات، والجزيئ يتخذ الشكل الهندسي مستو ثلاثي (مثلث متماثل بزاوية $F.B.F = 120°$):



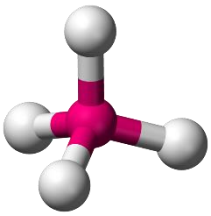
حالة مشابهة في جزئ SO_2 حيث توجد ثلاث مجموعات من الإكترونات (الذرة المركزية مرتبطة بذرتين بالإضافة لزوج إلكترونات حر (غير رابط) والشكل الهندسي الجزيئي مستو ثلاثي:



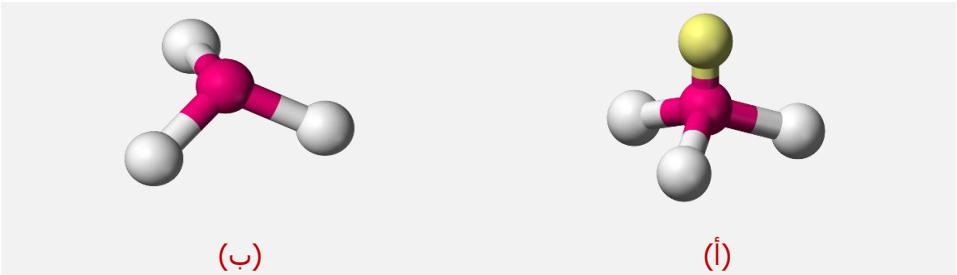


في حالة وجود 4 مجموعات من إلكترونات، تتبنى المركبات أشكال ثلاثية الأبعاد من أجل الوصول إلى أقصى درجة من الفصل. هكذا تتحدد مواقع المجموعات الأربع في أركان شكل متعدد السطوح بأربعة وجوه مكونة من مثلثات متساوية الأضلاع وزوايا $109°$.

- الشكل الهندسي للميثان (CH_4) رباعي الوجوه والزاوية $H\text{-}C\text{-}H$ تساوي $109°C$:

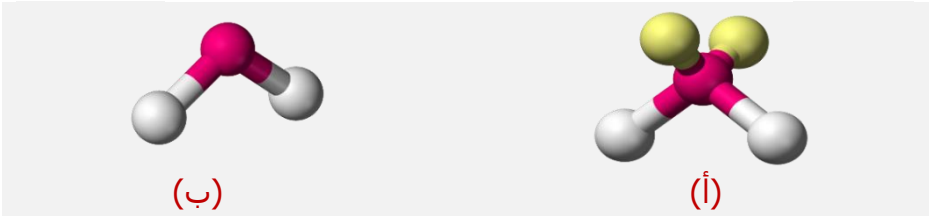


يُتوقع أن تتخذ أزواج الإلكترونات الأربعة في مركب الأمونيا (NH_3) الشكل الهندسي (الإلكتروني) رباعي الوجوه وزاوية H-N-H نظرياً تساوي $109°C$. لكن فعلياً تستخدم فقط ثلاثة من هذه الأزواج في الربط ، و يبقى الزوج الحر (باللون الأخضر) ليحتل حيز أكبر مقارنة بإلكترونات الرابطة نتيجة تنافره معها والذي يفوق تنافرها مع بعضها البعض.
يتوافق الشكل الهندسي الجزيئي مع إفتراضات النظرية ويظهر جزيئ الأمونيا شكل هرمي ثلاثي، وزاوية H-N-H تساوي $107°C$.
في جزئ الماء أربعة أزواج إلكترونات على ذرة أكسجين مركزية، منها مجموعتان من الأزواج الحرة (غير الرابطة) والشكل الهندسي الإلكتروني المتوقع يكون شكل رباعي السطوح و نظرياً تكون قيمة الزاوية بين المجموعات 109°.



الأشكال الهندسية لجزيئ الأمونيا: (أ) الشكل الإلكتروني (ب) الشكل الجزيئي

التنافر بين أزواج الإلكترونات الحرة من جهة وذرات هيدروجين من جهة أخرى يزيح الزاوية H-O-H من 109° إلى 105° و يحول رباعي السطوح إلى شكل منحن (شكل الحرف V) هو الشكل الجزيئي للماء.



الأشكال الهندسية لجزيئ الماء: (أ) الشكل الإلكتروني (ب) الشكل الجزيئي

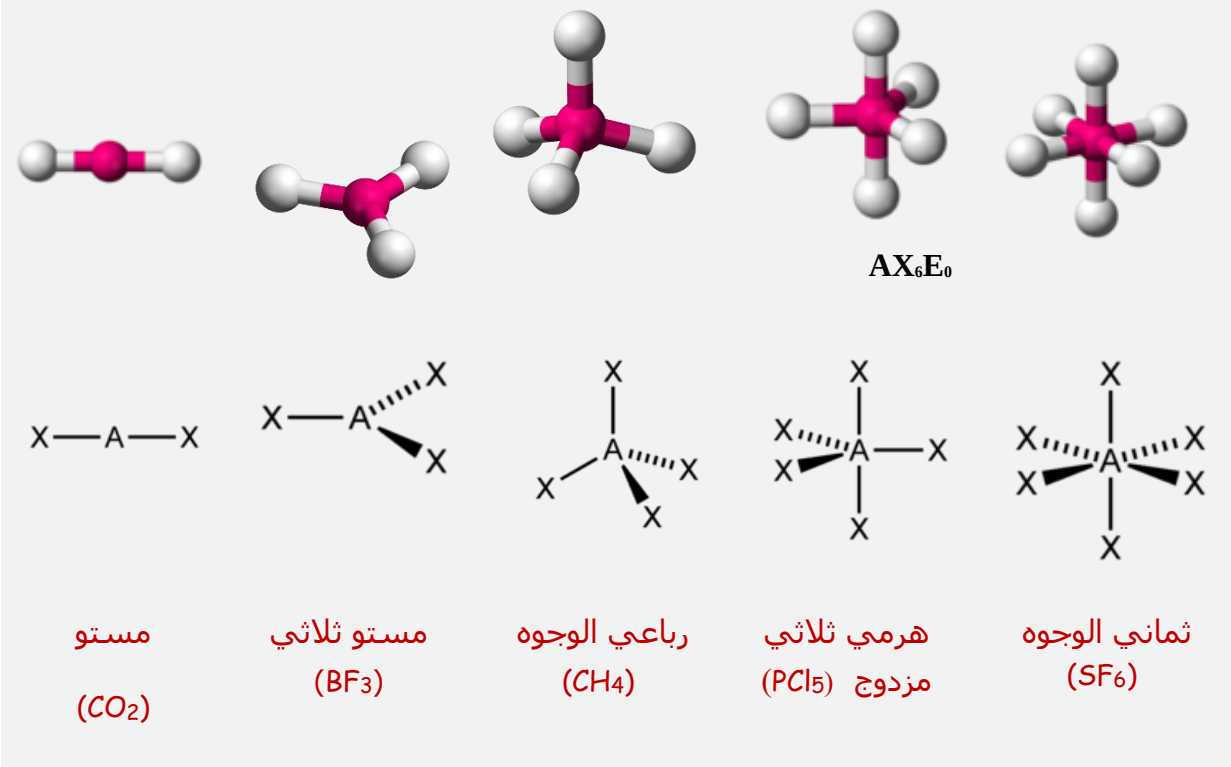
قطبية الجزيئات

إذا وجد استقطاب في الجزيئ تكون الجزيئات قطبية. يعتمد ذلك أولاً على وجود ذرات عناصر مختلفة في الجزيئ وبالتالي على مدى قوة قطبية الروابط. ثم على الشكل الهندسي للجزيئ بحيث لا تلغي الأقطاب بعضها فيصبح الجزيئ غير قطبي.

يتضح ذلك من الأمثلة السابقة لجزيئات CO_3 و SO_3 و CCl_4 وأشكالها الهندسية على التوالي: مستو، مستو ثلاثي الزوايا و رباعي السطوح. ففي الحالات الثلاث وحتى لو وجدت روابط قطبية فإن الشحن المتساوية في الأقطاب تلغي بعضها البعض وتصبح الجزيئات غير قطبية.

- في حالة ذرات طرفية غير متشابهة مرتبطة بالذرة المركزية فإن الشحن لا تلغي بعضها ويكون الجزيئ قطبي كما في حالة الجزيئ المستو : (Cl – Be – H) والجزيئ ($CHCl_3$).

- في حال يكون للجزيئ شكل هندسي غير الأشكال الثلاثة المذكورة آنفاً (مستو، مستو ثلاثي الزوايا و رباعي السطوح). في هذه الحالة الروابط لا تلغي بعضها وتكون المركبات قطبية مثل ما هو الحال في جزيئ الماء (شكل 7-6).



شكل 7- 10 تنافر المجموعات الإلكترونية في الأشكال الهندسية الرئيسة للجزيئات

مختصر الفصل

- تتدرج الخاصية الفلزية في الجدول الدوري، بصورة عامة، نحو الخاصية اللافلزية بالإتجاه من اليسار إلى اليمين خلال الدورات أو من أعلى الى أسفل المجموعة. حسب كيفية الإتحاد بين الفصيلين (فلزات ولافلزات) تتكون ثلاثة أنماط من الروابط: فلز مع لافلز ، لافلز مع لافلز وفلز مع فلز.

- الروابط الكيميائية هي القوى التي تتحكم في بنية المواد وفي خواصها الكيميائية والطبيعية.

- تستخدم رموز لويس لتحديد إلكترونات التكافؤ وتوصيف الروابط بين ذرات الجزيئ. رمز لويس يتكون من رمز العنصر وحوله عدد من النقاط (نقاط لويس) التي تمثل إلكترونات التكافؤ.

- رقم المجموعة في الجدول الدوري يساوي عدد الإلكترونات الخارجية في ذرات عناصر المجموعة. هكذا يكون لعناصر كل مجموعة رموز لويس متشابهة يتساوى فيها عدد نقاط لويس.

- تتكون الرابطة التساهمية (الرابطة المشتركة أو التكافؤية) عادة بين ذرات عناصر لافلزات ذات شحن كهربائية متقاربة. في هذه الذرات تتحقق حالة الثمانية أو الثنائية حيث تشارك كل ذرة بإلكترون واحد أو أكثر من إلكترونات أفلاك الغلاف الخارجي في الرابطة التساهمية.

- تتكون الرابطة التساهمية القطبية بين عنصرين بقيم كهرسلبية متباينة، الإلكترونات تنجذب ناحية الذرة الأعلى كهرسلبية وتحمل شحنة جزئية سالبة (-δ) بينما تحمل الذرة الأخرى شحنة جزئية موجبة (+δ).

- يمكن كتابة رموز لويس لمعظم مركبات العناصر الممثلة أو الأيونات متعددة الذرات بإحصاء إلكترونات التكافؤ ومساعدة قاعدة الثمانية.

- عدد التكافؤ هو عدد الروابط التساهمية المتعلقة بالذرة، ويمكن تعيينه بحساب الإلكترونات التي يجب أن تضاف إلى الغلاف الخارجي (غلاف التكافؤ) لذرة لافلز للوصول إلى التوزيع الإلكتروني للغاز النبيل:

عدد التكافؤ = 8 – رقم المجموعة (A)

- يتكون تركيب الرنين من عدد من أشكال لويس تسمى أشكال الرنين حيث يمكن فهم الهيئة الحقيقية للجزيئ كهجين من مجموع الأشكال.

- تمثل الشحنة التقديرية شحنة إفتراضية يكون الغرض منها إحصاء أعداد إلكترونات الخارجية وإختيار أفضل الأشكال الرنينية لتمثيل المركب.

الشحنة التقديرية = رقم المجموعة - [عدد الروابط التساهمية + عدد إلكترونات في الأزواج غير المشاركة].

- تُوزع الإلكترونات بالتساوي في حالة وجود ذرتين متماثلتين في الرابطة، وتُعرف الرابطة بأنها رابطة غير قطبية. من ناحية أخرى كلما ازداد الفرق في الكهرسلبية بين الذرتين كلما ازدادت قطبية الرابطة وازدادت قيمة الشحنات الجزئية، حتى إذا تعدى الفرق 1.9 وحدة تكون أحد الذرات قد استحوزت على زوج الإلكترونات وتكونت رابطة أيونية.

تمارين الفصل

1-7 إلكترونات التكافؤ هي:

(أ) إلكترونات في المدار الداخلي

(ب) إلكترونات في المدار الخارجي

(ج) إلكترونات مشغولة في رابطة مع ذرة أخرى

(د) إلكترونات غير مشغولة في رابطة مع ذرة أخرى

2-7 الذرة بالتوزيع الإلكتروني $[Ne]\ 3S_2 3P_4$ هي:

(أ) ذرة أكسجين (ب) ذرة سليكون (ج) ذرة فسفور (د) ذرة كبريت

3-7 قاعدة الثمانية تمثل:

(أ) توزيع إلكتروني مستقر لعناصر الدورة الثانية

(ب) إتجاه عام في التوزيع الإلكتروني لعناصر الغازات النبيلة

(ج) تحديد عدد الروابط التي يمكن أن تتكون

(د) كل ماذكر صحيح

4-7 الروابط المضاعفة (ثنائية أو ثلاثية):

(أ) نادرة الوجود في المركبات العضوية

(ب) غير ممكنة في مفهوم لويس للروابط

(ج) تتماشى مع قاعدة الثمانية

(د) لا تتكون إلا بين ذرات كربون

5-7 أفضل وصف للروابط التساهمية القطبية هو:

(أ) رابطة لذرات بشحن تقديرية

(ب) رابطة لذرات تتعلق بذرات بكهرسلبية متباينة

(ج) رابطة لذرات بأحجام مختلفة

(د) رابطة لذرات بروابط مزدوجة

6-7 في مركب CH_3NO_2 الشحنة التقديرية في النيتروجين تساوي:

(أ) +1 (ب) 0 (ج) -1

7-7 ارسم خط تحت المركبات القطبية فيما يلي.

أ- HI ب- BF_3 ج- C_2Cl_6 د- CCl_4 هـ- SO_2

8-7 ارسم خط تحت المركبات القطبية فيما يلي.

أ- OCS ب- NaH ج- CaO د- SiC_2

9-7 الروابط الأكثر هيمنة والتي يجب التغلب عليها ليتحول الميثانول السائل إلى غاز هي:

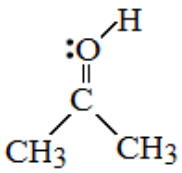
(أ) الروابط القطبية (ب) روابط هيدروجين

(ج) الروابط التساهمية (د) قوى التشتت

10-7 في الصيغ التالية عيّن الشحنة التقديرية في الذرات غير المتعادلة.

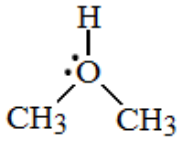
(1) $CH_3CH_2\ddot{O}:$

(2)



11- 7 في الصيغ التالية عين الشحنة التقديرية في الذرات غير المتعادلة.

1

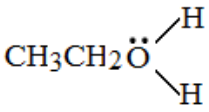


2 $CH_3C{\equiv}N{-}H$

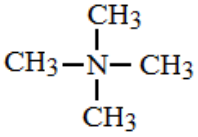
3 $CH_3C{\equiv}C:$

12- 7 في الصيغ التالية عين الشحن التقديرية في الذرات غير المتعادلة.

(1)



(2)



13-7 ارسم تركيب لويس لمركب كلوريد الثيونيل ($SOCl_2$) بأقل عدد من الشحن التقديرية.

14-7 ارسم تركيب لويس لأول أكسيد الكربون (CO) احسب الشحن التقديرية وفسر لماذا يوجد في المركب عزم قطبي ضعيف .(0.11D).

15-7 أقصى عدد من الإلكترونات في مستوى فرعي فيه $n = 4$ ،$l = 3$ يكون:

أ- 10 ب- 12 ج- 14 د- 18

16-7 أقصى عدد من روابط الهيدروجين يمكن أن يكون في جزيئ الماء هو:

أ-1 ب-2 ج-3 د-4

17-7 رتب كل مجموعة من الروابط التالية تصاعدياً حسب القطبية ووضح قطبية الرابطة باستخدام الرموز +δ و –δ:

(أ) Cl – Cl, Br – Cl, Cl – F (ب) S –Cl, P –Cl, Si –Cl

18-7 ارسم تركيب لويس للمركبات التالية وحدد الشحن التقديرية في جميع الذرات.

1- $COBr_2$ (الكربون ذرة مركزية)

2- NO_2Br (النيتروجين ذرة مركزية)

18-7 ارسم تركيب الرنين لجزيئ NO_2.

19-7 تكافؤ ذرة النيتروجين في أيون الأمونيوم يساوي 4، فتكون الشحنة التقديرية على النيتروجين.

(أ) +1 (ب) 1+ (ج) 0 (د) 1-

20-7 في أيون الثيانيد ذرة الكربون تشارك في 3 روابط (رابطة ثلاثية) وعليها زوج غير مشارك من إلكترونات. الشحنة التقديرية على الكربون تكون:

(أ) +1 (ب) 1+ (ج) 0 (د) 1-

21- 7 وضح الشكل الهندسي للجزيئات (a) BF_4 (b) SO_2 (c) SCl_2

22- 7 اكتب صيغة لويس للمركبات (1) H_3PO_4 (2) $BFCl_2$ (3) XeF_4 (4)$POCl_3$

23-7 وضح الشكل الهندسي للجزيئات (a) BF_4 (b) SO_2 (c) SCl_2

24-7 اكتب صيغة لويس للمركبات (1) H_3PO_4 (2) $BFCl_2$ (3) XeF_4 (4) $POCl_3$

الفصل 8

النظرية الكمية والتوزيع الإلكتروني

8-1 طبيعة الضوء

8-2 الأطياف الذرية

8-3 النظرية الذرية ومستويات الطاقة

8-4 نموذج الذرة في ميكانيكا الكم

8-5 النظرية الذرية الحديثة والمدارات

8-6 الأغلفة والمستويات الفرعية

8-7 التوزيع الإلكتروني في العناصر

8-8 سعة الأفلاك والمستويات الفرعية



شهدت بدايات القرن العشرين ظهور عدد من فرضيات العلماء في بحثهم الحثيث عن طبيعة المادة وطبيعة التركيب الذري. في عام 1911 دفع العالم رزرفورد بنموذجه النووي المُؤسس على نتائج تجريبية. لكن قوانين الفيزياء الكلاسيكية لم تتسع لتفسير وجود جسيمات سالبة (إلكترونات) تدور حول جسيم مركزي ثقيل وموجب الشحنة (نواة) دون أن تهوي عليه.
استوعب العلماء حقيقة أن سلوك الجسيمات متناهية الصغر مثل الذرات والإلكترونات لا يكون بالضرورة محكوماً بنفس القوانين التي تحكم الأجسام الكبيرة، ليحدث الإنتقال من الفيزياء التقليدية إلى النظرية الكمية أو نظرية 'ميكانيكا الكم' التي مهدت للفهم الحالي لبنية الذرة.
أهم مؤسسي النظرية الكمية هم ماكس بلانك وأينشتاين وهايزنبرج. ماكس بلانك (1858 - 1947) قدم فرضياته المتعلقة بطيف الإشعاع. تلى ذلك تفسير أينشتاين للمفعول الكهروضوئي في 1905 والذي أسسه على نظرية بلانك وذلك بإعتبار أن الضوء فيضاً من 'جسيمات' تعرف الآن بالفوتونات.

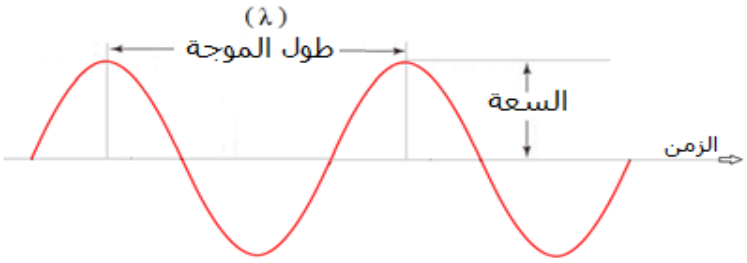
1-8 طبيعة الضوء

درست في الفصول السابقة أن الطاقة تنتقل من الأجسام في هيئة حرارة أو في هيئة ضوء ينتقل في الفضاء في شكل موجات هي الأشعة الكهرمغناطيسية.
الضوء المرئي أحد أشكال هذه الأشعة التي تشمل أيضاً الأشعة السينية والأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء.
الأشعة الكهرمغناطيسية (شكل 1-8) تتميز بالخصائص التالية:



الشمس هي المصدر الرئيس للطاقة الضوئية في كوكب الأرض حيث يصل أكثر من 40% من الأشعة الكهرمغناطيسية في نطاق الأشعة المرئية.

- سرعة الموجة الضوئية في الفراغ قيمة ثابتة تساوي 2.998×10^{8} متر\ ثانية.
- سعة الموجة هي مقدار إرتفاع الموجة أو انخفاضها عن السطح المستوي الأساسي.
- يرمز للطول الموجي بالرمز λ ويساوي المسافة بين نقطتين متماثلتين في موجتين متعاقبتين.
- يرمز للتردد بالحرف ν ويساوي عدد الموجات التي تتجاوز نقطة معينة في ثانية واحدة.



شكل 1-8 موجة أشعة كهرمغناطيسية

يُعيّن الطول الموجي بوحدة متر (m) أو وحداته المشتقة (سنتمتر (cm) ونانومتر (nm) ويعبر عن التردد بوحدة هيرتز (Hz) وهذه تساوي مقلوب وحدة الزمن (sec^{-1}).

يرتبط الطول الموجي والتردد بالعلاقة التالية:

الطول الموجي (λ) × التردد (ν) = سرعة الموجة (C)

$$C = \lambda \times \nu$$

تنتقل جميع مكونات الضوء بإختلاف ترددتها في الفضاء بنفس السرعة وتشكل في مجموعها الطيف الكهرمغناطيسي (شكل 8-2).

مثال 8-1

إذا كان طول الموجة يساوي 690 نانوميتر (nm) كم يكون تردد الضوء الأحمر بوحدة هيرتز؟

الإجابة

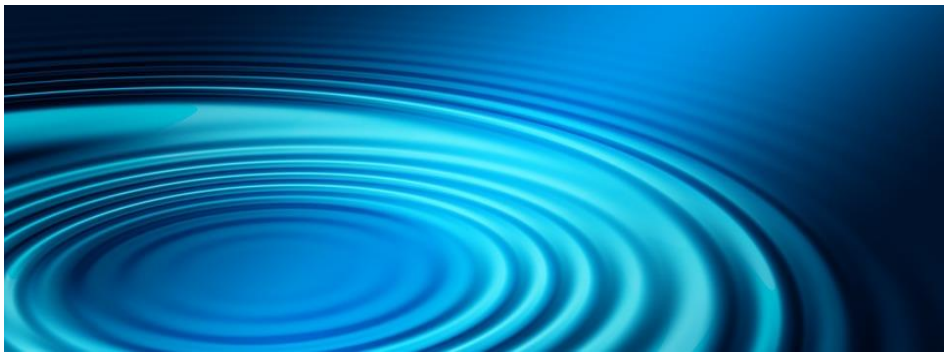
(أ) حوّل طول الموجة من وحدة نانومتر إلى متر :

$$690 \text{ نانومتر} \left(\frac{1 \text{ متر}}{10^{9} \text{ نانومتر}} \right) = 6.90 \times 10^{-7} \text{ متر}$$

(ب) عوض القيم في المعادلة بعد إعادة ترتيبها لتصبح ν موضوع القانون

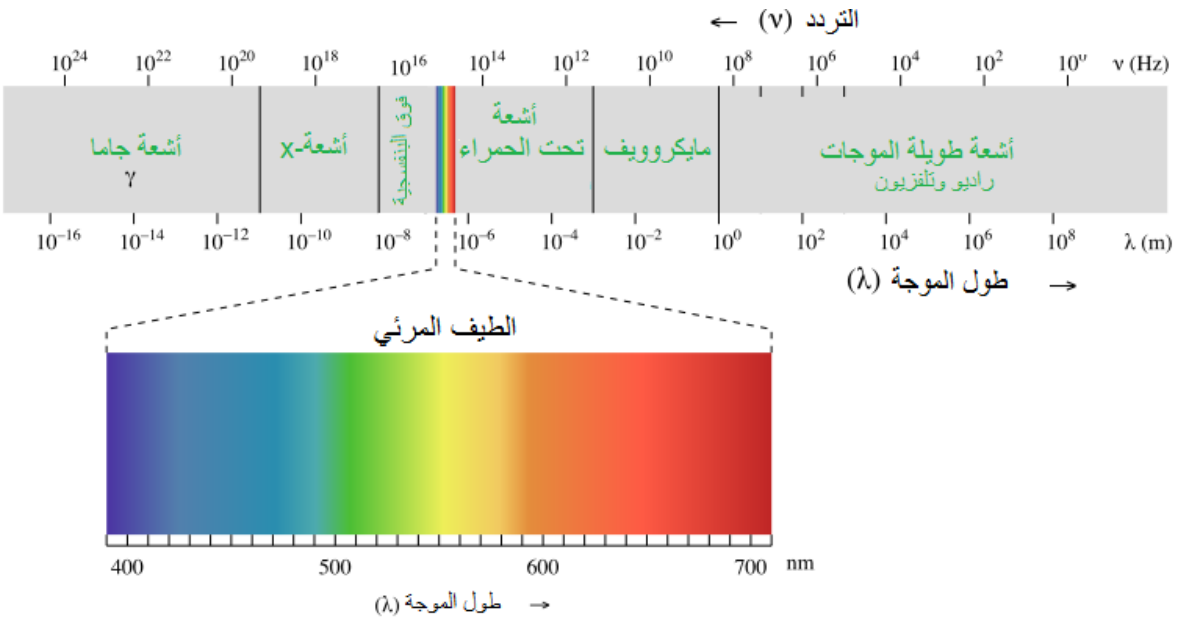
$$C = \lambda \times \nu$$

$$\text{التردد}(\nu) = \frac{3.0 \times 10^{8} \text{ م/ث}}{6.9 \times 10^{-7} \text{ م}} = 4.35 \times 10^{14} \text{ ث}^{-1}$$



يمكن فهم خواص الموجات الضوئية بمراقبة الموجات المتولدة على سطح الماء، وملاحظة التبادل المنتظم للقمم والقيعان أثناء سريان الموجات.

يتحلل الضوء المنبعث من مصباح تنجستن خلال منشور زجاجي إلى مكوناته الضوئية. ويتوالى ظهور ألوان الطيف حسب سرعاتها وبأطوال موجية مميزة لكل لون.
تتراوح الأطوال الموجية في الطيف المرئي من حدود 400 إلى 800 نانوميتر. اللون الأحمر يتميز بأعلى قيمة طول موجي وأدنى طاقة في ألوان الطيف المرئي بينما يتميز اللون البنفسجي بأعلى طاقة.



شكل 8- 2 الطيف الكهرمغناطيسي

توجد الأشعة غير المرئية على جانبي الطيف المرئي، وهي الأشعة تحت الحمراء (IR) في الجانب الأدنى طاقة، والأشعة فوق البنفسجية (UV) في الجانب الآخر من الطيف.

عالم البصريات الحسن إبن الهيثم (965 - 1039) هو أول من زعم أن الضوء عبارة عن حزم أشعة مكونة من جسيمات، مستبقاً بذلك نيوتن وعلماء القرن العشرين الذين افترضوا أن الضوء عبارة عن جسيمات تسير في خطوط مستقيمة.

طاقة الموجات الضوئية

تتناسب طاقة الضوء عكسياً مع طول الموجة

$$E \propto \frac{1}{\Lambda}, \quad E = \frac{HC}{\Lambda}$$

حيث

$h \equiv$ ثابت بلانك (6.6262×10^{-34} جول.ث)

$c \equiv$ سرعة الضوء في فراغ (2.998×10^{8} م\ث)

كمومية الطاقة و النظرية الكمية

الجسم الأسود المثالي يمتص جميع الأشعة الساقطة عليه بمختلف تردداتها. مكعب معزول بفتحة جانبية يمتص معظم الأشعة الساقطة ويعتبر نموذج عملي لجسم أسود.

ينبعث الضوء من جسم صلب ساخن (جسم أسود) وتتغير شدة الإشعاع الصادر مع زيادة حرارة الجسم، وتتوالى قوة سطوع الضوء. عند درجة حرارة في حدود 700 سلزيوس يتوهج الجسم الصلب بضوء محمر ثم ومع إرتفاع درجة الحرارة يبدأ الطيف في الإنزياح من مجال الأشعة تحت الحمراء ناحية الأشعة المرئية ويطغى عليه اللون البرتقالي الذي يتحول إلى ضوء أبيض ساطع بعد 1700 درجة سلزيوس.

التغير في شدة الضوء و في تردده دفع العالم الفيزيائي ماكس بلانك (1858 -1947) لتفسير طبيعة طيف الإشعاع بأنه - مثل المادة - يتألف من وحدات صغيرة أطلق على الواحدة منها إسم كمّة (كوانتم) وتعني أصغر كمية من الطاقة تُكتسب أو تنبعث من مادة في صورة إشعاع كهرمغناطيسي. وإقترح بلانك معادلته التي تنسب الطاقة لتردد الضوء:

$$E = nh\nu$$

مفهوم 'إزدواجية موجة– جسيم' يعني أن للضوء صورة جسيمية وصورة موجية.

حيث

E ≡ طاقة الإشعاع

ν ≡ تردد الضوء

h ≡ ثابت التناسب (ثابت بلانك)

n ≡ عدد صحيح موجب (عدد كمّي يأخذ القيم . . . 1,2,3)



شكل 8-3

'قوس قزح' يظهر بعد يوم ماطر نتيجة لتشتيت الأشعة الضوئية بواسطة قطرات الماء.

تعتمد النظرية الكمية فرضية بلانك وتفترض أن الذرات في الجسم الساخن هي مصدر الإشعاع، وبالتالي تكون طاقة الذرات مكماة، وأن أي تغير يظهر في الذرات يكون نتيجة إنبعاث (إصدار) أو إمتصاص (اكتساب) دفعات محددة من الطاقة هي الكمّات (الكوانتا) بقيمة طاقة تعادل مضاعفات صحيحة للقيمة $h\nu$.

المفعول الكهرضوئي

المفعول الكهرضوئي خاصية يلاحظ فيها أن سقوط إشعاع كهرمغناطيسي على سطح بعض الفلزات (خاصة الفلزات القلوية) ينتج عنه إنتزاع إلكترونات من سطح الفلز. هذه الظاهرة تعتمد على تردد موجة الضوء، أي على طاقة الفوتون التي يمتصها الإلكترون المرتبط بذرات الفلز حيث يكتسب طاقة حركية كافية لتحريره. البرت أينشتاين (1879 - 1955) إعتمد في تفسيره لإنبعاث الإلكترونات من سطح الفلزات على نظرية بلانك وإفترض أن الضوء فيضاً من الجسيمات (فوتونات).

هكذا يصبح مفهوم 'إزدواجية موجة– جسيم' أحد المفاهيم المركزية في علوم ميكانيكا الكم التي تفسر طبيعة الإلكترون (وكذلك جميع مكونات المادة في الكون) التي تجمع بين خصائص الضوء وخصائص المادة.

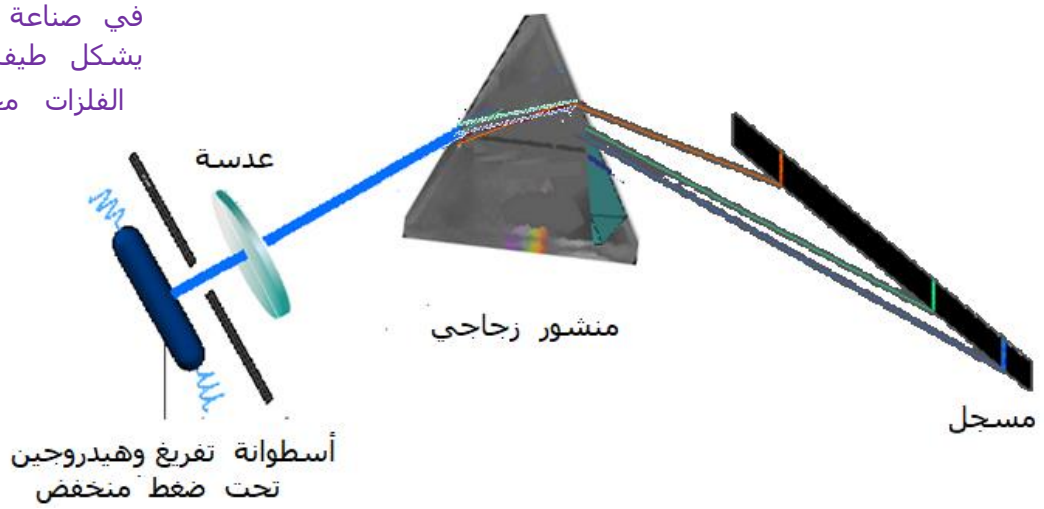
2-8 الأطياف الذرية

عند إثارة عنصر غازي مثل الهيدروجين بفعل شرارة كهربائية أو إثارة مركبات صلبة مثل أملاح الفلزات بواسطة اللهب تنبعث من الذرات المثارة ألوان مميزة لكل عنصر. بتمرير الضوء المنبعث من العنصر المثار خلال منشور زجاجي فإنه يسقط بأطوال موجية محددة ليكوّن ما يعرف بالطيف الخطي أو طيف الإنبعاث الذري وهو عبارة عن عدد محدود من الخطوط يمكن رؤيتها خلف المنشور الزجاجي بأطوال موجية محددة ومميزة للعنصرالمثار (شكل 4-8).

بالإضافة إلى ذلك، فإن غمر قضيب من البلاتين في محلول ملح من الباريوم مثلاً وتعريضه للهب في موقد بنزن يؤدي إلى صدور لون أخضر زاهي يطغى على لون اللهب الأصفر. وغمر القضيب في محلول من ملح النحاس أو الاسترونشيوم يصدر لهب أزرق وأحمر على التوال (شكل 8-5).



أملاح العديد من الفلزات تستخدم في صناعة الألعاب النارية حيث يشكل طيف الإنبعاث من ذرات الفلزات مجموعة الألوان الزاهية.



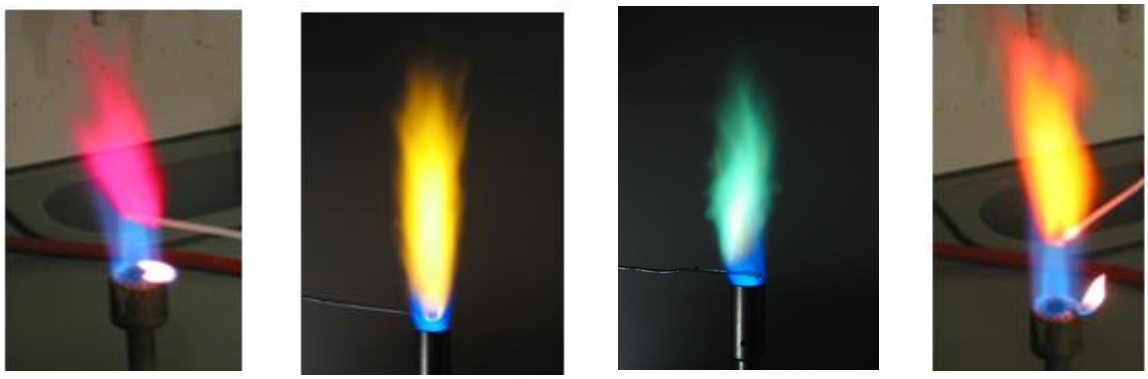
شكل 8-4 طيف الإنبعاث الذري لعنصر الهيدروجين

3-8 النظرية الذرية ومستويات الطاقة

مهدت دراسات العالم رايدبرج (1854 - 1919) لفهم عملية الإنبعاث الذري ومن ثم فهم التركيب الداخلي للذرة، حيث أصبح بالإمكان التكهن بموقع أي خط في مجموعة طيف وحساب طول الموجة (λ) باستخدام الصيغة المعروفة بمعادلة رايدبرج:

$$1/\lambda = 109{,}678\ \text{cm}^{-1}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

حيث n_1 و n_2 أعداد صحيحة بالقيم 1 ، 2 ، 3، . .



سترونتيوم نحاس صوديوم ليثيوم

شكل 8-5

في كشف اللهب يستخدم الطيف الذري في التحليل الكيفي لكاتيونات الفلزات. لون اللهب يصدر عن إشعاع في الطيف الخطي للعنصر. اللون البرتقالي من السترونثيوم ، الأخضر من النحاس، الأصفر من الصوديوم والأحمر من الليثيوم.

يلاحظ أنه كلما كان الفرق بين أقطار الأفلاك أكبر كلما يزداد الفرق بين مستويات الطاقة وكلما يكون الفوتون بطاقة أعلى (تردد أعلى). هكذا تتراوح طاقة مجموعات الطيف من الأدنى طاقة (الأشعة تحت الحمراء) مروراً بمجموعة الطيف المرئي ووصولاً إلى مجموعة خطوط الأشعة فوق البنفسجية الأعلى طاقة (الأعلى تردد والأقصر طول موجة).

حساب طول موجة في أحد خطوط طيف الهيدروجين

تتيح معادلة رايدبرج حساب طول الموجة (بوحدة نانوميتر) لخط في طيف الهيدروجين يقابل القيم التالية في معادلة رايدبرج

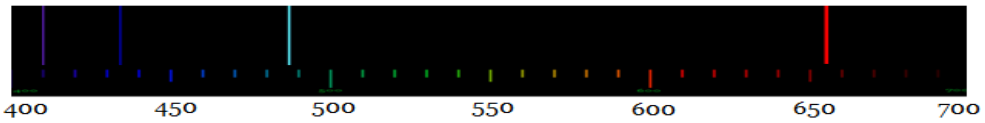
$$n_1 = 2,\ n_2 = 4$$

$$1/\lambda = 109{,}678\ cm^{-1}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right) = 2.056 \times 10^4\ \text{cm}^{-1}$$

قيمة λ تساوي مقلوب القيمة أعلاه

$$\lambda = \frac{1}{2.056 \times 10^4 \text{cm}^{-1}} = 4.864 \times 10^{-5} cm = \underline{486.4\ \text{nm}}$$

هذا هو الخط الأخضر في طيف الهيدروجين (شكل 8-6)



شكل 8-6 الطيف المرئي لذرة الهيدروجين

نظرية بوهر ونموذج الإلكترونات في ذرة الهيدروجين

توصل الفيزيائي الدنماركي نيلز بوهر (1885 - 1962) لتفسير منطقي للخطوط الظاهرة في طيف الإنبعاث الذري (الطيف الخطي) لذرة الهيدروجين، وذلك باستخدام إفتراضات أينشتاين و بلانك المتعلقة بكمومية الطاقة. إقترح بوهر تصور لما يعرف بمستويات الطاقة أو المدارات الإلكترونية وذلك في تصور لنظام شبيه بالنظام الشمسي حيث يدور الإلكترون حول النواة في مسارات محددة وبطاقات محددة.

إفترض نيلز بور في نموذجه الذري الذي إختار فيه ذرة الهيدروجين (أبسط ذرة) كنموذج نظري ما يلي:

1. يدور الإلكترون السالب بسرعة هائلة حول النواة الموجبة في مسارات دائرية تشبه حركة الكواكب السيارة حول الشمس حيث تمنع قوة الطرد المركزية سقوط الإلكترون السالب على النواة الموجبة.

2- تتعلق مسارات الإلكترون المسموح بها بالمدارات حول النواة. طاقة المدارات مكماة حيث أنها تكون على أبعاد محددة من النواة وهذا يعني أن طاقة الإلكترون فيها أيضاً تكون مكماة.

3. يمكن أن ينتقل الإلكترون من مدار إلى آخر وتنتقل الذرة إلى حالة جديدة وذلك فقط بفقد أو اكتساب فوتون طاقة ($h\nu$) تعادل الفرق بين المدارين وينتج خط طيفي بنفس الطاقة (نفس التردد).

يطلق على المدارات الذرية مستويات طاقة ويُعبر عن الطاقة في كل مستوى بعدد صحيح يسمى عدد الكم. يرمز لعدد الكم بالحرف (n) ويتعلق بنصف قطر مدار الإلكترون والذي يتناسب بدوره مع طاقة الإلكترون. أدنى قيمة لعدد الكم هي القيمة n = 1 وتمثل المستوى الأقرب للنواة، ويطلق عليه المستوى الأدنى طاقة أو المستوى الأرضي.

الصيغة الرياضية التالية قدمها بوهر لحساب الطاقة في المستويات المختلفة:

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right)z$$

$$E = -2.18\times10^{-18}\,\mathrm{J}\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)$$

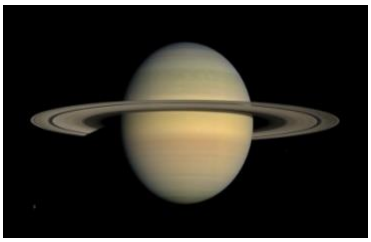
$$\mathrm{E} = -\mathrm{R_H}\left(\frac{\mathrm{Z}^2}{\mathrm{n}^2}\right)$$

حيث R_H ثابت رايدبرج ويساوي 2.18×10^{-18} جول ، n تمثل أعداد صحيحة (1,2,3..) و Z شحنة الذرة.

يمكن حساب طاقة ذرة الهيدروجين (Z=1) في مستوى الطاقة الأرضي (n =1) :

$$\mathrm{E} = -2.18\times10^{-18}\mathrm{J}\left(\frac{1^2}{1^2}\right)$$

طاقة ذرة الهيدروجين = -2.18×10^{-18} جول



فى نموذج معاصر ينظر العلماء إلى الذرة على أنها تشبه كوكب 'زحل' بحلقات الإلكترونات المحيطة بالشحنة الكهربائية المركزية.

لظاهرة الإنبعاث الطيفي أهمية قصوى في معرفة تركيب الذرة وفهم ترتيب العناصر في الجدول الدورى.

إذا انتقل إلكترون إلى مدار أعلى فإنه يكتسب طاقة تسمى طيف الإمتصاص، وإذا هبط لمدار أدنى فإنه يفقد طاقة ضوئية تسمى طيف الإنبعاث.

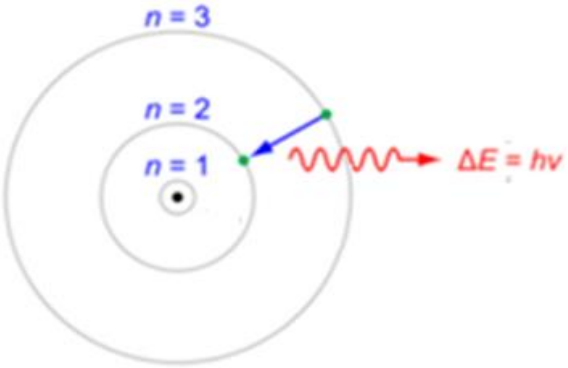
تُحدَد طاقة الإلكترون الحر خارج نطاق الذرة- بالإتفاق- بالقيمة صفر ($E_\infty = 0$)، والإشارة السالبة في المعادلة تعني أن طاقة أي إلكترون في الذرة يجب أن تكون أدنى من طاقة الإلكترون الحر. أيضاً في معادلة الطاقة وجود n في المقام يعني أنه كلما إقترب الإلكترون من النواة (كلما تناقصت قيمة n) تصبح الذرة أكثر استقراراً وتصبح طاقتها رقم (سالب) أكبر. من ناحية أخرى كلما إبتعد الإلكترون من النواة (كلما إزدادت قيمة n) تزداد طاقة الذرة وتصبح رقم (سالب) أصغر.

أيضاً، كلما إقترب الإلكترون من النواة (كلما تناقصت قيمة n)،كلما زادت القيمة المطلقة في تعبير الطاقة (E). أعلى قيمة (سالبة) تكون في حالة n = 1 ، وهو المستوى الأقرب للنواة والأكثر استقراراً وهي الحالة الأرضية ذات الطاقة الأدنى.

تتعلق المستويات بالقيم (n = 1, 2, 3...) بذرة في حالات إثارة وفيها دائماً تكون طاقة الإلكترون أعلى من طاقة المستوى الأرضي.

الذرة المثارة غير مستقرة وسرعان ما يهبط الإلكترون من المستوى الأعلى طاقة إلى مستوى طاقة أدنى وتنبعث طاقة تساوى الفرق في طاقة المدارين في هيئة فوتون ضوئي ($h\nu$) بالتردد الملائم (وبلون محدد إذا كان الأنبعاث في نطاق الطيف المرئي) (شكل 8-7).

$$E_{(أ)} - E_{(ب)} = h\nu$$



شكل 8-7

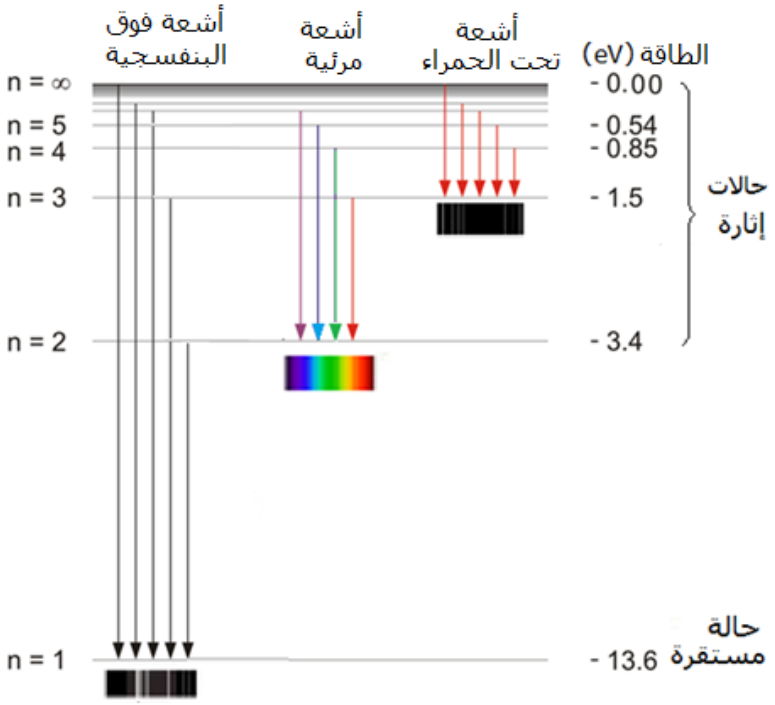
نموذج بوهر ودور الإلكترون في إنبعاث الطاقة من ذرة الهيدروجين.

الشكل يوضح هبوط إلكترون من مستوي الطاقة الثالث ($n = 3$) إلى مستوي الطاقة الثاني ($n = 2$) بالتزامن مع إنبعاث فوتون ضوئي من ذرة الهيدروجين ($\Delta E = h\nu$) بلون أحمر (طول موجة 656 نانومتر).

يفسر نموذج بوهر إنبعاث متسلسلات الطيف الثلاث من ذرة الهيدروجين. ففي حالة هبوط إلكترون من المدارات الخارجية إلى المدار n = 3 تشكل الفوتونات المنبعثة متسلسلة خطوط الإشعة تحت الحمراء وبالوصول لمستوى الطاقة n = 2 (مستوى الإثارة الأول) تظهر متسلسلة الخطوط المرئية (شكل 8-8).

الطيف المرئي لذرة الهيدروجين (شكل8-6) يتكون من أربعة أطوال موجة بالقيم: 410 نانومتر،434 نانومتر، 486 نانومتر و656 نانومتر. هذه الخطوط ناتجة عن هبوط الإلكترون من مستويات طاقة عليا إلى مستويات طاقة أدنى.

بالإضافة إلى ذلك، يشمل الطيف عدداً من الخطوط في نطاق الأشعة غير المرئية وهي الأشعة فوق البنفسجية (أطوال موجة أدنى من 400 نانومتر) والأشعة تحت الحمراء (أطوال موجة أعلى من 800 نانومتر).



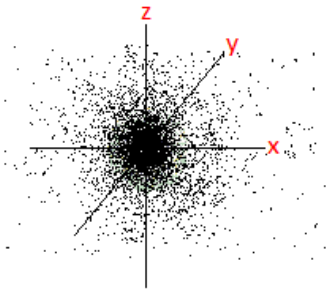
شكل 8-8 تصور بوهر لمتسلسلات خطوط الطيف الثلاثة في ذرة الهيدروجين

تمكن العالم بوهر ، وبدقة، من تحديد قيمة نصف قطر مستوى الطاقة الأول (مستوى الطاقة الأرضي $n=1$) للإلكترون في ذرة الهيدروجين. هذا المستوى يمثل أعلى إحتمالية لوجود الإلكترون و قد أطلق عليه بوهر إسم 'مدار' ومثّله بنقاط في شكل كروي حول النواة و هو – نظرياً - ' سحابة إلكترونية ' (شكل 9-8).

قدم الفيزيائي دو برويي فرضيته المتعلقة بالطبيعة الموجية للإلكترون على أساس معادلة أينشتاين الخاصة بالعلاقة بين الطاقة والكتلة ($E = mc^2$) مع صيغة طاقة الفوتون ($E = mc^2 \ = \hbar\mu$)

زعم دو برويي أن الخاصية الموجية تتعلق بالإلكترونات وبجميع أشكال المادة، و إفترض أن الطول الموجي للإلكترون (λ) يرتبط بالزخم (السرعة × الكتلة) من خلال ثابت بلانك ($\hbar$). هكذا يمكن حساب الطول الموجي للإلكترون أو لأي جسيم بكتلة (m) حيث (u) سرعة الجسيم:

$$\lambda = \frac{\hbar}{\mathrm{mu}}$$



شكل 8- 9
مستوى الطاقة الأرضي للإلكترون في نموذج بوهر لذرة الهيدروجين.

حساب الطول الموجي لإلكترون سرعته 7.30×10^6 م\ث

كتلة الإلكترون = 9.11×10^{-31} كغم

ثابت بلانك (h) = 6.626×10^{-34} كغم. م^2\ث

يمكن التعويض عن القيم مباشرة في معادلة دو برويي :

$$\text{الطول الموجي}(\lambda) = \frac{h}{m\mu} =$$

$$\frac{\text{كغم. م}^2\text{\ث } 6.626 \times 10^{-34}}{(\text{كغم } 9.11 \times 10^{-31})(\text{م\ث } 7.30 \times 10^{6})} = \text{م } 9.96 \times 10^{-11}$$

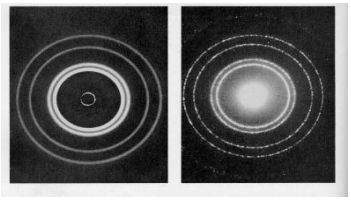
لا تقتصر الطبيعة المزدوجة - حسب فرضية دو برويي- على الإشعاع، بل يجب أن تشمل جميع مكونات المادة حيث يزعم برولي أنها تتحرك في شكل موجات. لكن يجب ملاحظة أن الطول الموجي يتناسب عكسياً مع كتلة الجسم وأن للأجسام الثقيلة طول موجي ينقص أضعاف المرات من كتلة الجسم.

على سبيل المثال جسيم ألفا (6.6×10^{-24} جم) سرعته 1.5×10^{7} م\ث بطول موجي 7×10^{-15} متر. بينما كرة مضرب (142جم) سرعتها 25 م\ث بطول موجي يساوي 2×10^{-34} متر

لم يصاحب فرضية دو برويي إثبات علمي، لكنه يدعمها بمنطقه الخاص بقوله: إذا كان الفوتون ، ذو الطبيعة الموجية (حسب أينشتاين) يملك خواصاً جسيمية فماذا يمنع الإلكترون من أن يملك خواصاً موجية !

في عام1937 ومن خلال الدراسات المتعلقة بظاهرة التداخل والحيود أثبتت التجارب أن مرور الإلكترونات خلال محزوز الحيود يظهر نفس نمط حيود الموجات الكهرمغناطيسية مثل الأشعة السينية (شكل 8-10). وقد أصبح في الإمكان تحديد أطوالها الموجية بعلاقة دو برويي قبل أن تثبت تجارب لاحقة أن ذرات الهليوم وجزيئات الهيدروجين أيضاً تحيد بشكل يتفق مع فرضية برولي.

بعد ذلك أثبتت التجارب وجود جسيمات تمتلك خواص موجية، وأصبح من الطبيعي تفسير سلوك الجسيمات الذرية بمعادلات موجية. وهكذا لم تعد فرضية برولي مجرد فكرة بل أصبحت تمثل دعم مباشر لتفسير بوهر المتعلق بالطيف الخطي. فإذا كان الإلكترون يتحرك حركة موجية في مدارات ذات أقطار ثابتة فيجب أن تكون تردداته ثابتة وطاقته مكماة.



شكل 8-10
نمط حيود الإلكترونات (يمين) والأشعة السينية (يسار) خلال رقاقة ألومنيوم.

مبدأ الإرتياب

مبدأ الإرتياب (أو مبدأ اللايقين) صيغة رياضية قدمها العالم الألماني ويرنر هايزنبرج عام 1927 تنص على أنه: من المستحيل أن يتزامن تحديد خاصيتين مقاستين بنفس الدرجة من الدقة. وأن تحديد خاصية (مثل موضع جسيم أولي) بدقة متناهية يستتبع لايقين كبير في تحديد سرعة الجسيم. الصيغة الرياضية لمبدأ الإرتياب بالنسبة لجسيم كتلته (m):

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{4\pi}$$

حيث:

Δp	الخطأ في تحديد قيمة العزم (الكتلة× السرعة)
Δx	الخطأ في تحديد الموضع
$\hbar$	ثابت بلانك

يتضح من الصيغة أنه كلما إزدادت الدقة في تحديد موضع الجسيم (كلما كانت قيمة Δx أصغر) يجب أن يزداد الخطأ في تحديد سرعتة (يجب أن تصبح قيمة Δp أكبر).

يحد مبدأ الإرتياب من معرفة الإنسان بالكون ويضع قيمة مطلقة لا يمكن تجاوزها لدقة قياس الأشياء. المبدأ أثار غضب علماء العصر مثل رزرفورد و أينشتاين الذي قال قولته الشهيرة (إن الله لا يمارس لعبة الحظ مع الكون) أي أن 'اللايقين' يحد من قدرة الخالق الذي يحكم الكون. ثم قرر العلماء أن عدم القدرة على قياس الأشياء لا ينتج عن قصور في تجربة أو آلة ولكنه يكمن في طبيعة الأشياء. هذا القصور يضع حداً قاطعاً لمعرفة الإنسان وقدرته على التنبؤ بمقادير الكون حاضرها ومستقبلها لكن الحقيقة تكمن في أن القدرة المطلقة يختص بها الخالق وحده والذي (أحاط بما لديهم وأحصى كل شيئٍ عددا...صدق الله العظيم)



كلما كان تحديد موضع جسيم دون-ذري دقيقاً، كلما تضاءلت معرفة سرعته...

فيرنر هايزنبرج

ابتكر العالم أحمد زويل في نهايات القرن العشرين تقنية 'الفمتوثانية' (10^{-15} ثانية) التي تتيح رصد حركة الذرات داخل الجزيئات ومن ثم إمكانية تحديد موقع جسيم دون-ذري بالتزامن مع حركته.

استخدم أحمد زويل في بحثه آلة تصوير تعمل بالليزر واعتُبر الكشف بمثابة أول حل لمبدأ هايزنبرج ليستحق أحمد زويل جائزة نوبل في الكيمياء عام 1999.



تقنية 'فمتو ثانية' تتيح تحديد موقع جسيم دون-ذري بالتزامن مع حركته...

أحمد زويل

4-8 نموذج الذرة في ميكانيكا الكم

إشتق إروين شرودنجر (1887- 1961) معادلة تفاضلية لوصف حركة الإلكترون في الذرة. المعادلة تضمنت نتائج ميكانيكا الكم المتعلقة بالطبيعة المزدوجة للضوء، بالإضافة لمخرجات مبدأ الإرتياب لهايزنبرج و أصبحت الأساس في تصور ميكانيكا الكم لنموذج ذرة الهيدروجين.

حسب معادلة شرودنجر فإن 'سحابة إلكترونية' تحتل فراغ ثلاثي الأبعاد حول النواة، حيث يتوالى تأثرها بشحنة النواة. المعادلة معقدة (ملحق ج) لكن تبدو في أبسط صورها :

$$\mathcal{H}\psi = E\psi$$

تمثل E طاقة الذرة، وتسمى ψ دالة موجية. والأخيرة عبارة عن تعبير رياضي لوصف السحابة الإلكترونية حسب موقعها الثلاثي الأبعاد.

يمثل الرمز $\mathcal{H}$ مجموعة من العمليات الرياضية التي تفضي إلى قدر محدد مسموح به من الطاقة.
يفضي أي حل للمعادلة إلى 'دالة موجية' معينة. والدالات الموجية عبارة عن دالات رياضية تصف الطبيعة الموجية للإلكترونات.
يمثل مربع الدالة الموجية (ψ^2) المقياس لإحتمالية وجود الإلكترون في مكان محدد من كل مستوى ويطلق عليه إسم ' فلك ذري'.
يُعبر عن كل دالة موجية (فلك ذري) بعدد كم مداري حيث يمكن التكهن بموقع الإلكترون ومستوى الطاقة الذي يتواجد فيه.

مثال 8-2

حسب مبدأ الإرتياب لهايزنبرج، احسب نصف قطر ذرة (بوحدة نانوميتر nm) موضع الإلكترون فيها معين بدقة 3.0 % وسرعته 2.0×10^{9} م\ث

ثابت بلانك (h) = 6.626×10^{-34} جول.ث

كتلة الإلكترون 9.11×10^{-31} كغم

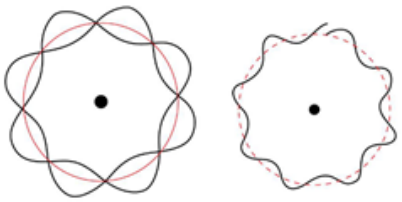
الإجابة

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{4\pi}$$

الدقة % × السرعة (v) × الكتلة (m) × الموضع (x) = $\frac{\hbar}{4\pi}$

(0.03) × (2.0×10^{9} م\ث) × 9.11×10^{-31} كلغم × نصف القطر(r) = $\frac{6.626 \times 10^{-34}}{4\pi}$ جول.ث

∴ نصف القطر (r) = 9×10^{-12} م = 9×10^{-3} نانوميتر (nm)



شكل 8-11
موجة ملائمة للسحابة الإلكترونية (يسار) وأخرى غير ملائمة (يمين)

لا تمت الأفلاك الذرية بصلة للمدارات في نموذج بور . فبينما الأخيرة عبارة عن مسارات ثنائية الأبعاد حول النواة فإن الأفلاك الذرية تمثل دالات رياضية تتعلق بإحتمالات موضع الإلكترون في الذرة.
لا يمكن تحديد مكان الإلكترون، حسب هايزنبرج، لكن من الممكن معرفة أكبر إحتمال لوجوده في السحابة الإلكترونية (حيث يمكث معظم الوقت).
يمكنك الآن الإجابة على السؤال : لماذا لا يسقط الإلكترون على النواة؟ والإجابة تتعلق بطبيعة الإلكترون. فهو عبارة عن جسيم كمّي بخصائص مزدوجة لا يخضع لقوانين الميكانيكا الكلاسيكية (قوانين نيتون). الإلكترون في هيئته الموجية عبارة عن موجة راكدة (مستقرة) يتحتم أن تكون على أبعاد محددة من النواة فيفسح المجال لإكتمال موجة واحدة على الأقل. ذلك يعنى أنه كلما

كان نصف القطر أصغر يلزم أن يكون الطول الموجي أصغر وبالتالي الطاقة أعلى. إن نصف قطر الذرة يتشكل من هذا التوازن الحادث بين القوى الكهروستاتية التي تجذب الإلكترون نحو النواة و القوى المقيدة التي تحصر الموجة على بعد محدد من النواة (شكل 8-11).

5-8 النظرية الذرية الحديثة والأفلاك الذرية

الأعداد الكمية

تحوي معادلة شرودنجر مستويات الطاقة التي يمكن أن يشغلها الإلكترون في ذرة الهيدروجين. تتميز مستويات الطاقة بمجموعة من أعداد الكم التي تشكل في مجملها نموذجاً متكاملاً لتركيب ذرة الهيدروجين.
تصبح الذرة في حالة إثارة بعد اكتساب كمية من الطاقة، ويحتل الإلكترون مستوى طاقة جديد يوصف بدالة موجية (فلك ذري) مغايرة.
توصف الأفلاك الذرية بأربعة أعداد كم تصف جميع خصائص الإلكترون في الذرة. يشمل ذلك مستويات الطاقة والمستويات الفرعية والأفلاك وغزل الإلكترونات. كل عدد كمي يتحكم في العدد الذي يليه كما سيتضح في الشرح التالي:

(1) العدد الكمي الرئيس (n)

رقم صحيح موجب (1,2,3....). هو نفس عدد الكم في نموذج بور لذرة الهيدروجين ويمثل الحجم النسبي للفلك (بعده عن النواة). عدد الكم الرئيس يمثل الغلاف الرئيس في الذرة. أول غلاف رئيس يمثل المستوى ذا الطاقة الأدنى (المستوى الأرضي)، وكلما كانت قيمة (n) أكبر يرتفع مستوى الطاقة ويزداد بُعد الإلكترون عن النواة ليشغل فلكاً أكبر حجماً.

(2) عدد كم العزم الزاوي (ℓ)

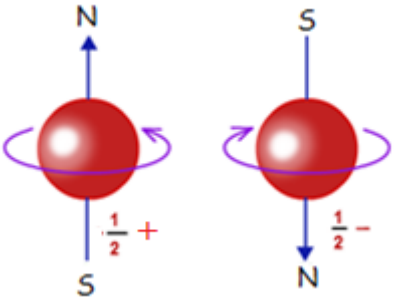
يتعلق عدد كم العزم الزاوي بشكل الفلك، وهو عبارة عن رقم صحيح بالقيم من0 وحتى n-1. ويتضح من ذلك أن قيمته تتحدد بقيمة العدد الكمي الرئيس (n) حيث لا تتجاوز القيمة n-1.
على سبيل المثال في فلك حيث n = 1 يأخذ ℓ القيمة 0 ، و في حالة n = 2 يأخذ ℓ القيم 0 و 1 وإذا كانت n =3 فإن ℓ يأخذ القيم 0 و 1 و 2 . وهنا يلاحظ أن عدد القيم الممكنة لعدد الكم الزاوي ℓ تساوي قيمة n .
يحدد عدد الكم الزاوي شكل الفلك وبالتالي يحدد الإنتشار الزاوي للفلك. قيم ℓ تتعلق بمستويات فرعية محددة يرمز لها بالحروف (s, p, d, f) ولكل مستوى فرعي شكله المميز،كما أن قيمة ℓ تساوي عدد المستويات العقدية.

(3) عدد الكم المغناطيسي (m_ℓ)

يحدد عدد الكم المغناطيسي عدد الأفلاك وتوجهها في الفراغ ضمن المستوى الفرعي. عدد الكم المغناطيسي رقم صحيح يأخذ قيم ℓ السالبة والموجبة مروراً بالصفر (من -1 خلال 0 وحتى +1).

يعني ذلك أن القيم الممكنة لهذا العدد الكمي تحددها قيم عدد كم العزم الزاوي (ℓ). على سبيل المثال فلك معين بالقيمة ℓ=0 يمكن أن يأخذ القيمة $m_\ell = 0$ فقط ، و فلك بالقيمة ℓ=1 يقابله 3 أفلاك مقابلة لعدد كم معناطيسي (m_ℓ) بالقيم: +1 ، 0 ، -1.

يلاحظ أن مجموع القيم الممكنة لعدد الكم المغناطيسي يساوي عدد الأفلاك وهي القيمة $2\ell+1$ بالنسبة لقيمة معينة من ℓ.



شكل 8-12
الحركة المغزلية للإلكترون

(4) عدد الكم المغزلي (m_s)

عدد كمي لا يتأثر بقيم عدد كمي آخر، و يأخذ القيم +½ أو -½ حسب إتجاه غزل الإلكترون. إتجاه الغزل الموجب (+½) يرمز له بسهم عمودي ↑، ويرمز للإتجاه السالب (-½) بسهم منحدر ↓.

أثبتت التجارب العملية الحركة المغزلية للإلكترون. ذلك بعد ملاحظة إنحراف ذرات عناصر الهيدروجين والصوديوم في إتجاهين متضادين عند تمرير شعاع من الذرات خلال مجال مغناطيسي. إنحراف الذرات ناتج عن حقيقة أن الإلكترون يغزل (يلف) حول محوره فيتولد مجال مغناطيسي صغير يتفاعل مع المجال المغناطيسي الخارجي.

عدد كمي	القيم المسموحة	الأعداد الكمية
n	1, 2, 3...	1 — 2 — 3
ℓ	0 — n-1	0 — 0 — 0 — 1 — 0 — 1 — 2
m_ℓ	-1, ...0, ...+1	0 — 0 — -1 0 +1 — 0 — -1 0 +1 — -2 -1 0 +1 +2

شكل 8-13 السلسلة الهرمية لأعداد الكم

مثال 8-4

بالنسبة لعدد كم رئيس (n) بقيمة 3:

1- احسب القيم الممكنة

(أ) لعدد كم العزم الزاوي (ℓ)

(ب) لعدد الكم المغناطيسي (m_ℓ)

2- احسب عدد الأفلاك الذرية

الإجابة

1- (أ) عدد كم العزم الزاوي يأخذ القيم من 0 حتى n-1

بالنسبة للقيمة n = 3، فإن عدد الكم (ℓ) يكون بالقيم 0, 1, 2

(ب) قيم عدد الكم المغناطيسي المقابلة لقيم ℓ الثلاثة:

القيمة المقابلة للقيمة 1 $m_\ell =$ 0

القيمة المقابلة للقيمة 2 $m_\ell =$ -1, 0, +1

القيمة المقابلة للقيمة 3 m_ℓ = -2,-1, 0, +1, +2

2- عدد الأفلاك الذرية = عدد قيم عدد الكم المغناطيسي (m_ℓ) المقابل للقيمة (n = 3).

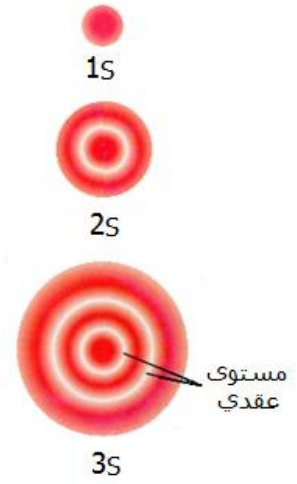
عدد الأفلاك الذرية يساوي 9 أفلاك

6-8 الأغلفة والمستويات الفرعية

يطلق على كل مستوى من مستويات الطاقة الرئيسة في الذرات إسم ' غلاف' وتتحدد طاقة أي مستوى بقيمة عدد الكم الرئيس (n).
ترتيب الأغلفة يتواصل تصاعدياً حول النواة ويكون لأقرب غلاف للنواة القيمة n = 1 وتزدات الطاقة تدريجياً مع توالى الأغلفة ويتوالى إزديات سعة استيعاب الغلاف للإلكترونات.
تشكل مجموعة الأفلاك في كل غلاف ما يعرف بالمستوى الفرعي أو الغليف.
المستويات الفرعية تتعلق بأشكال الأفلاك و تحكمها قيمة عدد كم العزم الزاوي (ℓ).
يمكن تعيين الحد الأقصى لكثافة الإلكترونات في أي غلاف بالعلاقة:

$$2n^2$$

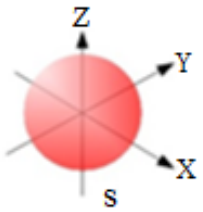
حيث n تمثل رقم الغلاف (عدد الكم الرئيس). و القائمة (1-8) توضح سعة الأغلفة الأربعة الأولى.



في تمييز الأفلاك الذرية يشار للمستوى الفرعي بالحرف المقابل:

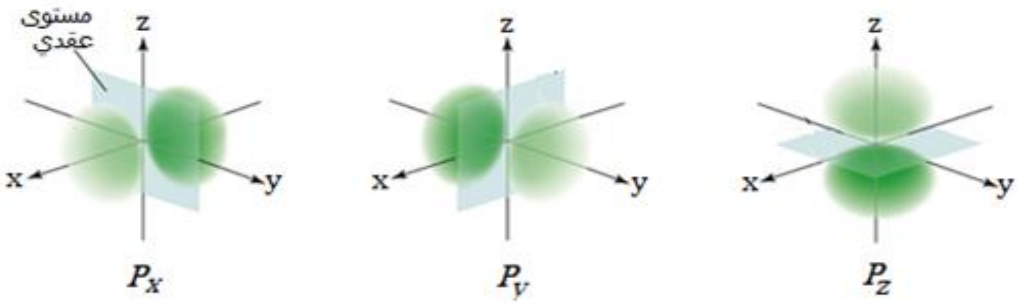
عدد كم العزم الزاوي (ℓ)	0	1	2	3	4	5
المستوى الفرعي	s	p	d	f	g	h

في الغلاف الأول (n = 1) يوجد مستوى فرعي واحد هو المستوى الفرعي s وفيه فلك كروي واحد هو الفلك $1s$:

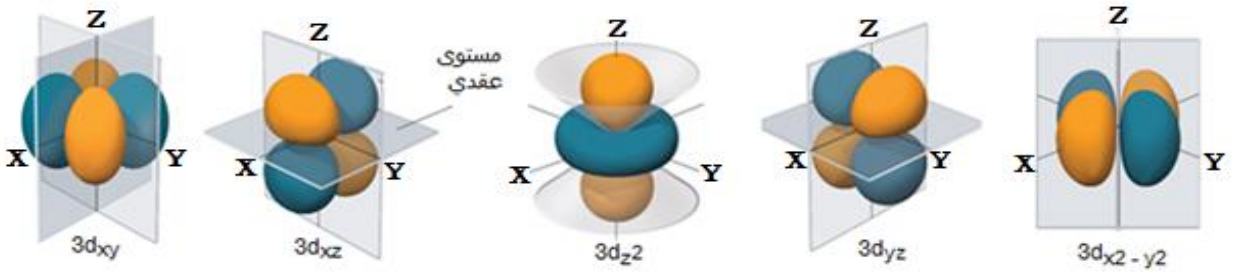


يوجد نوعان من المستويات الفرعية في الغلاف الثاني (n = 2):

1. المستوى الفرعي s وفيه فلك كروي من نوع s، رمزه $2s$ وهو شبيه بالفلك في مستوى الطاقة الأول لكنه أكبر وأكثر بعداً عن النواة .
2. المستوى الفرعي ($2p$) وفيه توجد الكثافة الإلكترونية على جانبي النواة ويتشكل من 3 أفلاك ($P_x\ P_y\ P_z$):



في الغلاف الثالث (n = 3) توجد المستويات الفرعية $3s$ و$3p$ بالإضافة للمستوى الفرعي $3d$، حيث توجد خمسة أفلاك (d_{xy} d_y d_{xz} d_{x2-y2} d_{z2}):

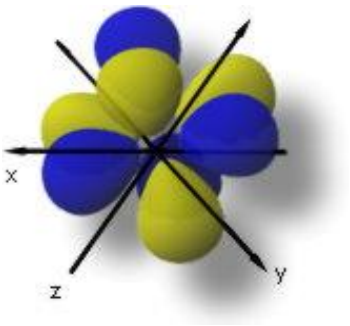


في الغلاف الرابع (n = 4) توجد جميع المستويات الفرعية في الغلاف الثالث ($4s$ و $4p$ و $4d$) بالإضافة للمستوى الفرعي f، وفيه سبعة أفلاك ذات طبيعة معقدة نسبياً و تتعلق بالعناصر الإنتقالية الداخلية (لانثانيدات وأكتنيدات).

- الأفلاك في مستوى فرعي واحد لها نفس مستوى الطاقة
- تزداد طاقة المستويات الفرعية في غلاف معين حسب الترتيب:

s > p > d > f

- يسع كل فلك 2 إلكترون وتتحدد سعة كل مستوى فرعي بعدد الأفلاك فيه.
- تتحدد طاقة الغلاف بقيمة n ويتضح أنه رغم أن شكل السحابة الإلكترونية يختلف في حالة الفلك *2s* عن الفلك *2p* إلا أن للإلكترون في كليهما نفس القدر من الطاقة. وأن الفلك 1s يمثل أدنى طاقة ممكنة للإلكترون، وهي الحالة الأكثر استقراراً.



شكل 8-14
المستوى الفرعي (f) في ذرة الهيدروجين
n= 4, ℓ =3, m = +1

8-7 التوزيع الإلكتروني في ذرات العناصر

يتبع التوزيع الإلكتروني في الذرات ما يُطلق عليه مبدأ البناء التصاعدي (أوف باو) حيث تعبأ المستويات الفرعية الأدنى طاقة أولاً، ثم يتدرج البناء في المستويات الفرعية الأعلى طاقة (هذا المبدأ يتعلق بالذرات في حالتها المستقرة غير المثارة).

يتعاقب تسكين الإلكترونات في المستويات بنفس النهج حتى تصل غلاف الطاقة الخارجي (غلاف التكافؤ) حيث توجد إلكترونات التكافؤ، وهي الإلكترونات التي تتعلق بالروابط الكيميائية.

قائمة 8-1 | سعة الأغلفة الأربعة الأولى

الغلاف	المستويات الفرعية	عدد المدارات	سعة الغلاف (إلكترون)
1	*s*	1	2
2	*s, p*	4	8
3	*s, p, d*	9	18
4	*s, p, d, f*	16	32

إضافة الإلكترونات للأفلاك حسب تزايد الطاقة تمثل العامل الأساسي المؤثر على الخواص الكيميائية وتباينها في العناصر المختلفة.

أبسط ذرة هي ذرة الهيدروجين (H) ، وفيها بروتون واحد وإلكترون واحد والتوزيع الإلكتروني فيها يمثل هكذا:

$$1s^1$$

- يرمز الرقم الكبير يسار الحرف لمستوى الطاقة و الحرف يشير للمستوى الفرعي (*s*).
- يشير الرقم الصغير (باللون الأحمر) يمين الحرف لعدد الإلكترونات في المستوى الفرعي.

في العنصر التالي (هليوم He) عدد 2 إلكترون تحتل نفس المستوى الفرعي (الذي يسع 2 إلكترون) ويكون التوزيع الإلكتروني للعنصر:

$$1s^2$$

العنصر التالي (ليثيوم Li) بثلاثة إلكترونات. زوج من الإلكترونات يشغل الغلاف الأول والإلكترون الثالث يحتل الغلاف التالي (n = 2) حيث يوجد مستويان فرعيان(s و p). الإلكترون يشغل المستوى الفرعي الأول (الأدنى طاقة)، ويكون التوزيع الإلكتروني:

$$1s^2 2s^1$$

يلي ذلك عنصر بيريليوم (Be) ، بأربعة إلكترونات تحتل المستويات الفرعية $1s$ و $2s$ ثم العنصر الخامس (بورون B) بخمسة إلكترونات تأخذ 4 منها نفس ترتيب بيريليوم ويحتل الإلكترون الخامس المستوى الفرعي التالي ($2p$)
العنصر العاشر هو الغاز النبيل نيون (Ne) وفي ذرته 10 إلكترونات يكتمل بها شغل جميع الأفلاك في الغلاف الثاني ويكون التوزيع الإلكتروني للعنصر:

$$2s^2 2p^6$$

في ذرة الصوديوم (Na) (العنصر التالي للنيون) 11 إلكترون. 10 منها تستقر في الغلاف الأول والثاني، والإلكترون الحادي عشر يشغل للغلاف الثالث حيث المستويات الفرعية $3s$ و $3p$ و $3d$. المستوى الفرعي الأول (الأدنى) يستقبل الإلكترون ويكون التوزيع الإلكتروني للعنصر:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

يمكن إختصار صيغة التوزيع الإلكتروني بالإنطلاق من أقرب غاز نبيل يسبق العنصر. مثلاً يكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الصوديوم كما يلي:

$$[\mathrm{Ne}]3s^1$$

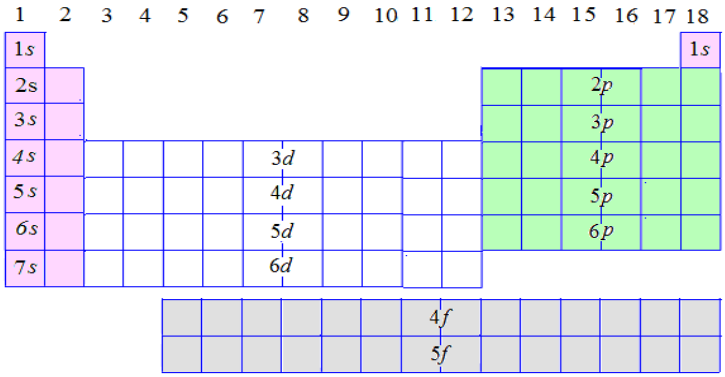
قائمة 2-8 | مجموعات أعداد الكم المسموح بها

n	l	m_l	رمزالمستوى الفرعي	عدد الأفلاك في المستوى الفرعي	العدد الأقصى للإلكترونات في المستوى الفرعي	العدد الكلي للإلكترونات في المستوى الرئيس
1	0	0	$1s$	1	2	2
2	0	0	$2\ s$	1	2	
2	1	1,0,-1	$2p$	3	6	8
3	0	0	$3s$	1	2	
3	1	1,0,-1	$3p$	3	6	
3	2	2,1,0,-1,-2	$3d$	5	10	18
4	0	0	$4\ s$	1	2	
4	1	1,0,-1	$4p$	3	6	
4	2	2,1,0,-1,-2	$4d$	5	10	
4	3	3,2,1,0,-1,-2,-3	$4f$	7	14	32

بالإطلاع على الجدول الدوري، يتضح أن التوزيع الإلكتروني للعناصر خاصية دورية. الذرات بنفس عدد الإلكترونات في غلاف الطاقة الخارجي (إلكترونات التكافؤ) توجد في نفس المجموعة في الجدول الدوري. فالتوزيع الإلكتروني مثلاً متشابه في عناصر ليثيوم وصوديوم وبوتاسيوم.. ، أيضاً في عناصر بيريليوم ومغنيزيزم وكالسيوم ...و هكذا الحال بالنسبة لعناصر أي مجموعة.

- يمثل الترقيم الأخير في التوزيع الإلكتروني موقع العنصر في الجدول الدوري. على سبيل المثال $2s^1$ في التوزيع الإلكتروني لعنصر الليثيوم ($1s^2 2s^1$) تشير لوجود العنصر في المجموعة الأولى (المستوى الفرعي s) وفي الدورة الثانية من الجدول الدوري.
- مجموع الأرقام الفوقية تساوي الرقم الذري للعنصر، فيكون الرقم الذري لعنصر الليثيوم 1 + 2 = 3.

تشترك عناصر المجموعة الواحدة في الجدول الدوري في التوزيع الإلكتروني وبالتالي في خصائصها الكيميائية. الخواص الطبيعية لعناصر المجموعة مثل طاقة التأين ، الألفة الإلكترونية والحجم الذري والكهرسلبية وغيرها تتغير بصورة منتظمة مع إختلاف الدورات.



شكل 8- 16

المستويات الفرعية للعناصر في الجدول الدوري

عدد الأعمدة في المستوى الفرعي يساوي عدد الإلكترونات التي يمكن أن يسعها.

في المستوى الفرعي s عمودان حيث يوجد مدار واحد يسع 2 إلكترون كحد أقصى. في المستويات الفرعية p و d يوجد 3 و 5 مدارات على التوالي، تسع 6 و 10 إلكترونات.

لا يسير التوزيع الإلكتروني بالضرورة في الإتجاه المتوقع. ففي عدد من الحالات يلاحظ تداخل المستويات. من هذه الحالات :

(1) حالة أرجون – بوتاسيوم

التوزيع الإلكتروني للغاز النبيل أرجون Ar (18 إلكترون):

$$[Ne]3s^2 3p^6$$

العنصرالتالي هو بوتاسيوم K وفي ذرته المتعادلة 19 إلكترون. المستوى الفرعي $3d$ في الغلاف 3 لا يزال فارغاً ونظرياً يكون متاحاً لإستقبال الإلكترون رقم 19 ليكون التوزيع الإلكتروني للعنصر:

$$[Ne]3s^2 3p^6 3d^1$$

لكن ما يحدث فعلياً هو وجود الإلكترون الأخير في المستوى الأول ($4s$) في الغلاف الرابع ليكون التوزيع الإلكتروني الفعلي في ذرة بوتاسيوم :

$$[Ne]3s^2 3p^6 4s^1$$

أو

$$[Ar]4s^1$$

الأفلاك بنفس عدد الكم الرئيس (n) تمثل غلافاً. والأفلاك بقيم مختلفة من عدد كم العزم الزاوي (ℓ) تمثل أغلفة فرعية.

السبب في شغل المستوى الفرعي $4s$ قبل المستوى الفرعي $3d$ أن طاقة المستوى الفرعي $4s$ (في الغلاف الرابع) أدنى من طاقة المستوى الفرعي $3d$ (في الغلاف الثالث) وذلك بالرغم من أن طاقة الغلاف الثالث عادة تكون أدنى من طاقة الغلاف الرابع . ذلك ينسجم مع وجود البوتاسيوم ضمن مجموعة العناصر القلوية حيث يوجد إلكترون واحد في غلاف التكافؤ.

(2) حالة الكروم و النحاس

التوزيع الإلكتروني المتوقع لعنصري الكروم و النحاس هو:

$$Cr: \quad [Ar] \quad 3d^4 4s^2$$

$$Cu: \quad [Ar] \quad 3d^9 4s^2$$

لكن التوزيع الإلكتروني الفعلي هو:

$$Cr: \quad [Ar] \quad 3d^5 4s^1$$

$$Cu: \quad [Ar] \quad 3d^{10} 4s^1$$

تفسير هذه الظاهرة يتعلق باستقرار أكثر لمستوى فرعي:

(أ) مشغول بالكامل (حالة النحاس)

(ب) نصف مشغول (حالة الكروم)

تحديد التوزيع الإلكتروني في عنصر النيكل Ni

العدد الذري للعنصر = 28 ، فيكون للذرة المتعادلة 28 إلكترون.

المستوى الفرعي	عدد الإلكترونات في المستوى الفرعي	العدد الكلي للإلكترونات
$1s$	2	2
$2s$	2	4
$2p$	6	10
$3s$	2	12
$3p$	6	18
$4s$	2	20
$3d$	8	28

التوزيع الإلكتروني في عنصر النيكل يكون:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$$

أو

$$[Ar] \quad 4s^2 3d^8$$

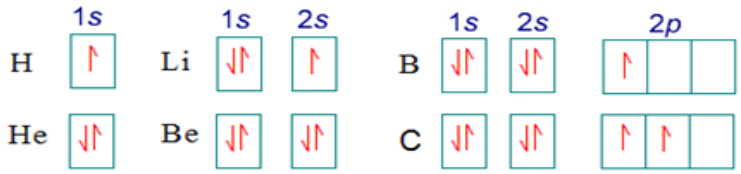
مبدأ الإستثناء

مبدأ صاغه الفيزيائي باولي وينص على أنه: لا يسمح لإثنين من الفيرميونات (ملحق أ) أن يشغلا نفس حالة الكم. ففي حالة تواجد إثنين من الإلكترونات (وهي من فصيل الفيرميونات) في فلك واحد فإن الدوران المغزلي يجب أن يكون في إتجاهين متعاكسين حتى لا يشمل التماثل أعداد الكم الأربعة.
وحيث أن للعدد الكمي m_s قيمتين فقط، فإن أهم نتائج مبدأ باولي هي أن الفلك الذري يمكن أن يحتوي على إلكترونين (متضادي الغزل) كحد أقصى.

8-8 سعة الأفلاك والمستويات الفرعية

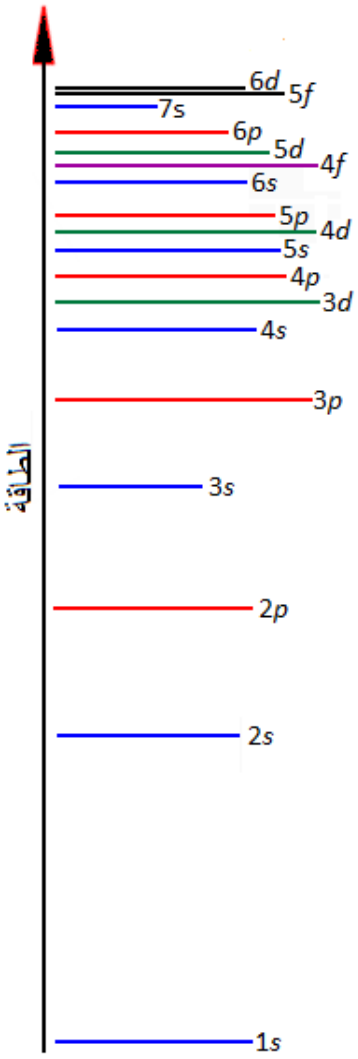
مخطط الأفلاك الذرية

تستقر الإلكترونات داخل الأفلاك التي تشكل المستويات الفرعية. السعة القصوى هي 2 إلكترون للفلك الواحد. مخطط الأفلاك الذرية طريقة أخرى لتوضيح التوزيع الإلكتروني داخل الذرة. كل مربع يمثل فلك، وأنصاف الأسهم ترمز للإلكترونات.
فيما يلي مخططات الأفلاك الذرية للعناصر الستة الأولى.



بالإشارة لمخطط عنصر كربون: الإلكترونات الخمسة الأولى بنفس التوزيع الإلكتروني لعنصر بورون. الإلكترون السادس الموجود في نفس المستوى الفرعي $(2p)$ حيث طاقة الأفلاك الثلاثة متساوية:

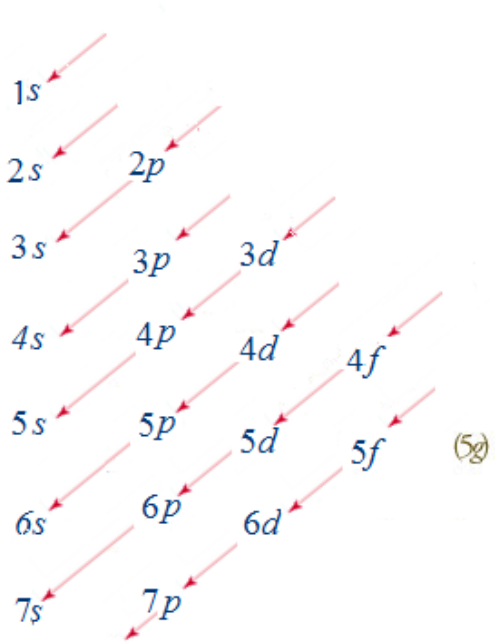
- إستقَر في فلك خاص به ولم يُزاوج الإلكترون الخامس الموجود في نفس المستوى الفرعي.
- إتخذَ نفس إتجاه الدوران المغزلي ولم يَغزِل في إتجاه معاكس للإلكترون في الفلك المجاور.



شكل 8-17
تداخل مستويات الطاقة

تزداد طاقة المستويات الفرعية مع عدد الكم الرئيس (n) أي بالترتيب 1<2<3 ... ويكون s<p<d<f

تتقارب قيم الطاقة فيحدث تداخل في بعض المستويات الفرعية. طاقة المستوى الفرعي $4s$ ، على سبيل المثال، تصبح أدنى بقليل من طاقة المستوى الفرعي $3d$ فيُشغَل قبله.



$$1S_2^2\,2S_4^2\,2P_{10}^6\,3S_{12}^2\,3P_{18}^6\,4S_{20}^2\,3d_{30}^{10}\,4P_{36}^6\,5S_{38}^2\,4d_{48}^{10}\,5P_{54}^6\,6S_{56}^2\,4f_{70}^{14}\,5d_{80}^{10}\,6P_{86}^6\,7S_{88}^2\,5f_{102}^{14}\,6d_{112}^{10}\,7P_{118}^6$$

شكل 8- 18

المسار الطبيعي لشغل المستويات الفرعية للعناصر

ينصاع التوزيع الإلكتروني في الذرات لقاعدة هند التي تنص على أنه: لا يحدث ازدواج إلكترونين في مستوى فرعي معين إلا بعد أن تُشغل أفلاكه فرادى أولاً. هكذا يمكن الوصول لأدنى قيمة طاقة في وجود أكبر عدد من الإلكترونات غير المزاوجة حيث يكون التنافر في أدنى مستوياته.

في التوزيع الإلكتروني لعناصر النتروجين، الأكسجين والمنغنيز أمثلة لتطبيق القاعدة:



الإلكترونات غير المزاوجة والموجودة في نفس المستوى الفرعي لها نفس إتجاه الغزل في وضع يسمى (توازي الغزل.

مخططات الأفلاك توفر معلومات عن الخصائص المغناطيسية للعنصر وعن نوعية الروابط الكيميائية ذات العلاقة.

التوزيع الإلكتروني والجدول الدوري

ينشأ التباين والتشابه بين العناصر فقط من الإختلاف في نمط توزيع الإلكترونات داخل الذرة. التوزيع الإلكتروني هو العامل الرئيس في منح الخواص الكيميائية لعنصر والعامل الفيصل في التمييز بين العناصر. وهو الأساس الذي يتشكل بموجبه الجدول الدوري حيث تحتل عناصر كل مجموعة أغلفة متتالية بينما تكون في نفس المستوى الفرعي. هكذا يمكن تحديد التوزيع الإلكتروني لأي عنصر من موقعه في الجدول الدوري.

التوزيع الإلكتروني في الأيونات

لا تميل الغازات النبيلة في المجموعة 8 لفقد أو اكتساب إلكترونات . هذه عناصر مستقرة يكتمل عدد الإلكترونات في أفلاكها الخارجية (ns^2np^6).

العناصر في المجموعات 1، 2 ،6 و المجموعة 7 تتأين بفقد أو اكتساب إلكترونات وتصل إلى التوزيع الإلكتروني لأقرب غاز نبيل. هذه الايونات توصف بأنها 'متساوية الإلكترونات' مع أقرب غاز نبيل.

هكذا يمكن أن يتكون أيون موجب (كاتيون) بخروج إلكترون أو أكثر من الفلك بأعلى عدد كمي رئيس (n).

من أمثلة ذلك:

(1) ذرة الليثيوم (Li) من عناصر المجموعة 1، تفقد إلكتروناً وتصبح متساوية الإلكترونات مع النيون (Ne):

$$Li\ (1s^2 2s^1) \implies Li^+(1s^2)$$

(2) ذرة الكروم (Cr) تفقد 2 إلكترون وتصبح متساوية الإلكترونات مع الكربتون (Kr):

$$Cr\ \ ([Ar]3d^6 4s^2) \implies Cr^{2+}([Ar]3d^6)$$

من ناحية أخرى ذرة الفلور (F) تكتسب إلكتروناً وتصبح متساوية الإلكترونات مع النيون (Ne):

يضاف الإلكترون للفلك الفارغ أو المشغول جزئياً ويتصف بأقل قيمة n .

$$F\ \ (1s^2 2s^2 2p^5) \implies F^-(1s^2 2s^2 2p^6)$$

- السلسلة متساوية الإلكترونات هي مجموعة ذرات أو أيونات بنفس العدد من الإلكترونات. المجموعة التالية تمثل سلسلة متساوية الإلكترونات (في كل أيون من الأيونات التالية 10 إلكترونات)

$$O^{2-},\ F^-,\ Na^+,\ Mg^{2+},\ Al^{3+}$$

- لا تمثل المجموعة التالية سلسلة متساوية الإلكترونات (الذرات من دورات مختلفة).

$$Na,\ K,\ Rb,\ Cs$$

خواص مغناطيسية

جميع المواد لها صفات مغناطيسية بدرجة أو بأخرى. بصورة عامة يمكن تقسيم الخواص المغناطيسية إلى خواص بارامغناطيسية وخواص دايامغناطيسية.

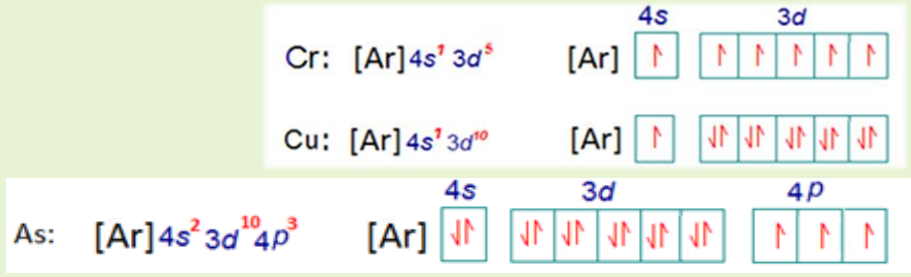
خواص بارامغناطيسية

تتعلق الخاصية البارامغنطيسية بمادة كيميائية (ذرات أو جزيئات أو أيونات) تحتوي على واحد أو أكثر من الإلكترونات المُفردة (غير المزاوجة). الإلكترون المفرد يغزل حول محوره فيتولد مجال مغناطيسي صغير.

مثال 4-8

مستعيناً بقيم الأعداد الذرية، حدد التوزيع الإلكتروني لعناصر الكروم (Cr)، النحاس (Cu) والزرنيخ (As). ارسم مخطط التوزيع الإلكتروني لكل حالة.

الإجابة



تعزز المجالات المغناطيسية للإلكترونات المُفردة بعضها فتنجذب المادة البارامغناطيسية إلى مجال مغناطيسي خارجي بقوة تتناسب طردياً مع عدد الإلكترونات المُفردة، لكن أثر الصفة البارامغناطيسية يختفي بإزالة المجال المُؤثر.

من المواد البارامغناطيسية الألومنيوم والكالسيوم والعديد من العناصر الإنتقالية.

خواص دايا مغناطيسية

تنشأ الخواص الدايا مغناطيسية في المواد حيث تكون الإلكترونات مزدوجة في جميع مستويات الطاقة، و تصبح محصلة العزم المغناطيسي في حدود الصفر فلا تنجزب نحو مجال مغناطيسي خارجي (بل تُبدي أثراً ضئيلاً من التنافر).

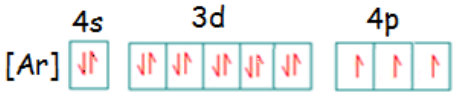
الخواص الدايامغناطيسية تظهر في مواد مثل النحاس والخارصين والفضة.

بالإضافة للخاصتين السابقتين ، هنالك خاصية تظهر في مواد باعداد كبيرة من الإلكترونات المُفردة وتتميز بها عناصر مثل الحديد والكوبالت والنيكل. هذه هي المواد الفيرومغناطيسية (أو الحديدومغناطيسية) التي تتميز بنفاذية مغناطيسية عالية وتنجذب نحو مجال مغناطيسي بما يقارب مليون ضعف قوة إنجذاب المواد البارامغناطيسية. المواد الفيرومغناطيسية تحتفظ بمغناطيسيتها فلا تفقدها بإزالة المجال الخارجي ولا تفقد خواصها إلا بالطرق أو التسخين.

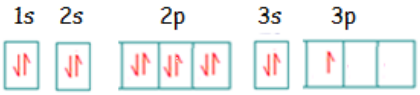
من مخططات الأفلاك الذرية يمكن تحديد الصفات المغناطيسية للعناصر.

على سبيل المثال من المخططات التالية والخاصة بعناصر الزرنيخ (As)، الألومنيوم (Al) والمغنيزيوم (Mg) يمكن تحديد الصفات المغناطيسية المتعلقة بالعناصر الثلاثة.

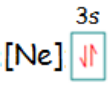
$As:[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^3$



$Al: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$



$Mg:[Ne]\ 3s^2$



1- في ذرة الزرنيخ (As) 3 إلكترونات مفردة تشغل الأفلاك $4p_x, 4p_y, 4p_z$ مما يدل على وجود خاصية بارامغناطيسية.

2- في ذرة الألومنيوم (Al) إلكترون واحد مفرد يشغل الفلك $3p_x$ مما يدل على وجود خاصية بارامغناطيسية.

3- في ذرة المغنيزيوم (Mg) لا توجد إلكترونات مفردة والعنصر يتصف بالخاصية الدايامغناطيسية.

مختصر الفصل

- مفهوم 'إزدواجية موجة– جسيم' و المفعول الكهروضوئي هي المفاهيم التي تفسر طبيعة الإلكترون (وكذلك جميع مكونات المادة في الكون) التي تجمع بين خصائص الضوء وخصائص المادة.
- الطيف الخطي أو طيف الإنبعاث الذري عبارة عن خطوط ضوئية تصدر من عنصر مثار ويمكن رؤيتها خلف منشور زجاجي بأطوال موجية محددة ومميزة للعنصر. لهذه الظاهرة أهمية قصوى في معرفة تركيب الذرة وفهم ترتيب العناصر في الجدول الدوري.

معادلة رايدبرج المتعلقة بالإنبعاث الذري تمكن من حساب التردد (λ) في جميع خطوط الطيف :

$$1/\lambda = 109{,}678\ \text{cm}^{-1}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

حيث *n1* و *n2* أعداد صحيحة بالقيم 1 ، 2 ، 3، . .

- حسب نموذج بوهر لمستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين، الإلكترون يدور حول النواة في مسارات محددة (مستويات طاقة)، لكل مستوى طاقة محددة (مكماة) يعبر عنها بعدد صحيح يسمى عدد الكم (*n*) و يكون للمستوى الأول القيمة $n = 1$ وللمستوى الثاني والثالث القيم $n = 2, 3, \ldots$ وهكذا.
- حسب النظرية الذرية الحديثة أُنشأت مجموعة من أربعة 'أعداد كم' لتيسير فهم حركة الإلكترونات في الأفلاك الذرية. تصنّف الأعداد الكمية جميع خصائص الإلكترون في الذرة وتشمل مستويات الطاقة والمستويات الفرعية والأفلاك و إتجاه غزل الإلكترونات.
- يتعلق عدد الكم الرئيس بحجم السحابة الإلكترونية وبُعدها عن مركز الذرة (النواة). عدد كم العزم الزاوي (l) يُحدِد شكل الفلك وعدد الكم المغناطيسي (m_l) يُحدِد إتجاهه بالنسبة لمحاور الذرة في الفراغ. عدد الكم المغزلي (m_s) يصف إتجاه غزل (لف) الإلكترون حول نفسه.
- يمكن تعيين الحد الأقصى لكثافة الإلكترونات في أي غلاف بالعلاقة $2n^2$ حيث *n* تمثل رقم الغلاف (عدد الكم الرئيس).
- تشكل مجموعة الأفلاك في كل غلاف ما يُعرف بالمستوى الفرعي أو الغليف، ويُميز المستوى الفرعي بحرف وعدد صحيح.
- يمثل العدد رقم الغلاف حيث يوجد المستوى الفرعي (1 ،2 ، 3 ....الخ) و يرمز الحرف لنوع الفلك المكوِن للمستوى الفرعي (*s*،*p*،*d* أو *f*).
- القيم 2 ، 6، 10 و 14 هي أعداد الإلكترونات التي يمكن أن تشغل المستويات الفرعية s ، p ، d و f (وتقابل 0, 1, 2, 3 في قيم عدد الكم المداري (ℓ)).
- تشير مواقع جميع العناصر في الجدول الدوري إلى أعداد الكم حتى آخر فلك يُشغل، بينما يدل رقم الدورة على عدد الكم الرئيس في الغلاف الأخير.
- يُشير المستوى الفرعي إلى قيمة عدد الكم المداري (ℓ) في آخر غليف تشغله إلكترونات في عملية التوزيع الإلكتروني.

تمارين الفصل

1-8 رتب مكونات الطيف التالية حسب الزيادة في قيمة تردد موجة الضوء المرئي،
أشعة ميكروويف، أشعة تحت الحمراء ، أشعة فوق البنفسجية، أشعة جاما.

2-8 احسب طول موجة ضوء بوحدة نانومتر إذا كان ترددها يساوي 6.6×10^{14} هيرتز.

3-8 ما هو تردد الضوء الأخضر في الطيف المرئي للزئبق بوحدة هيرتز إذا كان طول الموجة يساوي 546 نانوميتر(10^{-9} متر) ؟

4-8 (أ) كم عدد الأفلاك في المستوى الفرعي d؟ (ب) كم إلكترون يمكن أن يسعها المدار p ؟

5-8 اكتب التعيين الصحيح لأعداد الكم الأربعة للإلكترون الخارجي في ذرة عنصر الروبيديوم Rb (Z=37)

6-8 إذا كانت قيم أعداد الكم الأربعة للإلكترون الخارجي في عنصر هي :
$n = 4 , l = 0 , m = 0 , s = +½$ يكون عنصر :

(أ) K (ب) Ti (ج) Na (د) Sc

7-8 الأيون Mg^{2+} متساوي الإلكترونات مع

(أ) Ca^{2+} (ب) Na^{+} (ج) Zn^{2+} (د) Cu^{2+}

8-8 الأيونات التي تمثل سلسلة متساوية الإلكترونات هي:

(أ) $K^{+}, Cl^{-}, Ca^{2+}, Sc^{3+}$

(ب) $Ba^{2+}, Sr^{2+}, K^{+}, S^{2-}$

(ج) $N^{3-}, O^{2-}, F^{-}, S^{2-}$

(د) $Li^{+}, Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$

9-8 المجموعة التي تمثل سلسلة متساوية الإلكترونات هي:

(أ) Na^{+}, F^{-}, Ne
(ب) Ca^{2+}, K^{+}, S^{2-}
(ج) P^{3-}, O^{2-}, Br^{-}
(د) $Li^{+}, I, , Ba^{2+}$

10-8 ارسم مخططات التوزيع الإلكتروني لعناصر الكروم (Cr) و النحاس (Cu) وحدد وجود البارامغناطيسية أو الدايامغناطيسية.

11-8 وضح التوزيع الإلكتروني الخارجي لعنصر الكالسيوم Ca .

12-8 ما هو عدد الكم الرئيس للإلكترونات في الغلاف الخارجي لعنصر الفلور (F)؟

13-8 حدد التوزيع الإلكتروني لعنصر الرصاص Pb (Z=82).

14-8 مستعيناً بقوائم الأعداد الذرية، حدد التوزيع الإلكتروني لعناصر السكانديوم (Sc) و التيتانيوم (Ti) وأرسم مخطط التوزيع الإلكتروني.

15-8 صف وضع الإلكترونات المعرفة بأعداد الكم التالية:

n	ℓ	m_ℓ	
3	0	0	(1)
2	1	1	(2)
4	2	-1	(3)
3	3	2	(4)

16-8 رتب مجموعة أعداد الكم في الفلك 4f .

17-8 الترتيب غير المسموح لأربعة أعداد كم هو:

(أ) n = 4 l = 2 m = -1 s = +1/2 (ب) n = 3 l = 0 m = 0 s = -1/2

(ج) n = 2 l = 2 m = 1 s = ½ (د) n = 5 l = 3 m = -2 s = -1/2

18-8 الفلك غير المسموح هو:

(أ) 3f (ب) 6s (ج) 2p (د) 4p

19-8 عدد الإلكترونات في ذرة أرجون بعدد الكم المغناطيسي (ml) بقيمة 1+ يساوي:

(أ) 1 (ب) 2 (ج) 3 (د) 4

20-8 ما هو التوزيع الإلكتروني الذي يصف حالة الإثارة Mg^+ لعنصر المغنيزيوم ؟

21-8 كم عدد الإلكترونات في الأيون N^{3-} ؟

22-8 عرف ما يلي:

الفوتون ، سعة الموجة، الطول الموجي، تردد الموجة، قاعدة هند

23-8 احسب الخطأ في تعيين العزم (السرعة × الكتلة) لحزمة من الإلكترونات إذا كان موضعها معين بدقة 10 نانوميتر (nm).

24-8 بالاطلاع على الجدول الدوري عين العناصر التي ينتهي توزيعها الإلكتروني كما هو موضح :

أ- $4s^2 3d^7$ ب- $3s^2$ ج- $3d^{10} 4s^2$ د- $3s^2 3p^1$ هـ $2s^2 2p^2$ و- $3s^2 3p^5$

25 -8 كم مستوى فرعي في المستوى الكمي الرئيس 3 ؟

8-26 عيّن العدد الكمي الرئيس (n) لإلكترون بالقيمة 3 . ما هي القيم المسموحة بالنسبة للإعداد الكمية الثلاثة الأخرى؟

8- 27 ما هو إسم الفلك بالأعداد الكمية $m_\ell = 0$,ℓ =2, n = 3 ؟

28-8 4- 27 ما هو إسم الفلك بالأعداد الكمية ℓ =1 ,n = 3 ؟

29-8 هل تتعلق طاقة التأين الأعلى بالفلك حيث n =2 أم بالفلك حيث n = 3 ؟ ولماذا؟

30-8 إذا كانت قيمة n تساوي 3 وقيمة ℓ تساوي 2 ما هي القيم الممكنة للعدد الكمي المغناطيسي m_ℓ ؟

الفصل 9 الحالة الغازية

9-1 طبيعة الغازات

9-2 النظرية الحركية للغازات

9-3 ضغط الغازات

9-4 قوانين الغازات

9-5 الغاز المثالي والغاز الحقيقي

9-6 تطبيقات قانون الغاز المثالي



الغلاف الجوي عبارة عن خليط غازي في مجمله عديم اللون والرائحة، يحيط بكوكب الأرض ويتألف من أكثر من 15 عنصراً ومركباً كيميائياً ويمتد إلى أكثر من 500 كيلومتراً في الفضاء الخارجي.

أهم مكونات الغلاف الجوي هي غازات النيتروجين (78%)، الأكسجين(21%)، ثاني أكسيد الكربون(0.04%) والأرجون (1%)، مع نسب ضئيلة من غازات نبيلة أخرى و نسب متفاوتة من بخار الماء بالإضافة إلى نسب متفاوتة (حسب جغرافيا المكان والطقس) من مركبات ناتجة عن عمليات طبيعية مثل البراكين أو من مخلفات حرق الوقود (أكاسيد كربون وكبريت ونيتروجين..)، بالإضافة للغازات المتصاعدة في مناطق التعدين والصناعات الكيميائية ومعدات التكييف و النشاط البيولوجي للنبات والحيوان .

قائمة 9-1| مكونات الغلاف الجوي للأرض

العنصر	النسبة بالحجم	المئوية % بالوزن
نيتروجين	78.08	75.53
أكسجين	20.94	23.14
أرجون	0.94	1.28
ثاني أكسيد الكربون	0.034	0.047
نيون	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}
هيليوم	5.2×10^{-4}	7.2×10^{-5}
كربتون	1.1×10^{-4}	3.2×10^{-4}
زينون	8.7×10^{-6}	3.9×10^{-5}

غاز الأكسجين (O_2) ضروري في كيمياء تنفس الأحياء، وغاز النيتروجين (N_2) مهم لتخفيف الغاز إلى نسبة تناسب عملية التنفس. كما أنه يشكل المصدر الأساسي للبروتينات بأنواعها. ثاني أكسيد الكربون (CO_2) الناتج من عمليات التنفس يعاد تدويره داخل خلايا النبات الخضراء في عملية التمثيل الضوئي لإنتاج الجلوكوز (المصدر الطبيعي للسكريات والنشويات). الأكسجين يشكل ناتج عرضي في عملية التمثيل الضوئي فيحافظ على نسبة ثابتة من الغاز في جو الأرض. غاز الأوزون (O_3) الموجود في الطبقات العليا من الغلاف الجوي يشكل طبقة واقية للحماية من أخطار الأشعة فوق البنفسجية (UV) القادمة مع الأشعة الشمسية.

أيضاً تُنتج الغازات وتُستخدم في العديد من المجالات الصناعية. من أهم الغازات التجارية الأكسجين المستخدم في صناعة الصلب، النيتروجين والهيدروجين في صناعة النشادر (لإنتاج الأسمدة)، الغاز الطبيعي لإنتاج الطاقة والإيثين (CH_2CH_2) في صناعة اللدائن وفي تحفيز إنضاج الفواكه.

1-9 طبيعة الغازات



شكل 1-9

شـــكل البالون مســـتدير لأن ضـــغط الغـاز بـداخلـه يعمـل بالتساوي في جميع الجهات.

تمثل الغازات أبسط حالات المادة، ومن المعلوم أنه لا يوجد للغاز شكل أو حجم محدد وأن ذلك يحدده شكل وحجم الإناء كما أن الغازات لا ترى بالعين ولا يمكن تحسسها فهي في مجملها عديمة اللون. لكن هذه الخواص لا تشكل عائق في دراسة الحالة الغازية (كما قد يتبادر إلى الذهن). ذلك لأن الغازات تمثل الحالة الوحيدة من حالات المادة التي تنصاع بصفة إنتقائية، وحسب قوانين محددة، للتغيرات في درجات الحرارة والضغط. المواد السائلة والصلبة يمكن الاحساس بها والتعامل معها لكنها تنصاع للقوانين بصفة مميزة وخاصة بكل عنصر أو مركب.

درست في الفصل الثاني مقارنة بين حالات المادة الثلاث - الحالة الصلبة، السائلة و الغازية.

الغازات حرة لا تشغل حجماً ثابتاً لكنها تتمدد لتملأ الفراغ المتاح داخل الإناء (و تتسرب إلى الخارج خلال أي منفذ). ذلك بسبب تباعد جزيئات الغاز وطاقتها الحركية الكبيرة التي تطغى على قوى التجاذب بين الجزيئات فتجعلها في حركة مستمرة وعشوائية. السوائل جزيئاتها متباعدة لكنها تحتفظ بقوى تحد من حركتها فتأخذ شكل الإناء ، والمواد الصلبة تحتفظ بشكل وحجم محدد بسبب بنية جزيئاتها المتماسكة. خواص أخرى تتميز بها الغازات عن الحالة الصلبة والسائلة يمكن إيجازها فيما يلي:

1. الغازات قابلة للضغط ويتغير حجمها بصورة واضحة بتغيير الضغط الواقع عليها. ذلك عكس حالات المادة الأخرى حيث لا يوجد تأثير واضح للضغط في تغيير حجم السوائل أو المواد الصلبة

2. يتغير حجم الغاز مع التغير في الحرارة. عند رفع درجة حرارة عينة من غاز تحت ضغط ثابت يزيد الحجم وبإزالة مصدر الحرارة يتناقص حجم الغاز. التغير في حجم غاز يعادل 50 إلى 100 ضعف التغير في حجم مماثل من مادة سائلة أو صلبة.

3. الغازات متدفقة (لزوجتها منخفضة ويسهل تسربها خلال أي منفذ). السوائل والمواد الصلبة تتميز بخاصية اللزوجة (مقاومة التدفق).

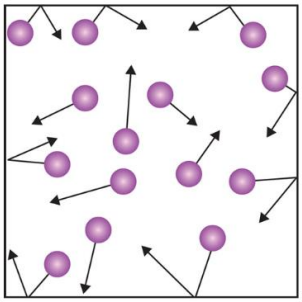
4. للغازات كثافة منخفضة جداً حيث أن المسافات البينية التي تفصل الجزيئات كبيرة جداً. مول واحد من الماء السائل في الظروف العادية (25°C ، 1.0 ض.ج.) يحتل 18.8 سم^3 بينما تحتل نفس الكمية من بخار الماء في نفس الظروف 3.2 دسم^3 (>1000 ضعف).

5. تمتزج جميع الغازات بالكامل، وبجميع النسب لتكوِن مزيج متجانس. مزج السوائل يعتمد على طبيعة المواد ونسبها. فقد يمتزج سائلان بكل النسب كما هو الحال في خليط من الماء والأستون وقد لا تمتزج السوائل كما في حالة ماء و جازولين أو ماء وتوليوين. المواد الصلبة لا تمتزج ولا تكون محاليل إلا أن يمزج مصهورها ثم يترك ليبرد.

2-9 النظرية الحركية للغازات

تقدم النظرية الحركية للغازات (1800م) وصف لطبيعة الغازات وتصف سلوك جميع الغازات في صيغة واحدة بصرف النظر عن خواصها الكيميائية. والنظرية تقدم تفسير مقبول لإنصياع الغازات لمجموعة من القوانين التي تتعلق بالعلاقة بين الحرارة والضغط والحجم. النقاط الرئيسة للنظرية الحركية:

1- تتالف الغازات من جسيمات متناهية في الصغر متباعدة عن بعضها بحيث تحتل حجم متناهي في الصغر.
2- جزيئات الغاز في حركة سريعة، دائمة وعشوائية وهي تتصادم ببعضها وبجدران الوعاء. التصادم بجدران الوعاء هو المسئول عن ضغط الغاز.
3- التصادمات الغازية تصادمات مرنة لا يحدث فقدان في الطاقة خلالها، بل تحتفظ الجزيئات بطاقتها الحركية.
4- لا توجد قوى تجاذب أوتنافر مؤثرة بين جزيئات الغاز.
5- تتناسب درجة حرارة غاز طردياً مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات، وعند درجة حرارة معينة يكون لغازات مختلفة قيم متساوية لمتوسط الطاقة الحركية.



شكل 9- 2
جزيئات الغاز وحركتها العشوائية. القوة الواقعة على الجدران مقسومة على مساحة السطح تمثل ضغط الغاز.

الغاز الذي ينصاع لهذه القواعد على نحو كامل يسمى الغاز المثالي. معظم الغازات تمارس حيود بصورة أو بأخرى عن الغاز المثالي و يطلق عليها إسم ' غازات حقيقية'. طبيعة الغازات الحقيقية وحيودها عن الغاز المثالي لا يؤثر كثيراً على تطبيق النظرية الحركية.

3-9 ضغط الغازات

يُعرّف الضغط بأنه القوة المؤثرة في وحدة المساحة:

الضغط = القوة\المساحة

ينتج الضغط الجوي بفعل الجاذبية الأرضية حيث تنجذب مكونات الهواء الجوي نحو الأرض وتشكل ضغط على كل ما هو موجود ومن كل الجهات. القوة الناتجة عن عمود الهواء الجوي على كل متر مربع في سطح الأرض تعادل في المتوسط 1034 جرام.

يُعرّف ضغط جوي واحد (1 ض.ج.) بأنه متوسط الضغط الجوي عند سطح البحر. ويسمى الضغط الجوي المثالي ويعادل عمود من الزئبق طوله 76سم زئبق (760 مم زئبق).

الوحدة مليمتر زئبق (م.م.ز.) أو 760\1 ض.ج. تعرف أيضاً بوحدة تور (Torr) نسبة لمكتشف جهاز قياس الضغط الجوي. توجد وحدات أخرى لقياس ضغط الغازات منها البار والباسكال (Pa)، والأخيرة تمثل الوحدة القياسية العالمية (SI) لقياس الضغط وتساوي 1نيوتن\ متر^2.

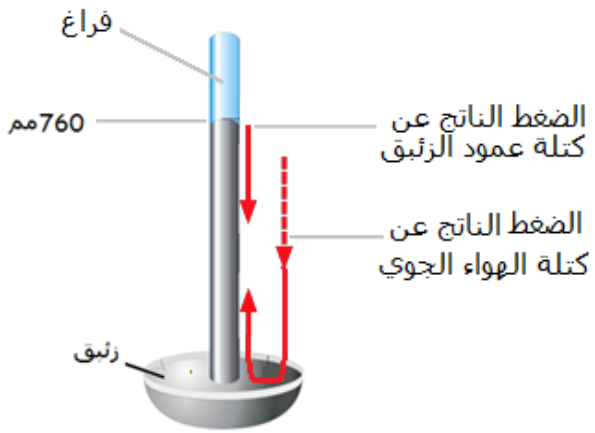
- يشير مصطلح 'بخار' عادة للحالة الغازية للمواد المتواجدة كمواد سائلة.
- لا يوجد إحساس بضغط الهواء الجوي لأنها قوة تعمل بالتساوي في جميع الإتجاهات وعلى جميع أعضاء الجسم الخارجية والداخلية.

قياس ضغط الغاز

يقاس الضغط الجوي بواسطة جهاز البارومیتر الذي صممه العالم الإيطالي تورشيللي في القرن السابع عشر. الجهاز (شكل 9-3) عبارة عن أسطوانة زجاجية مغلقة بجهة واحدة و طولها في حدود 1 متر. تعبأ الأسطوانة بالزئبق و تنصب (رأساً على عقب) فوق إناء يحتوي على زئبق دون أن يُسمح بدخول الهواء. يندفع جزء من الزئبق خارج الأسطوانة و يتكون فراغ أعلى عمود الزئبق. عند سطح البحر وفي الظروف العادية يتوقف تدفق الزئبق من الاسطوانة عندما يصبح طول العمود في حدود 760 مم أعلى سطح الزئبق في الإناء. في هذه الحالة يكون الضغط (الكتلة\المساحة) الحادث من تأثير العمود على سطح الزئبق في الإناء مساوياً للضغط الواقع على سطح الزئبق من تأثير عمود الهواء الممتد من سطح الإناء الى حدود الغلاف الجوي.



(ب)



(أ)

شكل 9-3

(أ) بارومیتر تورشيللي (ب) بارومیتر حديث
ضغط الهواء الجوي على الزئبق في الإناء هو المسؤول عن بقاء عمود الزئبق.
مستوى الزئبق يتقلص كلما كانت جغرافية المكان مرتفعة عن سطح البحر

المانوميتر عبارة عن بارومیتر معدل يستخدم في قياس ضغط الغازات في أجهزة المعامل وغيرها. التصميم الشائع للمانوميتر المفتوح (شكل9-4) عبارة عن أنبوب على شكل الحرف (U) معبأ جزئياً بسائل (عادة فلز زئبق). حيث يمكن قراءة الضغط من الفرق في طول الزئبق في جانبي الأنبوب.

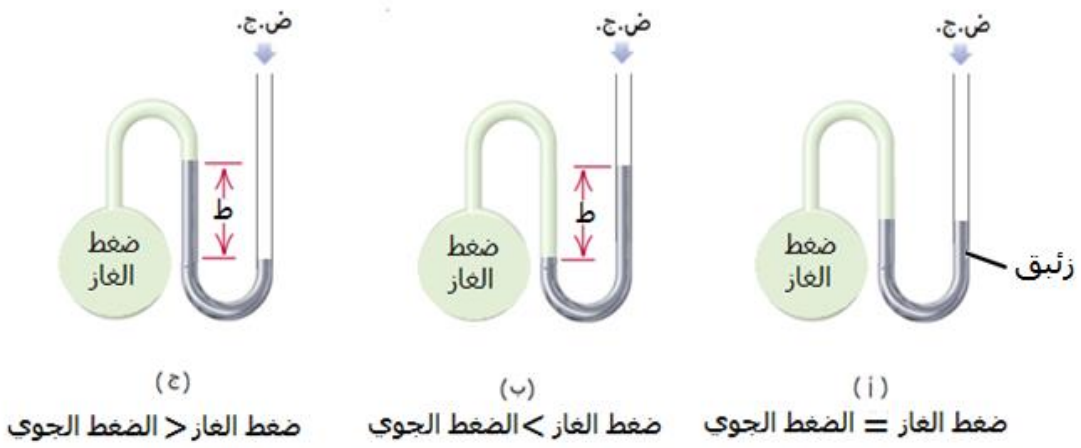
- إذا كان ضغط الغاز أكبر من الضغط الجوي (شكل 9-4 ب) يرتفع السائل داخل الذراع المعرضة للهواء وينخفض في الذراع الأخرى

الضغط = ط + الضغط الجوي

- إذا كان ضغط الغاز أقل من الضغط الجوي (شكل 9-4 ج) يرتفع السائل داخل الذراع الموصولة بالجهاز وينخفض في الذراع الأخرى

الضغط = الضغط الجوي - ط

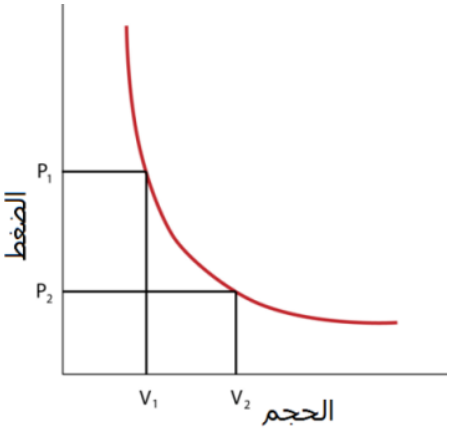
(حيث ط = الفرق بين الإرتفاعين)



شكل 9-4 مانوميتر مفتوح

9-4 قوانين الغازات

كما جاء في مقدمة هذا الفصل فإن أهم ما يميز الغازات هو الإنصياع لقوانين طبيعية محددة تسمى ' قوانين الغازات' حيث يمكن توصيف عينة من غاز بأربعة متغيرات هي الضغط، الحجم، الحرارة وكمية المادة (عدد المولات)، وحيث يمكن تعيين أي من المتغيرات بقياس المتغيرات الثلاثة الأخرى. قوانين الغازات الرئيسة هي قانون بويل وقانون شارلس وقانون أفوجادرو.



العلاقة الكمية بين الحجم والضغط : "قانون بويل"

دفع العالم روبرت بويل(1660) وبعد سلسلة من التجارب في سلوك الغازات بقانون ينص على أنه : عند درجة حرارة ثابتة، فإن الحجم الذي تحتله عينة من الغاز (V) يتناسب تناسباً عكسياً مع الضغط الواقع على العينة (P).

الصياغة الرياضية للقانون كما يلي:

$$V \propto 1/P \quad \text{أو} \quad PV = k \quad \text{أو} \quad V = \frac{k}{P}$$

حيث :

P ≡ ضغط الغاز ويقاس عادة بوحدة م.م.ز. أو وحدة ض.ج.

V ≡ حجم الغاز ويمكن تعيينه بوحدة سم^3 أو دسم^3

k ≡ ثابت

مثال 9-1

بعد تعبأة بالون مطاطي بالغاز بلغ حجمه 950 سم^3 وبلغ ضغط الغاز 1.2 ض. ج. كم يجب أن يكون حجم البالون ليصبح الضغط 6.0 ض.ج. في نفس درجة الحرارة ؟

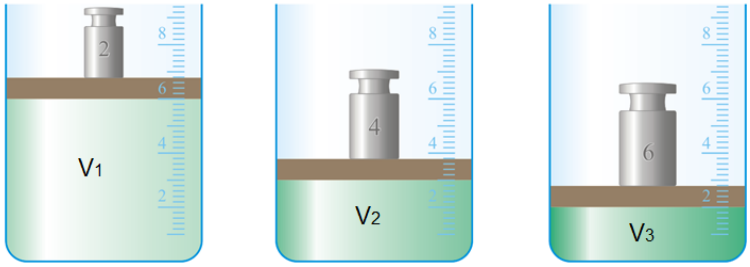
بما أن $PV = k$ فإنه وفي درجة حرارة ثابتة يكون:

$$P_1V_1 = P_2V_2 = k$$

$$V_2 = P_1V_1/P_2$$

الحجم النهائي للبالون = V_2 = $V_1 \times \frac{P_1}{P_2}$ = $\frac{950\text{سم}^3 \times 1.2\text{ض.ج}}{6.0\text{ض.ج}}$ = 190 سم^3

يتوافق قانون بويل مع النظرية الحركية للغازات حيث أن ضغط الغاز ينتج عن تصادم جزيئات الغاز بجدران الوعاء أو الحاوية. فإذا نقص الحجم تقلصت المسافة التي يقطعها الجزيئ وارتفعت وتيرة تردد الضربات على الجدران وبالتالي يرتفع الضغط (شكل 9- 2).



شكل 9-5 قانون بويل

من العلاقة $PV = k$ يستنتج أن لحاصل ضرب الحجم Vوالضغط P في عينات الغاز الثلاث قيم متساوية اذا ظلت درجة الحرارة ثابتة:

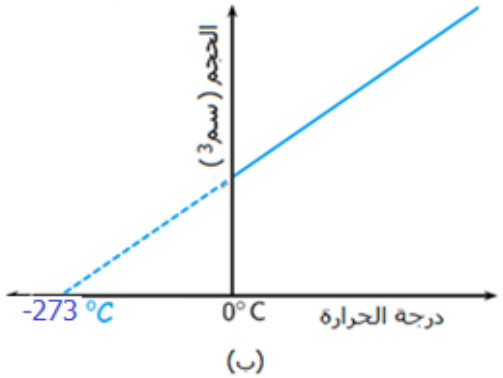
P_1V_1	=	P_2V_2	=	P_3V_3
2×6	=	4×3	=	6×2

العلاقة الكمية لتأثير الحرارة على الحجم : "قانون شارلس"

أثبت العالم الفرنسي شارلس (1787م) في دراسته للعلاقة الكمية بين حجم الغاز ودرجة الحرارة أن حجم كتلة معينة من غاز مثالي يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة اذا ما ظل الضغط ثابت، وأن معامل الزيادة في حجم عينة من غاز يكون بنفس قيمة معامل التغير في درجة الحرارة (تحت ضغط ثابت).

وقد تحقق شارلس من أن معدل الزيادة في حجم الغاز يساوي 1\273 لكل درجة حرارة سلزيوس.
تعيين الحجم لعينة من غاز في درجات حرارة مختلفة وتحت ضغط ثابت أسفر عن النتائج المُمَثلة في الرسم البياني (شكل 9-6). الخط المستقيم الذي يشمل القراءات يوضح علاقة خطية بين الحجم ودرجة الحرارة تحت ضغط ثابت. وامتداد الخط (المتقطع) يتقاطع مع محور درجة الحرارة عند ℃ 273.13- حيث تصل قيمة الحجم (نظرياً) إلى الصفر.
الدرجة $-273.13^{\circ}C$ (عادة تختصر $-273^{\circ}C$) هي أدنى درجة حرارة يمكن بلوغها نظرياً، ويطلق عليها درجة الصفر المطلق. في هذه الدرجة تتوقف حركة الجزيئات وتصل طاقتها الحركية قيمة الصفر و يصل حجم المادة إلى الصفر مما يعني عدم إمكانية بلوغ هذه المرحلة عملياً.
يسمى النظام الذي يعتمد الصفر المطلق بنظام كلفن. يلاحظ أنه لا توجد قيم سالبة في هذا النظام ولا يذكر إسم درجة ولا يكتب الرمز (°) في تمييز الحرارة المطلقة (للمزيد من التفصيل راجع الفصل الأول).
تعادل وحدة كلفن 1 درجة سلزيوس، و يمكن التحويل من سلزيوس للدرجات المطلقة بالعلاقة التالية:

$$T(\mathrm{K}) = [t(C) + 273]\mathrm{K}$$



شكل 9-6 العلاقة الخطية بين الحجم ودرجة الحرارة تحت ضغط ثابت

ينص قانون شارلس على أن حجم كتلة من غاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند ضغط ثابت. الصيغة الرياضية للقانون تشتق كما يلي:

$$V \propto T$$
$$V = KT$$

$$\frac{V}{T} = k$$

حيث:

V≡ حجم الغاز
T≡ درجة الحرارة المطلقة
k≡ ثابت

من ذلك يُستنتج:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{أو} \quad \frac{\boldsymbol{V_1}}{\boldsymbol{T_1}} = \frac{V_2}{T_2}$$

أو

$$V_1.T_2 = V_2.T_1$$

وهكذا يمكن حساب حجم غاز معين بعد التغير في درجة الحرارة في حالة ضغط ثابت:

$$V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

مثال 2-9

بالون حجمه 250 سم^3 معبأ بالهواء في درجة حرارة 50ºC. كم يكون حجم البالون بعد خفض درجة الحرارة بمقدار 20ºC تحت ضغط ثابت؟

الإجابة

حجم البالون الإبتدائي (V_1) = 250 سم3

حجم البالون النهائي (V_2) = ؟

درجة الحرارة الإبتدائية بوحدة كلفن (T_1) = (273 + 50ºC) = 323K

درجة الحرارة النهائية بوحدة كلفن (T_2) = (273 + 30ºC) = 303K

$$V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1} = \frac{303\cancel{K}}{323\cancel{K}} \times \text{250 سم}^3 = \text{240 سم}^3$$

حجم البالون النهائي = 240سم^3

العلاقة بين الحرارة والضغط: "قانون جاي لوساك "

يعبر قانون جاي لوساك عن تأثير تغيير الحرارة على حجم الغاز وينص على أنه: عند حجم ثابت فإن الضغط الواقع من عينة غاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، ويترجم ذلك رياضياً:

$$P \propto T \ , \quad P = kT$$

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

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

تتوافق قوانين شارلس وجاي لوساك مع النظرية الحركية. فمع زيادة الحرارة تزداد الطاقة الحركية في الجزيئات ويزداد تردد وقوة التصادم بجدران الوعاء. وحتى يظل الضغط ثابت يزيد حجم الغاز تلقائياً كما ينص قانون شارلس.
أيضاً، مع إرتفاع الحرارة في حجم ثابت، تزداد ترددات الجزيئات وقوة التصادم بالجدران مما يؤدي الى زيادة الضغط و ذلك أيضاً يتوافق مع قانون جاي لوساك.

مثال 9-3

كمية من الغاز في أسطوانة فولازية تشكل ضغط بمقدار 1.80 ض. ج. في درجة حرارة 30ºC .كم يكون ضغط الغاز بعد رفع درجة الحرارة إلى 70 ºC ؟

الإجابة

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

الضغط الابتدائي P_1 = 1.8 ض.ج.

الضغط النهائي P_2 = x ض.ج.

درجة الحرارة الإبتدائية T_1 = $303K = (30 + 273)\text{K}$

درجة الحرارة النهائية T_2 = $343K = (70 + 273)\text{K}$

الضغط النهائي P_2 = $1.80 \text{ ض.ج.} \times \frac{343\cancel{\text{K}}}{303\cancel{\text{K}}}$ = 2.04 ض.ج.

تمرين 9-1

بالون حجمه 500.0 مل يحتوي على 4.00 جم من غاز الهيليوم .احسب الحجم النهائي للبالون بعد إضافة 4.00 جرامات أخرى من الهيليوم عند قيم ثابتة من الضغط ودرجة الحرارة

في المعاملات التجارية تقاس أحجام الغازات تحت ظروف متفق عليها وهي عادة الظروف القياسية للحرارة والضغط (273K)

القانون العام للغازات

يجمع القانون العام للغازات بين قوانين بويل وشارلس وجاي لوساك، حيث يتعلق كل قانون بمتغير واحد ذو تأثير على حجم الغاز. المتغير هو الضغط في قانون بويل وجاي لوساك والحرارة في قانون شارلس.
القانون العام للغازات يُحدِد العلاقة بين ضغط وحجم ودرجة حرارة الغاز، وينص

على أن: حجم عينة غازية يتناسب طردياً مع درجة حرارتها المطلقة وعكسياً مع الضغط الواقع عليها. هكذا يمكن تعيين تأثير التغير في أحد هذه الحالات في عينة من الغاز إذا حدث تغير متزامن في الحالتين الأخريين.
الصيغة الرياضية للقانون:

$$\frac{PV}{T} = k\,,$$

ويكون:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

تمرين 9-2

60.0 دسم3 من غاز في وعاء مطاطي تحدث ضغط بقيمة 1.5 ض.ج. عند 20ºC. احسب حجم الوعاء إذا إرتفع الضغط إلى 2.0 ض.ج. والحرارة إلى 30ºC ؟

العلاقة بين حجم الغاز وكمية المادة: "قانون أفوجادرو"

يوضح قانون أفوجادرو العلاقة بين حجم وكمية معينة من غاز تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين وينص على أن: أحجام متساوية من غازات في نفس درجة الحرارة والضغط تحتوي على نفس العدد من الجزيئات. بتعبير اخر : حجم عينة من غاز يتناسب طردياً مع عدد الجزيئات (المولات) عند ثبوت درجة الحرارة والضغط.
رياضياً يعبر عن القانون بالصيغ التالية:

$$V \propto n \quad , \qquad V = kn, \qquad V/n = k$$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

حيث:

V ≡ حجم الغاز
n ≡ كمية المادة (عدد المولات)
k ≡ ثابت الغاز

5-9 الغاز المثالي والغاز الحقيقي: "قانون الغاز المثالي"

يعبر قانون الغاز المثالي عن العلاقة بين قوانين بويل وشارلس وجاي لوساك (الممثلة في القانون العام للغازات) بالإضافة لقانون أفوجادرو بصيغة واحدة هي معادلة الغاز المثالي:

$$PV \propto nT \quad \text{أو} \quad V \propto \frac{nT}{P}$$

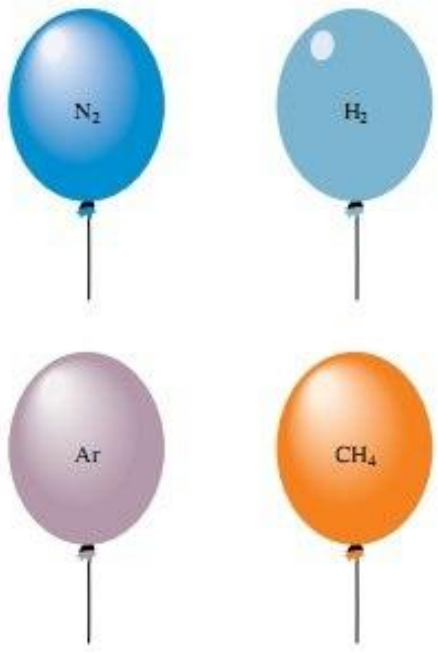
و تكون الصيغة العامة لقانون الغاز المثالي:

$$PV = nRT$$

ثابت التناسب (R) يطلق عليه ثابت الغاز.

الحجم المولي

الحجم المولي هو الحجم الذي يحتله 1 مول من غاز في الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة (S.T. P.). هذه الظروف هي واحد ضغط جوي و 273 كلفن (صفر سلزيوس)، وقد أثبتت التجارب أن متوسط الحجم المولي للغازات يساوي 22.4 دسم3



شكل 9- 7 قانون أفوجادرو

الأحجام المتساوية من غازات تحتوي على قيم متساوية من المولات (في نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة)

حساب قيمة ثابت الغاز (R)

لحساب قيمة ثابت الغاز (R) يتعين تحديد القيم التالية وتعويضها في معادلة الغاز المثالي:

الحجم (الحجم المولي) = 22.4 دسم3

الضغط (P) =1 ض.ج.

درجة الحرارة (T) =273 كلفن

كمية المادة (n) = 1 مول

$$PV = nRT$$

$$R = \frac{PV}{nT}$$

ثابت الغاز (R) =

$$0.0821 \text{ لتر . ض.ج}^{-1}\text{.مول}^{-1}\text{.كلفن}^{-1} = \frac{(1 \text{ ض.ج})(22.4 \text{ لتر})}{(1 \text{ مول})(273 \text{ كلفن})}$$

$$(R = 0.0821\ L.atm/mol.K)$$

مثال 4-9

النسبة الحجمية لغاز الأكسجين في الهواء الجوي في حدود 21%. كم مول من الأكسجين يمكن أن توجد في 20.0 لتر من الهواء عند 25 درجة سلزيوس؟

الإجابة

حسب قانون أفوجادرو عدد مولات غاز يتناسب طردياً مع حجمه. فتكون النسبة المولية للأكسجين = 21%.
الحجم المولي للغاز عند 25 سلزيوس يساوي :

$$24.5 \text{ لتر\مول} = 22.4 \text{ دسم3\مول} \times 273\backslash298$$

24.5 لتر من الهواء عند 25 سلزيوس تحتوي على 1.0 مول من الغازات

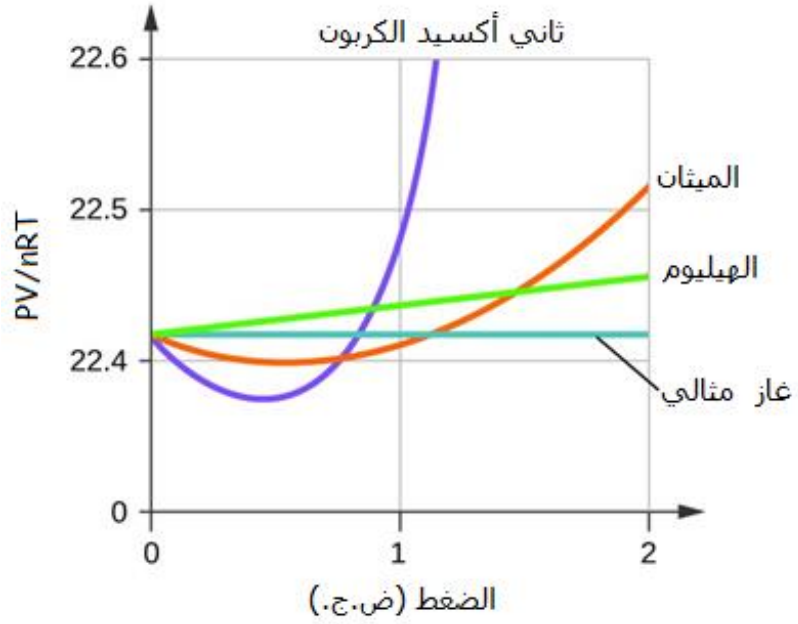
$$\text{عدد المولات في 20.0 لتر من الهواء عند } 25°C = 20.0 \text{ ~~لتر\مول~~} \times \frac{1 \text{ مول}}{24.5 \text{ ~~لتر\مول~~}} = 0.816 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الأكسجين في 20.0 لتر من الهواء} = 0.816 \text{ مول} \times 0.21 = 0.17 \text{ مول } O_2$$

الغازات الحقيقية والحيود عن قانون الغاز المثالي

تقدم النظرية الحركية للغازات تفسيراً لسلوك الغاز المثالي بإفتراض أن حجم جزيئات الغاز متناه في الصغر بحيث يمكن اهماله عند مقارنته بالحجم الكلي للغاز. أيضاً من إفتراضات النظرية أن دقائق الغاز غير متداخلة (لا توجد بينها قوى تجاذب أو تنافر) وأن جميع تصادماتها مرنة .
لا تنطبق خصائص الغاز المثالي علي 'غاز حقيقي' . جزيئات الغاز الحقيقي لها حجم محسوس تتحكم فيه روابط بأطوال وإتجاهات متباينة، كما أن هذه الجزيئات تحتوي على وحدات مشحونة تتحكم في التجاذب والتنافر فيما بينها(خاصة في درجات الحرارة المنخفضة أو الضغط العالي).
لكن وبالرغم من هذا التباين فإن سلوك الغاز الحقيقي فوق سطح الأرض وفي الظروف العادية من الحرارة والضغط يكون قريباً جداً من سلوك الغاز المثالي

بحيث يمكن تجاهل الحيود عن هذه الخصائص. شكل (8-9) يوضح حيود عدد من الغازات لمعادلة الغاز المثالي($PV = nRT$) حيث القيمة $\frac{PV}{nRT}$ تساوي 1.0 بالنسبة لواحد مول من غاز مثالي في درجة حرارة صفر سلزيوس. الرسم البياني لهذه القيمة مقابل الضغط يوضح أن الغاز المثالي لا يحيد عن الخط حيث $\frac{PV}{nRT} = 1.0$، بينما تتأثر الغازات الحقيقية خاصة في درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي.



شكل 8-9

حيود عدد من الغازات الحقيقية عن قانون الغاز المثالي

6-9 تطبيقات قانون الغاز المثالي

يمكن تطبيق قانون الغاز المثالي لتعيين التغيير في أحد حالات الغاز (الحجم أو الضغط أو درجة الحرارة). ذلك في حالة حدوث تغير متزامن في الحالات الأخرى. أيضاً يستخدم القانون لمعرفة خصائص مثل الكثافة أو الكتلة المولية أو الضغط الجزئي لأي مكون في خليط غازي.

كثافة الغازات

تُعيّن كثافة الغازات بوحدة جم\دسم3 في الظروف القياسية (STP). الكثافة تساوي كتلة وحدة الحجوم فيمكن تعيين كثافة أي غاز في الظروف القياسية بقسمة الكتلة المولية على الحجم المولي (22.4 لتر).

مثال 9-5

احسب كثافة غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2)

الإجابة

$$\text{كثافة ثاني أكسيد الكربون} = \frac{\text{الكتلةالمولية}}{\text{الحجمالمولي}} = \frac{44.0 \text{ جم.مول}^{-1}}{22.4 \text{ دسم3.مول}^{-1}} = 1.96 \text{ جم\دسم3}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية

لا يعتمد ضغط الغاز (كما حجم الغاز) على طبيعة الغاز. يتضح ذلك من قانون الضغوط الجزئية للغازات الذي استنبطه العالم جون دالتون والذي ينص على أن: الضغط الكلي في خليط من غازات (غير متفاعلة) يساوي مجموع الضغوط الجزئية لمكونات الخليط.

التعبير الرياضي للقانون كما يلي:

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 \ldots . P_n$$

حيث

$P_{tot} \equiv$ الضغط الكلي في النظام الغازي

$P_1, P_2, P_3 \ldots . P_n \equiv$ الضغط الجزئي للغازات في المخلوط

مثال 9-6

احسب الضغط الجزئي لكل من غاز النيتروجين و غاز الأكسجين في الغلاف الجوي:

الإجابة

النيتروجين يشكل 78% من حجم الغلاف الجوي والأكسجين يشكل 21%. ذلك يعني أن هذه الغازات وعلى التوالي تشكل 78% و 21% من الجزيئات في الغلاف الجوي، فتكون الضغوط الجزئية كما يلي:

الضغط الجزئي للنيتروجين $P_{N2} = 760 \times 0.78 = 592.8$ م.م.ز

الضغط الجزئي للأكسجين $P_{O2} = 760 \times 0.21 = 159.6$ م.م.ز

مثال 9-7

عينة من غاز كتلتها 4.00 جم تحتل حيز حجمه 2.00 لتر في درجةحرارة 20°C وتحت ضغط 795 م.م.ز .احسب الكتلة المولية للغاز.

الإجابة

إستخدم صيغة الغاز المثالي لحساب عدد مولات الغاز:

$$PV = nRT$$

$$\text{عدد المولات} \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{\text{الضغط} \times \text{الحجم}}{\text{ثابت الغاز} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

$$= \frac{1.046 \text{ ض.ج} \times 2.00 \text{ لتر}}{293 \text{ كلفن} \times 0.0821 \text{ لتر} \times \text{ض.ج} \times \text{مول}^{-1} \times \text{كلفن}^{-1}} = 0.087 \text{ مول}$$

الكتلة المولية = الكتلة\ عدد المولات = 4.00 جم \ 0.087 مول = 46 جم\مول

التدفق والإنتشار

- التدفق هو عملية سريان مادة خلال منفذ ضيق دون حدوث تصادمات بين جزيئاتها.
- الإنتشار هو إختلاط المواد، أو تسرب مادة خلال مادة أخرى حسب النظرية الحركية: الطاقة الحركية (K.E.) لغازتساوي ½ الكتلة × مربع السرعة.

$$\text{K. E.} = \frac{1}{2}\text{mv}^2$$

حيث m = الكتلة المولية ، v = السرعة (معدل التدفق أو الإنتشار)

إذا كان للغاز (1) والغاز (2) نفس الطاقة الحركية (نفس الظروف من الضغط و درجة الحرارة) يمكن كتابة ما يلي:

الطاقة الحركية (*K.E.*) للغاز 1 = $\frac{1}{2}m_1v_1^2$

الطاقة الحركية (*K.E.*) للغاز 2 = $\frac{1}{2}m_2v_2^2$

الآن يمكنك التعبير عن مول واحد من غاز عن طريق:

(أ) الحجم المولي (22.4 لتر\مول)

(ب) عددأفوجادرو (6.02×10^{23} جزيئ\مول).

(ج) الكتلة المولية (جم\مول)

وهذه تعتمد على نوع الغاز.

ويكون: $\frac{1}{2}m_1v_1^2 = \frac{1}{2}m_2V_2^2$

أو

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

يُعرف هذا التعبير بقانون جراهام و ينص على أنه : في نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة فإن معدل التدفق (أو الإنتشار) لعينتين غازيتين يتناسب تناسباً عكسياً مع الكتل المولية (أو الكثافة).
هكذا فإن بالون معبأ بغاز الهيدروجين (الخفيف) يفرغ وينكمش بمعدل أسرع من بالون مشابه معبأ بغاز النيتروجين(الأثقل).

مثال 9-8

قارن بين سرعة إنتشار ذرة الهيليوم (He) و جزيئ النيتروجين (N_2) في نفس الظروف من الضغط والحرارة.

الإجابة

في نفس الظروف الطاقة الحركية لغاز الهيليوم تساوي الطاقة الحركية لغاز النيتروجين:

$$(\text{K. E.})_{\text{He}} = (\text{K. E.})_{\text{N2}}$$

الكتة المولية للهيليوم = 4.00 جم\مول

والكتلة المولية للنيتروجين = 28.0 جم\ مول

بالتعويض في صيغة قانون جراهام:

$$\frac{v_{He}}{v_{N2}} = \sqrt{\frac{m_{N2}}{m_{He}}} = \sqrt{\frac{28.00 \text{ جم مول}^{-1}}{4.00 \text{ جم مول}^{-1}}} = \sqrt{7.00} = 2.65$$

$$v_{He} = 2.65 v_{N2}$$

∴ في المتوسط تنتشر ذرة الهيليوم بسرعة تساوي 2.65 ضعف سرعة إنتشار جزيئ النيتروجين.

تمرين 9-3

2. إذا كانت كثافة CO_2 تساوي 1.96 جم.دسم$^{-3}$ وكثافة N_2 تساوي 1.25 جم.دسم$^{-3}$ أي الغازين ينتشر أسرع؟

قائمة 2-9 | كثافة بعض الغازات في الظروف القياسية (STP)

الغاز	الكثافة (جم\دسم^3)	الغاز	الكثافة (جم\دسم^3)
الهيدروجين	0.090	الهواء (الجاف)	1.43
الهيليوم	0.179	الأرجون	1.29
النيون	0.90	ثاني أكسيد الكربون	1.78
النيتروجين	1.25	الأوزون	1.97
الأكسجين	1.43	الكربتون	2.14

مختصر الفصل

- معظم الخواص الطبيعية لا تتعلق بطبيعة الغازات، فالغازات تمثل الحالة الوحيدة من حالات المادة التي تنصاع بصورة إنتقائية، وحسب قوانين محددة، للتغيرات في درجات الحرارة والضغط.
- الغازات قابلة للضغط والتغير في حجم غاز يعادل 50 إلى 100 ضعف التغير في حجم مماثل من مادة سائلة أو صلبة.
- الغازات متدفقة و كثافتها منخفضة جداً (1\1000 من كثافة مادة سائلة نموذجية).
- تمتزج جميع الغازات بالكامل وبأي نسبة لتكون مزيج متجانس.
- تقدم النظرية الحركية للغازات تفسيراً مقبولاً لسلوك الغازات وإنصياعها لمجموعة من القوانين تتعلق بالعلاقة بين الحرارة والضغط والحجم. حسب النظرية تتألف الغازات من دقائق متناهية في الصغر و متباعدة عن بعضها بحيث لا توجد بينها قوى تجاذب أوتنافر مؤثرة وهي في حركة سريعة وعشوائية. وأن جزيئات الغاز تتصادم مع بعضها ومع جدار الوعاء وأن ضغط الغاز ينتج عن تصادم جزيئات الغاز بجدران الوعاء.
- تحيد جميع الغازات بصورة واضحة عن سلوك الغاز المثالي، تحت ضغط عالى، أو عند درجات حرارة متدنية
- تنصاع الغازات لقوانين محددة هي قوانين الغازات التي تتعلق بأربعة متغيرات هي الضغط، الحجم، الحرارة وكمية المادة. قوانين الغازات الرئيسة هي قانون بويل ($PV = k$) ، قانون شارلس ($V = KT$)، قانون جاي لوساك ($P = kT$) وقانون أفوجادرو ($V = kn$).
- الحجم المولي (22.4 دسم3) هو الحجم الذي يحتله 1.0 مول من غاز في الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة (STP).
- الإنتشار هو معدل سرعة إمتزاج غازين، والتدفق هو معدل سرعة تسرب غاز خلال ثقب إلى فراغ.

تمارين الفصل

1-9 قارن بين الخواص العامة للغازات و المواد الصلبة و السائلة.

2-9 عرف الضغط؟ وكيف يحدث ضغط الغازات؟ و ما هي الوحدات التي يعبر بها عن الضغط؟

3-9 الظروف من حرارة وضغط ذات الأثر الأكبر في حيود الغازات عن الغاز المثالي هي:

أ- $100°C$ و 4 ض. ج. ب- $100°C$ و 2 ض. ج.

ج- $-100°C$ و 4 ض. ج. د- $0°C$ و 2 ض. ج.

4-9 اذا كان حجم 10 مول من غاز مثالي يساوي 1.0 لتر في درجة حرارة 300 كلفن و 1.0 ض.ج. فإن حجم 20.0 لتر من نفس الغاز في نفس درجة الحرارة والضغط بوحدة لتر يساوي:

أ-2 ب-4 ج-6 د- 8

5-9 حجم الأكسجين (O_2) المطلوب ليحرق بالكامل 1.0 لتر من غاز البروبان (C_3H_8) معين في نفس الظروف يساوي:

أ- 12 لتر ب-9 لتر ج- 7 لتر د- 5 لتر

6-9 لزيادة حجم غاز بنسبة 10% فإن الضغط :

أ- يرفع بنسبة 10% ب- يرفع بنسبة 1%

ج- يخفض بنسبة 10% د- يخفض بنسبة 1%

7-9 5.0 مول من كل من SO_2 و $O2$ تركت لتتفاعل. عند الإتزان وجد أن 60% من $SO2$ قد استهلكت. إذا كان الضغط الكلي للخليط 1.0 ضغط جوي يكون الضغط الجزئي للأكسجين بوحدة ض.ج:

أ- 0.21 ب- 0.41 ج- 0.82 د- 0.52

8-9 كم مول من النيتروجين تحتل حجم سعته 2.5 دسم3 عند درجة حرارة 25 سلزيوس؟

9-9 احسب الكثافة بوحدة جم\لتر لغاز كتلتة المولية 60.0 جم\مول في درجة حرارة 27°C وضغط 0.75 ض.ج.

10-9 أسطوانة تحتوي على خليط من غازات الهيليوم والنيون عند ضغط 1.2 ض.ج. إذا كانت ذرات الهيليوم في الخليط ضعف ذرات النيون كم يكون الضغط الجزئي لغاز الهيليوم؟

11-9 4.0 مول من النيتروجين محصورة في اناء سعته 6.0 لتر في درجة حرارة $177°C$ و 12.0 ض.ج. إذا ترك الإناء ليتمدد في عملية متساوية الحرارة ليصبح الحجم 36.0 لتر ، احسب الضغط النهائي في الإناء.

12-9 احسب ضغط الغاز في عينة تحتوي على 0.614 مول من غاز مثالي وتشغل حجم مقداره 4.3 دسم^3 .

13-9 كم مرة أسرع (أو أبطأ) ينفذ الأكسجين (32جم\مول) خلال ثقب ضيق مقارنة بغاز الهيليوم (4 جم\مول)؟

14-9 حدث تسريب في وعاء فولازي سعته 60.0 دسم^3 معبأ بغاز الكلور في درجة حرارة 27 °C و125 ض.ج. بعد معالجة التسريب كان الضغط قد إنخفض إلى 50 ض.ج. كم مول من الغاز تسربت؟

15-9 احسب ضغط الغاز في وعاء فولازي مصمت حجمه 4.0 دسم^3 يحتوي على 25.0 جم من غاز الأرجون (Ar) و 25.0جم من غاز النيتروجين N_2 في درجة حرارة 30°C.

16-9 بالون يحتوي على 4مول من غاز مثالي بحجم 5.0 لتر. إذا أضيف 8 مول من الغاز في ضغط ودرجة حرارة ثابتة كم يكون الحجم النهائي للبالون؟

17-9 اذكر إثنين من الخواص المشتركة في المواد الصلبة والسائلة.

18-9 قانون بويل يحدد العلاقة بين حجم الغاز والضغط، و قانون أفوجادرو ينسب الحجم لعدد المولات. ما هي العلاقة بين ضغط الغاز وعدد المولات ؟

19-9 يقاس ضغط الدم بوحدة مليمتر زئبق (م.م.ز.). القراءات التالية تعتبر في الحدود الطبيعية لضغط الإنسان البالغ : الضغط الإنقباضي = 120 م.م.ز. الضغط الإنبساطي = 82 م.م.ز. احسب هذه القراءات بوحدة ضغط جوي (ض.ج.).

20-9 احسب الحجم النهائي لعينة غاز حجمها 4.0 دسم3 إذا تغير الضغط الواقع على الغاز من 2.5 ض.ج. إلى 5.0 ض.ج. في درجة حرارة ثابتة.

21-9 احسب النسبة بين إنتشار غاز الهيليوم (He) وغاز الميثان (CH_4).

22-9 إذا إستغرق 0.010 مول من الهيليوم 1.25 دقيقة ليتسرب، كم من الوقت تستغرقه نفس الكمية من غاز الإيثان لتتسرب؟

23-9 إذا كانت 4.0 لتر من غاز الهيدروجين تحت ضغط 1.43 ض.ج. وارتفع الضغط بنسبة 3\2 دون تغير في درجة الحرلرة كم يصبح حجم الغاز؟

الفصل 10 الحالة الصلبة والسائلة

10-1 خواص المادة الصلبة والسائلة

10-2 القوى بين الجزيئية والحالة الطبيعية

10-3 الحالة الصلبة

10-4 الحالة السائلة

10-5 ضغط البخار ونقطة الغليان

10-6 الطاقة وتغير الحالة

10-7 تأثير درجة الحرارة والضغط على حالة المادة: منحنى الأطوار



درست في الفصل الثاني الحالات الطبيعية للمادة وكيف أنها توجد في ثلاث حالات هي الحالة الصلبة، الحالة السائلة والحالة الغازية. ودرست أنه واعتماداً على درجة الحرارة وضغط المحيط ، يمكن لعينة من أي مادة أن تتواجد في أحد الحالات الثلاث، كما يمكن أن يحدث تحول من حالة إلى أخرى إذا ما تغيرت الظروف الخارجية. أيضاً درست في الفصل التاسع كيف أن الغازات تنصاع لعدد من القوانين الطبيعية بصورة استثنائية تميزها عن الحالات الجامدة (الصلبة والسائلة).

معظم المواد الصلبة أكثر كثافة من سوائلها. الماء إستثناء من هذه القاعدة، فالثلج (حالة الماء السائلة) يطفو فوق الماء حيث أنه أدنى كثافة. هذه أحد الخواص الضرورية لتستمر الحياة الطبيعية على سطح الأرض. وجود طبقة الثلج فوق المسطحات المائية يشكل حماية للحياة البحرية في أعماق البحار، ويتيح حرية الحركة للتيارات البحرية التي تؤثر في مناخ السواحل بتوزيع الحرارة بين المناطق الحارة والمناطق الباردة.

لا تستجيب المادة في حالاتها الصلبة والسائلة لمعظم القوانين المتعلقة بالحالة الغازية التي درستها. لكن هذه الحالات يمكن مشاهدتها والإحساس بها كما يمكن فصلها و قياس أحجامها وكتلها...الخ.

10-1 خواص المادة الصلبة والسائلة

فيما يلي إيجاز لخواص الحالات الصلبة والسائلة ومقارنتها بالحالة الغازية:

1. المواد الصلبة والسائلة تظل متماسكة بسبب وجود قوى تجاذب فاعلة بين الجسيمات. للمواد الصلبة حجم ثابت وشكل ثابت يمكن تحديده، وللسوائل حجم ثابت لكنها تتدفق و تأخذ شكل الإناء.

2. تحتوي عينات بحجم محدد من مواد صلبة أو سائلة على أعداد مختلفة من الجزيئات تحددها طبيعة المادة. عينات بحجم محدد من غازات مختلفة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات في نفس الظروف من الضغط والحرارة (قانون أفوجادرو).

3. حركة الجسيمات الأساسية في المواد الصلبة والسائلة ليست عشوائية، إذ أنها تكون معاقة نتيجة للتقارب و التداخل مع بعضها البعض. ولأن الجسيمات متقاربة فإنها تحتل جزء مقدر من حجم المادة فتصبح غير قابلة للضغط وذات كثافة عالية (كثافة مادة صلبة أو سائلة تقارب 1000 ضعف كثافة غاز نموذجي).

4. تجاذب الجسيمات مع بعضها البعض في المواد الصلبة والسائلة يجعلها متماسكة ومقاومة لتغيرات الحرارة. المواد الصلبة لا تتمدد بالحرارة ألا في نطاق ضيق. في المنشآت الحديدية مثلاً تُحسب بضع مليمترات فقط بين الألواح والقضبان لإتاحة مجال للتمدد. السوائل تتمدد لكن أيضاً بصورة محدودة. من ناحية أخرى تتمدد الغازات بحرية وتنكمش تبعاً لتغيرات الحرارة والضغط الواقع عليها.

لكن ورغم هذا التباين في الخواص فإن إثنين من إفتراضات النظرية الحركية للغازات تنطبق على الحالتين الصلبة والسائلة:

1. تتكون المواد الصلبة والسائلة من جسيمات أساسية لها طاقة حركية.

2. يتناسب متوسط الطاقة الحركية للجسيمات مع درجة الحرارة.

10-2 القوى بين الجزيئية والحالة الطبيعية

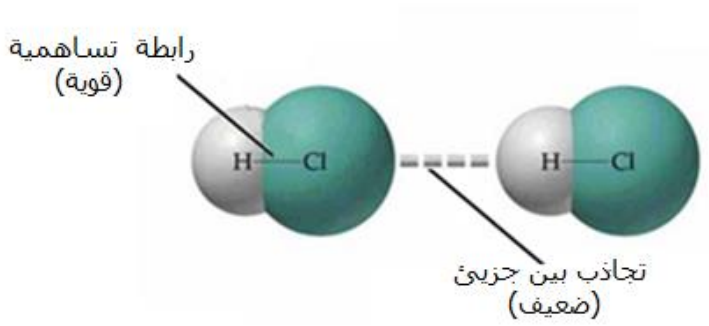
يوجد نوعان من القوى الكهرستاتيكية التي تربط بين دقائق المركبات الكيميائية:

1. القوى الداخلية (الروابط الكيميائية) الموجودة داخل الجزيئات والتي تتحكم في الخواص الكيميائية للمركب (الفصل 6)

2. القوى' بين الجزيئية' التي تنشأ بين الجزيئات و تتحكم في الخواص الطبيعية للمركب. جزيئات المادة ترتبط عن طريق 3 أنماط من هذه القوى التي يطلق عليها قوى فان دير فال، وتشمل قوى التشتت ، القوى القطبية وروابط الهيدروجين، وقد توجد من هذه القوى واحدة أو أكثر في مركب معين.

حسب طبيعة قوى فان دير فال - التي تختلف من مادة إلى أخرى - تتحدد درجة الحرارة التي تتواجد فيها مادة معينة في أحد الحالات الطبيعية.

التغير في الحالة الطبيعية رهين بقيمة الطاقة الحركية وبفاعلية القوى بين الجزيئية. وهكذا يمكن فهم عملية إنصهار مادة صلبة حيث يزداد متوسط الطاقة الحركية للجزيئات مع إرتفاع درجة الحرارة. ذلك يعني أن حركة الجزيئات تتسارع أكثر وأكثر فتتغلب على القوى بين الجزيئات ومن ثم يحدث تغير الحالة الطبيعية.



شكل 10-1 القوى الكهرستاتيكية في جزيئ كلوريد الهيدروجين

قوى التشتت

قوى الجذب الكهرستاتيكية بين الجزيئات غير القطبية وتعرف أيضاً بقوى لندن. هذه القوى تنشأ في جزيئ نتيجة تواجد الأنوية (الموجبة الشحنة) وسط سحب من الإلكترونات (السالبة). أثناء الحركة المستمرة، وفي لحظة معينة يمكن أن يحدث إختلال في توازن الإلكترونات في أحد جوانب ذرة أو جزيئ. في هذه اللحظة يصبح الجزيئ في حالة ' استقطاب لحظي' يصبح فيه طرف موجب من السحابة الإلكترونية وآخر سالب. في حالة وجود جزيئ مجاور فإنه يتأثر بهذا الاستقطاب اللحظي ويحدث فيه ما يطلق عليه استقطاب مُحث، وتتولد قوة تجاذب ضعيفة بين جزيئ في استقطاب لحظي وآخر في استقطاب مُحث.

قوى التشتت تتأثر بحجم الجزيئات وتصبح أكثر أهمية في الجزيئات الكبيرة حيث يزداد عدد الإلكترونات ومن ثم تزداد القابلية للاستقطاب. و لأن الكتلة المولية الكبيرة تدل على جزيئ كبير فيمكن أن يستنتج أنه كلما كان الجزيئ أثقل كلما كان إحتمال وجود المادة في الحالة السائلة أو الصلبة أكبر (عند درجة حرارة معينة). على سبيل المثال للغاز الطبيعي أو الميثان (CH_4) كتلة مولية تساوي 16 جم\مول وهو مركب غازي ، والأكتان (C_8H_{18}) بكتلة مولية 114 جم\مول مركب سائل، في حين أن البرافين 338 جم\مول مادة صلبة بدرجة إنصهار متدنية.

تتجاذب الجزيئات بقوى التشتت في جميع المواد، قطبية كانت أو غير قطبية (حيث أن جميع الجزيئات تحتوي على إلكترونات)، لكن في الجزيئات غير القطبية تمثل قوى التشتت العامل الرئيس في التجاذب بين الذرات والجزيئات.

باستثناء القوى الكهرستاتيكية في الرابطة الأيونية والقوى بين الذرات في الرابطة التساهمية فإن مجموع قوى التجاذب الفاعلة بين الجزيئات المتعادلة كهربائياً تسمى قوى "فان دير فال".

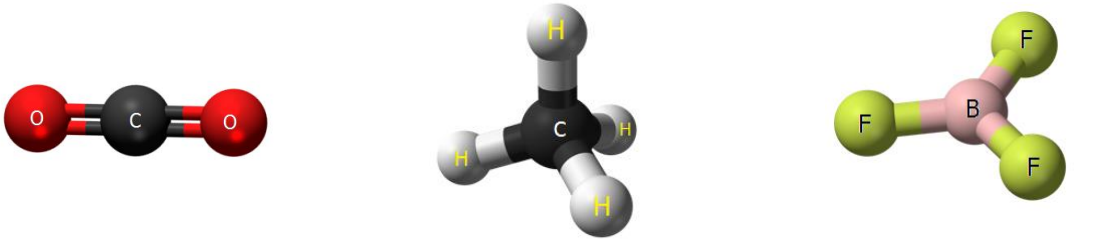
القوى القطبية

الروابط التساهمية بين الذرات غير المتماثلة جميعها قطبية، لكن الجزيئ نفسه لا يكون بالضرورة قطبياً. ذلك لأن لبعض الجزيئات شكل هندسي مستو مثل جزيئ ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، أو مستو ثلاثي الزوايا مثل ثلاثي فلوريد البورون (BF_3) أو رباعي السطوح مثل الميثان(CH_4).في مثل هذه الأشكال (المتماثلة) عزم الروابط يلغي بعضه و تصبح الجزيئات غير قطبية (الفصل 6).

من ناحية أخرى، مركبات مثل كلوريد الهيدروجين (HCl) وسلفيد الكاربونيل (OCS) ذات أشكال هندسية مستوية (شبيهة بشكل CO_2) لكنها تختلف بسبب وجود ذرات متباينة هي O و S و Cl و H مما يجعلها جزيئات قطبية.

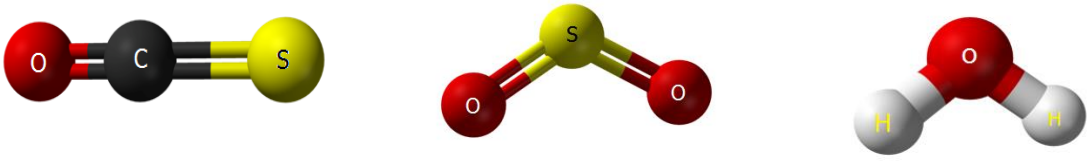
أيضاً ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) مركب قطبي رغم تشابه الذرات حول ذرة كبريت بسبب الشكل الهندسي المنحني (شكلV) الناتج عن وجود الإلكترونات غير الرابطة على ذرة الكبريت.

يوجد قطب دائم في ترتيبات مثل OCS و SO_2 و HCl ، والجزيئات تنتظم بحيث يقابل الطرف الموجب الطرف السالب في الجزيئ المجاور. هذا النوع من القوى بين الجزيئية يسمى 'القوى القطبية' وهي قوى تضاف لتأثير قوى التشتت فتزيد من إحتمال أن يكون للمركب نقطة إنصهار أعلى أو أن يكون المركب سائل أو صلب. على سبيل المثال ثاني أكسيد الكربون (44 جم\ مول) غاز في الظروف العادية في حين سينيد الميثيل (CH_3CN) بكتلة مولية أقل (41 جم\مول) مركب سائل.



ثاني أكسيد الكربون | الميثان | ثلاثي فلوريد البورون

جزيئات غير قطبية



سلفيد الكاربونيل | ثاني أكسيد الكبريت | الماء

جزيئات قطبية

شكل 10-2 الأشكال الهندسية لجزيئات قطبية وجزيئات غير قطبية

رابطة الهيدروجين

درست في الفصل الخامس أن العناصر أعلى يمين الجدول الدوري (F , O, N) هي الأعلى كهرسلبية بين العناصر. ذلك يعني أن للذرات الصغيرة وذات الكهرسلبية العالية في هذه العناصر القدرة على جذب الإلكترونات عندما تكوّن روابط مع ذرات أخرى. على سبيل المثال في جزيئ الماء يوجد فرق كبير بين كهرسلبية الأكسجين(3.5) و الهيدروجين (2.1). قيمة الفرق هذه (1.4) لا تكفي لفصل الذرات (وتكوين رابطة أيونية) لكنها تؤدي إلى رابطة عالية القطبية. أيضاً درست في الفصل السادس الشكل الهندسي لجزيئ الماء حيث الشكل (V) لا يسمح بإلغاء أقطاب الرابطة وتظل هناك شحنة جزئية موجبة بجانب ذرات الهيدروجين وأخرى سالبة على أزواج الإلكترون في الطرفين الآخرين من رباعي السطوح ويصبح الجزيئ قطبي.

- رابطة الهيدروجين عبارة عن تداخل بين ذرة هيدروجين بشحنة جزئية موجبة في جزيئ ، و زوج إلكترونات في جزيئ مجاور .
- تمثل رابطة الهيدروجين التجاذب الكهرستاتيكي بين ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة F أو O أو N في جزيئ وزوج إلكترونات غير مشارك في ذرة F أو O أو N في جزيئ مجاور. الرابطة تتعلق بهذه الذرات لما يميزها من صغر في الحجم وقوة في الكهرسلبية.
- لا ترقى رابطة الهيدروجين لقوة الرابطة التساهمية أو الأيونية لكنها أقوى بكثير وتأثيرها أكبر بكثير من التداخل القطبي.

لأزواج الإلكترونات غير الرابطة، والبعيدة عن الذرة المركزية في الماء (H_2O) والأمونيا (NH_3) مساهمة كبيرة في العزم القطبي المتعلق بهذه الجزيئات.

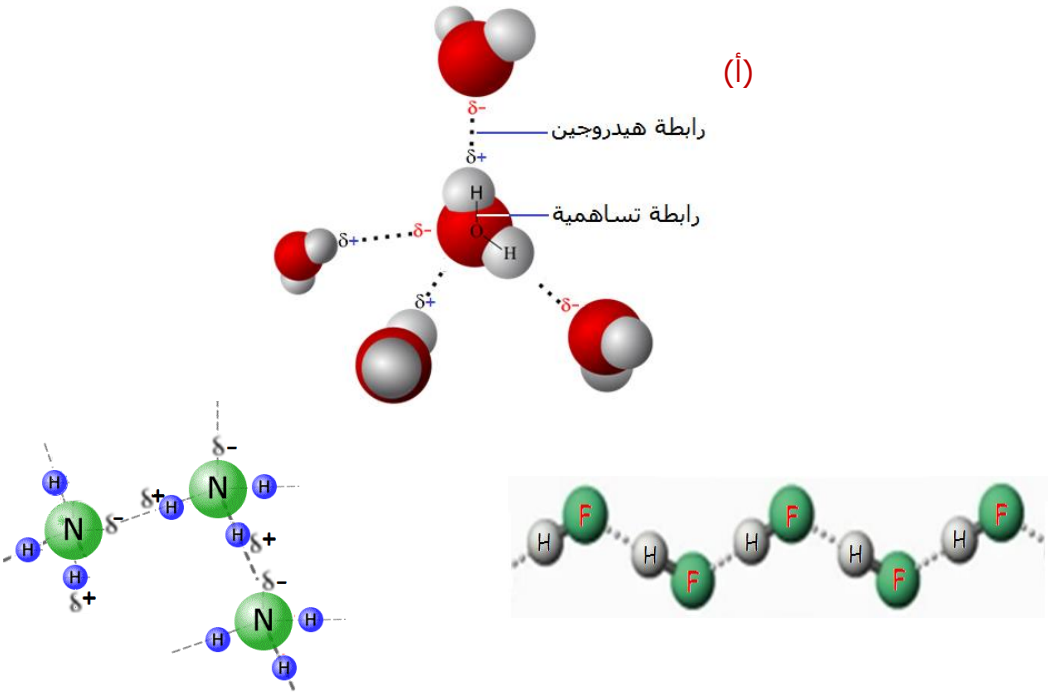
تظهر أهمية رابطة الهيدروجين بوضوح في عدد من خواص الماء. الكتلة المولية لجزيئ الماء تساوي 18 جم\ مول ويُتوقع (مقارنة بالمركبات الأخرى) أن يكون الماء في الحالة الغازية عند درجات الحرارة الأدنى من $70°C$. وجود رابطة الهيدروجين بين الجزيئات هو العامل الرئيس في استقرار الحالة السائلة للماء حتى $100°C$.

متوسط طاقة تفكك رابطة الهيدروجين في الأمونيا (NH_3)، الماء (H_2O)

و فلوريد الهيدروجين (HF) يساوي 17 ، 22 و 29 كيلوجول \مول، على التوالي. لفهم العوامل المؤثرة في تباين قوة الرابطة في المركبات الثلاثة يمكن ملاحظة الآتي:

1- حجم ذري أصغر يعني كهرسلبية أعلى ومن ثم زيادة قوة الشحنة الموجبة في ذرة الهيدروجين في الرابطة التساهمية
2- كلما كان الحجم الذري أصغر كلما تيسر إقتراب ذرة هيدروجين من زوج حر في الذرة المجاورة من F ، N أو O.

هكذا، لأن ذرة الفلور وهي الأصغر في المجموعة والأعلى كهرسلبية تكون روابط الهيدروجين في HF هي الأقوى. ذرة أكسجين أصغر وأعلى كهرسلبية من ذرة نيتروجين، فتكون روابط الهيدروجين في الماء أقوى من روابط الهيدروجين في الأمونيا.



شكل 10-3 رابطة الهيدروجين في (أ) الماء (ب) فلوريدالهيدروجين (ج) الأمونيا

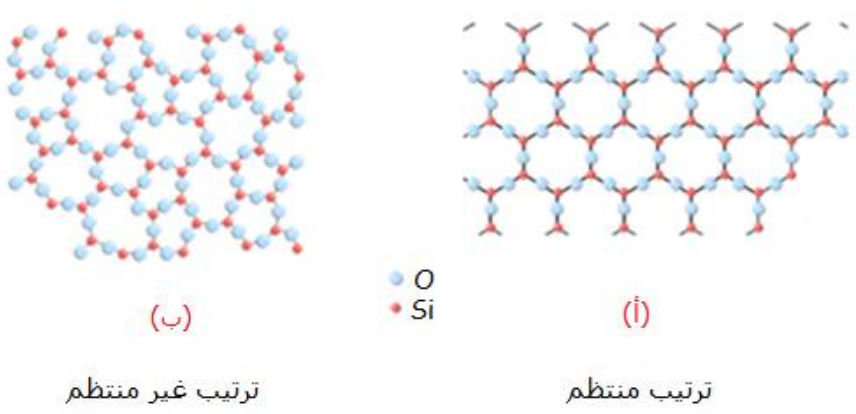
10-3 الحالة الصلبة

يمكن تقسيم المواد الصلبة ، بصورة عامة، إلى (أ) مواد صلبة متبلرة و (ب) مواد صلبة غير متبلرة. ذلك حسب ترتيب هيئتها الخارجية والتي تماثل ترتيب الجزيئات والذرات والأيونات في الداخل. الذرات، الأيونات والجزيئات في المواد المتبلرة تنتظم في تشكيلات هندسية (شبكة بلورية) مكوَنة من وحدات أساسية متماثلة. المواد غير المتبلرة ترتيبها ضعيف والدقائق الأساسية ليست موجودة في أماكن محددة.

تشمل المواد غير المتبلرة الزجاج والمطاط والبلاستيك والمواد المتبلرة تشمل الكوارتز و معظم الخامات المعدنية .

تمثل نقطة الإنصهار بالنسبة للمواد المتبلرة خاصية مميزة وثابتة وفي مدى ضيق من درجة الحرارة لا يتجاوز درجة واحدة سلزيوس. هذه هي درجة الحرارة التي تصل فيها الطاقة الحركية في المادة مستويات تفقد فيها المكونات الأساسية أماكنها وأوضاعها الثابتة وتبدأ الدقائق الأساسية في الحركة خلال بعضها البعض بعد أن تتغلب على القوى البينية.

من ناحية أخرى، تكتمل عملية إنصهار المواد غير المتبلرة تدريجياً خلال مدى من الحرارة كبير نسبياً .



شكل 10-4 المادة الصلبة: (أ) شبكة بلورية (ب) مادة غير متبلرة



خام الدولوميت
(كربونات كالسيوم ومغنيزيوم)



خام الفلوريت
(فلوريد الكالسيوم)



خام الكازيترايت
(أكسيد القصدير)



خام البيريت
(كبريتيد الحديد)



خام البيريل
(سليكات ألومنيوم وبيريليوم)

شكل 10- 5 أمثلة لمواد صلبة متبلرة

المواد الصلبة المتبلرة أربعة أنماط

مواد صلبة أيونية

المركبات الأيونية رديئة التوصيل الكهربي في حالتها الصلبة.

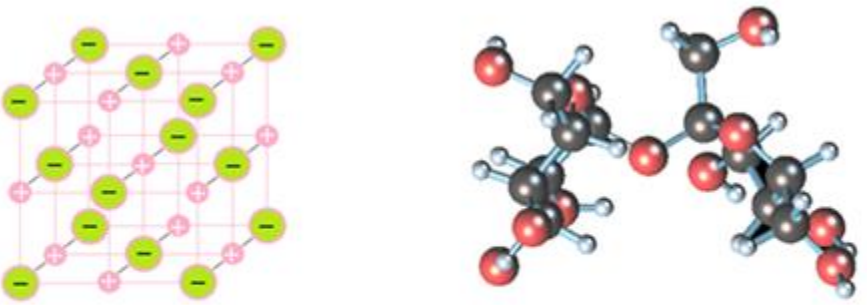
مركبات صلبة مكونة من أيونات موجبة و أخرى سالبة تشكل الأجزاء الأساسية في الشبكة البلورية. الروابط الأيونية قوية و الكاتيونات والأنيونات تتحلق حول بعضها البعض فتزداد قوة الترابط.

عادة تتميز المركبات الأيونية (مثل كلوريد الصوديوم) بالصلابة والقابلية للتهشم وبدرجات إنصهار عالية كما هو الحال في نتريد الزركونيوم (ZrN) حيث تبلغ 3000°C وفي أكسيد المغنيزيوم (MgO) حيث تبلغ 2852° C.

تُشكل المركبات الأيونية مواد الصخور والخامات المعدنية. معادن الأكوامرين (البيريل)، الفلوريت والدولوميت (شكل 10-5) جميعها مركبات أيونية متبلرة وهيئتها الخارجية المنتظمة تحاكي الترتيب الأيوني الداخلي.



ترتبط جزيئات اليود (I_2) بقوى التشتت (الضعيفة) و المركب يتسامى عند درجة الحرارة العادية. يلاحظ ذلك في اللون البنفسجى والرائحة النفاذة.
اليود مثال للمواد الصلبة الجزيئية.



(أ) السكروز

(ب) كلوريد الصوديوم

شكل10- 6 أنماط المركبات الصلبة

(أ) مركب صلب جزيئي (ب) مركب صلب أيوني

مواد صلبة جزيئية

تحتل الشبكة البلورية ذرات أو جزيئات منفردة ترتبط ببعضها بواسطة قوى التشتت أو القوى القطبية أو بروابط الهيدروجين. طبيعة هذه القوى تحدد الخصائص الطبيعية في المركبات الجزيئية، والمركبات عادة تميل لأن تكون رخوة بدرجات إنصهار منخفضة وموصلية حرارية ضعيفة. السكروز واليود أمثلة للمواد الصلبة الجزيئية.

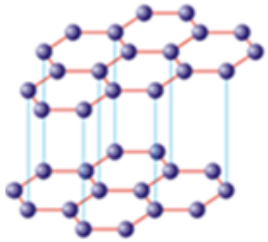
مواد صلبة شبكية

تتميز المواد الصلبة الشبكية بشبكة تساهمية صلبة في عموم الجسم. نتيجة للروابط التساهمية القوية تتميز هذه المركبات بالمتانة ونقاط الإنصهار العالية. أهم أمثلتها الماس والجرافيت وهي الأشكال المتآصلة الشائعة للكربون المتبلر (شكل 10-7).

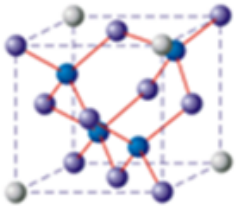
في الماس كل ذرة كربون في مركز رباعي السطوح ترتبط بأربع ذرات كربون في أركان رباعي السطوح. هذا الترتيب يجعل من الماس أصلب مادة معروفة حيث يصعب الوصول لدرجة الانصهار (في حدود 3,500°C)
في الجرافيت تنتظم ذرات كربون في أشكال ذات بعدين مكونة ألواح مسطحة ومتوازية. الألواح ترتبط ببعضها بواسطة قوى التشتت ولذلك تنسحب فوق بعضها بيسر و الجرافيت يستخدم في التشحيم عند درجات الحرارة العالية وفي صناعة أقلام (الرصاص).



يتكون الماس من الكربون الخالص و يتميز بالروابط الشبكية الصلبة والبلورات المقاومة للحرارة.



جرافيت



الماس

شكل 10-7 مركبات صلبة شبكية: (أ) الماس (ب) الجرافيت

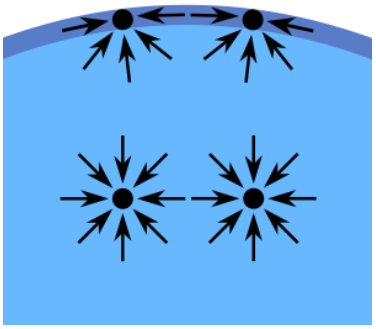
مواد صلبة فلزية

مواد صلبة متبلرة. تنتظم الأيونات الفلزية الموجبة في أماكن محددة من الشبكة البلورية، بينما تظل الإلكترونات الخارجية حرة الحركة خلال الأيونات فتتحكم في الخواص الفلزية مثل القابلية للطرق والسحب والقابلية العالية للتوصيل الكهربائي والحراري.
الفلزات الشائعة جميعها صلبة عدا الزئبق (نقطة إنصهار -39°C)، وتتراوح درجات إنصهارها من قيم متدنية كما هو الحال في الفلزات القلوية إلى درجات إنصهار عالية جداً في حالات مثل فلز التنجستن الذي يتميز بأعلى درجة إنصهار بين الفلزات (3380°C) .

10-4 الحالة السائلة

الحالة السائلة حالة وسط من حالات المادة. فهي تشبه الحالة الصلبة حيث الجزيئات لا تزال مرتبطة ببعضها. ورغم أنها تفقد الشكل البلوري المنتظم إلا أنها تظل متماسكة. أيضا للسوائل طاقة حركية منخفضة وهي حالة غير قابلة للانضغاط.
من ناحية أخرى، الحالة السائلة قريبة من الحالة الغازية حيث المكونات الرئيسة حرة الحركة خلال بعضها البعض والمواد السائلة تميل للانسياب والجريان وتأخذ شكل الاناء. السوائل يمكن أن تتجمد بخفض درجة الحرارة وتتحول إلى مواد صلبة، أو أن تتبخر (تتحول للحالة الغازية) برفع درجة الحرارة.
من أهم الخواص الطبيعية للمواد السائلة خاصية التوتر السطحي، اللزوجة والخاصية الشعرية.

التوتر السطحي (٧)



شكل 10-8

التوتر السطحي

تعمل قوى الجذب داخل جسم أي مادة سائلة في جميع الإتجاهات، فتلغي بعضها البعض وتحدث حالة من الإتزان. يختلف الوضع في سطح السائل المواجه للهواء. هنا تصبح القوى غير متوازنة، فالجزيئات تتأثر فقط بالجذب من حولها ومن أسفل منها. هذا التجاذب غير المتوازن بين الجزيئات يدفع سطح السائل للإنكماش فتتقلص مساحة السطح إلى الحد الأدنى (شكل 10-8).

هذه هي ظاهرة التوتر السطحي التي تجعل سائل على سطح مستو يجمع نفسه في شكل كريات أو يسقط في هيئة قطرات (شكل 10-9). أيضاً نتيجة للتوتر السطحي تمشي بعض الحشرات بأمان على سطح الماء وتظل شريحة فلزية طافية على سطح الماء رغم أنها أعلى كثافة، لكن التوتر السطحي في الماء يتأثر بإذابة المنظفات حيث يتمدد السطح نتيجة كسر روابط الهيدروجين التي تشكل العامل الرئيس في ظاهرة التوتر السطحي. وقد أظهرت نتائج التجارب العملية أن التوتر السطحي في الماء المقطر ينخفض إلى الثلث في محلول الصابون.

لإعادة الجزيئات من عمق السائل إلى السطح وبالتالي إحداث زيادة في مساحة سطح السائل يجب عمل شغل أو طاقة محددة يطلق عليها طاقة السطح. هذه الطاقة تتناسب مع التوتر السطحي للسائل وأبعادها هي القوة\المسافة.

- أبعاد التوتر السطحي هي القوة\المسافة، والوحدة في النظام العالمي (SI) هي نيوتون\متر (N/m)
- أبعاد الطاقة المكافئة للتوتر السطحي (طاقة السطح) هي الطاقة\المساحة وتعين بوحدة نيوتون.متر\متر^2 أي بوحدة نيوتون\متر (N/m)، وهي الوحدة القياسية العالمية (SI) لتعيين التوتر السطحي.

$$[N.\cancel{m}/\cancel{m^2}] \equiv [N/m]$$

- الوحدة التقليدية للتوتر السطحي هي داين/سم (Dyn/cm) وتعادل القوة (بوحدة داين) اللازمة لكسرغشاء طوله 1.0 سنتمتر .
- تختلف قوة التوتر السطحي من سائل إلى آخر ويتميز الماء بأعلى قيمة توتر سطحي بعد فلز الزئبق بين السوائل المعروفة
- كلما كانت قوى التجاذب بين الجزيئية أقوى كلما كان التوتر السطحي أكثر تأثيراً.



شكل 10-9

قطرات الماء تُشاهد فوق الأوراق والورود بعد يوم ماطر. القطرات تتجمع فوق السطوح غير القطبية حيث قوى الإلتصاق بين الماء والسطح أضعف من قوى التماسك بين جزيئات الماء فتستقر القطرات على السطح وتكتسب الشكل الكروي نتيجة التوتر السطحي.

قائمة 10-1 | التوتر السطحي (γ) في بعض السوائل

المادة	درجة الحرارة (°C)	التوتر السطحي (γ) (داين\سم)
حمض الإيثانويك	20	10.5
الأستون	20	23.7
ثنائي ايثيل الايثر	20	17.00
الكحول الايثيلي	20	22.27
الجليسرول	20	63.00
الزئبق	15	487.00
الكحول الميثيلي	20	22.60
السكروز (55% + ماء)	20	76.45
الماء	0	75.64
الماء	25	71.97

،

اللزوجة

اللزوجة خاصية طبيعية تتعلق بقدرة السوائل على التدفق وإعاقة الحركة النسبية للأجسام خلالها. لزوجة سائل تمثل مقياس مقاومة للحركة والتدفق، و إرتباط جزيئاته ببعضها وقوة إلتصاقها بالإناء.
عادة تطلق صفة اللزوجة على السوائل الأكثر لزوجة من الماء النقي . فالعسل والقطران سوائل لزجة بينما سوائل مثل بنتان وميثانول سوائل متحركة.
اللزوجة في سائل تعتمد جزئياً على القوى بين الجزيئية وعادة قوى بين جزيئية أكبر تعني لزوجة أعلى (الماء إستثناء من هذه القاعدة، حيث القوى بين الجزيئية كبيرة واللزوجة منخفضة).
المركبات بجزيئات طويلة ومعقدة عادة تتميز بلزوجة عالية بسبب تشابك الجزيئات مع بعضها البعض.
تتأثر لزوجة السوائل بالحرارة، وعادة تُعيّن قيم اللزوجة مع الإشارة لدرجة الحرارة. كل السوائل تصبح أقل لزوجة مع إرتفاع درجة الحرارة. ذلك لأن الطاقة الحركية في الجزيئات تقاوم القوى بين الجزيئية و تتحرك الجزيئات بحرية أكثر خلال بعضها البعض.



شكل 10-10
العسل مثال لمادة لزجة طبيعية.

من ناحية أخرى تزداد لزوجة الغازات مع إرتفاع الحرارة. ذلك لأن رفع درجة الحرارة في الظروف الطبيعية من الضغط يؤدي إلى إرتفاع القوة الدافعة في الجزيئات ومن ثم إلى زيادة لزوجة الغاز.

في الطريقة التقليدية لتعيين اللزوجة تُدفع كرة خلال مسافة محددة من السائل ويحسب الوقت المستغرق لوصول الكرة نهاية المسافة. بقسمة المسافة على الزمن يمكن حساب معدل سرعة هبوط الكرة خلال السائل والذي يتناسب عكسياً مع اللزوجة.

في جهاز تعيين اللزوجة (شكل 10-11) يمكن تقدير اللزوجة بحساب الزمن الذي

الذي تستغرقه كمية محددة من السائل في المستودع الأعلى يمين الجهاز (من

النقطة A إلى النقطة B) لتهبط خلال الأنبوب في إتجاه المستودع الأسفل.

الوحدة القياسية العالمية (SI) لتعيين اللزوجة هي الباسكال ثانية (Pa.s) وتعادل كجم \متر.ث (Kg/m.s). ومن الوحدات الشائعة وحدة بويز (P) وتعادل داين.ثانية\سم2 (Dyn s/cm2) أو جم\سم .ث (g/cm.s).



شكل 10-11
تعيين اللزوجة
جهاز تقليدي (يمين) جهاز حديث (يسار)

قائمة 10-2 | قيم اللزوجة في بعض السوائل الشائعة (20˚C)

المادة	اللزوجة (ملي باسكال ثانية m.Pa.s)
ثنائي إيثيل الإيثر	0.233
الأستون	0.326
الميثانول	0.544
الماء المقطر	1.002
الإيثانول	1.074
الزئبق	1.53
البنزين	0.64
الجلسرول	1490
الزيت زيتون	84
الحليب	3

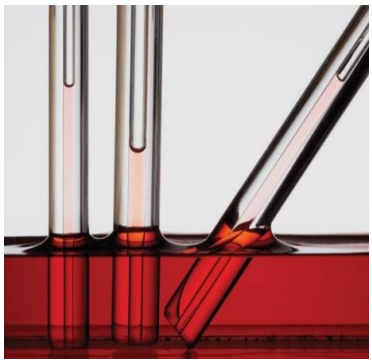
الخاصية الشعرية

الخاصية الشعرية (أو الجاذبية الشعرية) هي قدرة السوائل للتدفق والإنتقال خلال مساحات ضيقة دون التأثر بمساعدة أو إعاقة عوامل خارجية مثل الجاذبية الأرضية (شكل 10-12).

يرتفع السائل إلى أعلى في أنبوب شعري نتيجة:

1. الإلتصاق وهو التجاذب بين جزيئات السائل والسطح الداخلي للأنبوب
2. التماسك (أو الإندماج) المتعلق بالتوتر السطحي في السائل والذي يجعل جزيئات السائل متماسكة ببعضها.

تكون الخاصية الشعرية أقوى كلما كان قطر الأنبوب أضيق، ويتوقف مدى مفعولها على طبيعة السائل بالإضافة إلى قوى الجاذبية والضغط الجوي. أيضاً قوى الإلتصاق والتماسك تُحدِد ما إذا كان سطح السائل سيكون مقعراً (كما في حالة الماء) أو محدباً (كما في حالة زئبق). في الحالة الأولى يكون السطح محدباً لأن قوى الإلتصاق (بين الماء والزجاج) أكبر من قوى الإندماج (بين جزيئات الماء). في الزئبق يختلف الحال نتيجة التأثير الكبير للتوتر السطحي وسيطرة قوى التماسك، (قائمة 10-1).



شكل 10-12
الخاصية الشعرية
تُشاهد في إنتقال سائل في أنبوب ضيق من الأسفل إلى الأعلى (عكس قوى الجاذبية الأرضية). يلاحظ أنه:
(1) كلما كان قطر الأنبوب أصغر يرتفع السائل إلى أعلى.
(2)استقامة العمود لا تؤثر على إرتفاع السائل

تُلاحظ الخاصية الشعرية في عمليات الكروماتوجرافيا الورقية والكروماتوجرافيا ذات الطبقة الرقيقة حيث يصعد السائل أو المحلول (الطور المتحرك) إلى أعلى حاملاً معه عينات التحليل. أيضاً يلاحظ تأثير الخاصية الشعرية حيث توجد تربة سطحية رطبة نتيجة تسرب المياه السطحية إلى أعلى خلال مسامات التربة. للخاصية الشعرية في الماء أهمية قصوى في حياة الإنسان. فعن طريقها ينتقل الماء والأملاح الذائبة من الجذور إلى أعلى النبات، وبالجاذبية الشعرية تُفرز الدموع من القنوات الدمعية في العيون وتعمل الأوعية الدموية وتتدفق السوائل ومحتوياتها في الأنابيب الضيقة إلى الأعضاء الحيوية داخل الجسم الحي.



تجربة لمحاكاة إنتقال الماء عبر أجزاء النبات من أسفل إلى أعلى بفعل الخاصية الشعرية.

10 -5 ضغط البخار ونقطة الغليان

يكون لجزيئات السوائل مدى كبير من الطاقة الحركية عند درجة حرارة معينة. مع إرتفاع درجة الحرارة ترتفع نسبة الجزيئات ذات الحركة الأسرع فتتغلب على القوى بين الجزيئية و تتحول المادة إلى الحالة الغازية.
عاملان يجب توفرهما ليتحول جزيئ من حالة السيولة إلى الحالة الغازية:

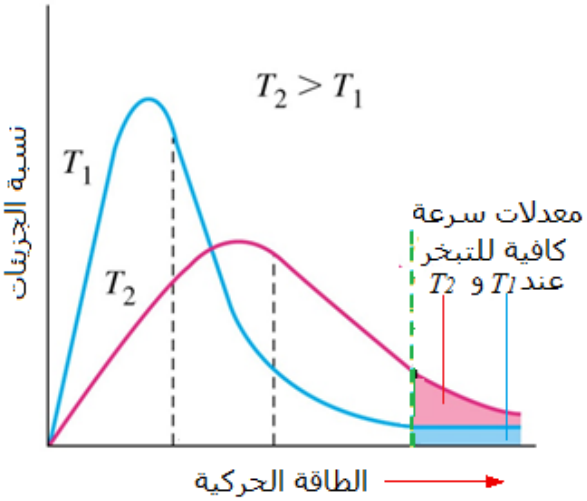
1. يجب أن يكون الجزيئ عند (أو قرب) سطح السائل.
2. يجب أن يمتلك الجزيئ الحد الأدنى من الطاقة الحركية التي تؤهله للتغلب على القوى بين الجزيئية.

القوى بين جزيئات المادة الواحدة تُسمى قوى التماسك والقوى بين مادتين منفصلتين تُسمى قوى الإلتصاق.

يتضح من منحنى توزيع الطاقة الحركية (شكل 10-13) أن نسبة ضئيلة من الجزيئات تمتلك الحد الأدنى من الطاقة الدنيا عند T_1 (اللون الأزرق) بينما نسبة كبيرة نسبياً توجد عند T_2 (اللون الأحمر). هكذا دائماً تزيد نسبة تبخر السوائل مع إرتفاع الحرارة.
بما أن درجة الحرارة تتعلق بمتوسط الطاقة الحركية، فإن متوسط الطاقة الحركية في الجزيئات المتبقية ينخفض بمجرد خروج الجزيئات ذات الطاقة الأعلى من المحلول مما يؤدي إلى خفض درجة حرارة السائل.
تبخر الماء من سطح الجلد في المناطق الحارة يساعد في خفض درجة حرارة جسم الإنسان لتظل في الوضع الطبيعي (37ºC) خاصة في المناطق الصحراوية حيث تتجاوز درجات الحرارة 45ºC.

- يتبخر الماء بمعدل أسرع مع خفض الضغط بحيث يمكن تبريد الماء حتى الوصول إلى نقطة التجمد بخفض الضغط بصورة كافية. يستفاد من ذلك في مجال الصناعات الغذائية حيث تجفف الفواكه والخضر الطازجة تحت ضغط منخفض لتصل درجة التجمد فتحتفظ بنكهتها الطبيعية لفترات أطول.

- رفع درجة الحرارة في نظام معزول يصل في النهاية مرحلة إتزان حيث تكون سرعة تبخر الماء مساوية لسرعة تكاثف البخار. ضغط البخار فوق السائل عند درجة حرارة معينة يسمى ضغط بخار الإتزان.

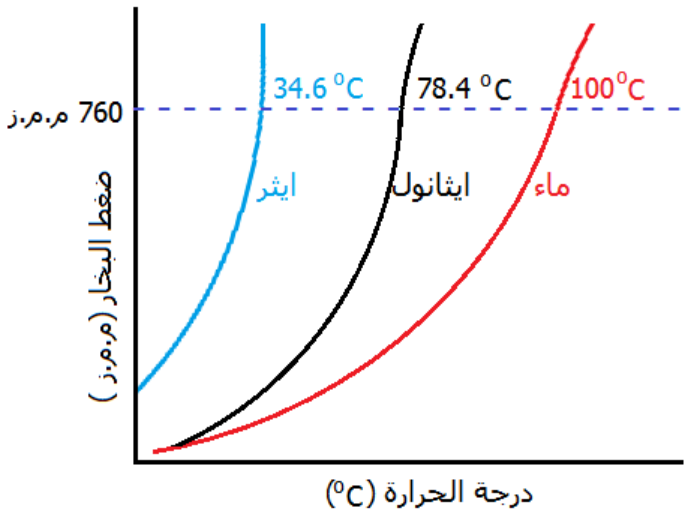


شكل 10-13
توزيع الطاقة الحركية في جزيئات سائل
T_2 و T_1تمثلان درجات الحرارة الأعلى و الأدنى. الخط الأخضر المتقطع يمثل الحد الأدنى من الطاقة الحركية التي يجب أن تتوفر في جزيئ ليتغلب على القوى بين الجزيئية ويتحرر من سطح السائل.

- للمواد الصلبة أيضاً ضغط بخار ومعظمها يمكن أن يتحول مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بحالة السيولة في عملية يطلق عليها التسامي. اليود مثلاً يتسامى، والزرنيخ يتسامى، والثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب) الذي يتميز بضغط بخار عالي يتسامى بسرعة في الظروف الجوية العادية. وحتى الثلج العادي له ضغط بخار وتحدث عملية التسامي في الماء المتجمد حتى عند درجات حرارة أدنى من الصفر.

تتباين قيم ضغط بخار السوائل مع تغير درجة الحرارة. يمكن ملاحظة ذلك بالنسبة للماء والإيثر والكحول الإيثيلي (شكل 10-10). أيضا يلاحظ الإختلاف في معدل تغير ضغط البخار مع درجة الحرارة.

نقطة غليان سائل في إناء مكشوف هي الدرجة التي يتساوي عندها ضغط بخار السائل والضغط الجوي. ودرجة الغليان في نظام مغلق هي الدرجة التي يصل فيها السائل والبخار مرحلة إتزان ديناميكي.



شكل 10-14
ضغط البخار في عدد من السوائل
تصل السوائل نقطة الغليان عند ضغط 760 م.م.ز. (الخط الأفقي المتقطع). وهذه تختلف بالنسبة للسوائل الثلاثة (34°C ، 78°C و 100°C) حسب قيمة ضغط البخار لكل سائل.



جبل افرست (سلسلة جبال الهمالايا)

90,000 قدم فوق سطح البحر



جبل مرة (غرب السودان)

10,000 قدم فوق سطح البحر

شكل 10-15 انخفاض نقطة الغليان في القمم العالية
في قمة جبل مرة يغلي الماء في حدود 90°C وفي قمة افرست يغلي في حدود 76°C .

10 -6 الطاقة وتغير الحالة

الانصهار عملية ماصة للحرارة، بينما العملية العكسية (التجمد) عملية طاردة للحرارة.

يتحدد تغير الحالة الطبيعية بواسطة الطاقة الحركية والقوى بين الجزيئية.
مع زيادة الحرارة يرتفع متوسط الطاقة الحركية في جزيئات المادة الصلبة فتتغلب على هذه القوى وتتحول المادة لحالة السيولة في عملية الإنصهار وهي عملية ماصة للحرارة. العملية العكسية (التجمد) عملية طاردة للحرارة.

المحتوى الحراري للإنصهار (ΔH_{fus})

درست في الفصل الثالث أن كمية الطاقة الحرارية المطلوبة لتحويل مادة (عند نقطة إنصهارها) من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة يطلق عليها حرارة الإنصهار أو المحتوى الحراري للإنصهار.
المحتوى الحراري للإنصهار (أو الحرارة المولية للإنصهار) لمادة هي كمية الحرارة بالجول المطلوبة لصهر مول واحد من المادة عند نقطة الإنصهار. هذه الطاقة تؤدي إلى كسر الروابط في المادة الصلبة لكنها تُبقي على معظم القوى بين الجزيئية فتظل حالة السيولة مستقرة.
يُعين التغير في المحتوى الحراري للإنصهار (ΔH_{fus}) بوحدة كيلوجول\ مول عند 1.0 ضغط جوي وعند درجة حرارة التغير.

- يتميز كلوريد الصوديوم (مركب أيوني) بقوى تجاذب كبيرة بين الجزيئات وبالتالي بأعلى نقطة إنصهار وأعلى حرارة إنصهار.
- يتميز الماء بحرارة إنصهار عالية بالنسبة لجزيئ صغير، وذلك بسبب وجود روابط الهيدروجين.

قائمة 10-3 | الحرارة المولية للإنصهار ونقطة الإنصهار لعدد من المركبات

المركب	نوع المركب	حرارة الإنصهار (كيلوجول\مول)	نقطة الإنصهار (°C)
كلوريد الصوديوم	أيوني	28.2	801
الماء	تساهمي قطبي	6.01	0
الكحول الايثيلي	تساهمي قطبي	4.78	-114
البنزين	تساهمي غير قطبي	9.91	5.5

مثال 10-1

كم كيلوجول من الحرارة تطرح عندما تتجمد عينة من الماء كتلتها 185 جم عند درجة حرارة 0°C ؟

الإجابة

كمية الحرارة = عدد المولات × حرارة الإنصهار

$$\frac{185 \text{ جم}}{18 \text{ جم.مول}^{-1}} \times 6.01 \text{ كيلوجول.مول}^{-1} = 61.8 \text{ كيلوجول}$$

نقطة الإنصهار ونقطة التجمد

تنصهر المركبات الصلبة المتبلرة النقية (تتحول من الحالة الصلبة إلى حالة السيولة) في نطاق ضيق جداً من درجة الحرارة لايتجاوز 0.1 درجة سلزيوس. هذه الدرجة تسمى نقطة الإنصهار وتمثل خاصية طبيعية مميزة للمادة.

للسوائل أيضاً درجات حرارة مميزة تتحول فيها من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة. هذه هي نقطة التجمد وتتميز معظم السوائل بدرجات تجمد دقيقة (في مدى ضيق من درجة الحرارة). نقطة التجمد تتأثر بوجود شوائب مذابة تؤدي إلى ظاهرة تسمى 'انخفاض درجة التجمد ' (الفصل 11).

نظرياً نقطة إنصهار مادة صلبة تعادل نقطة تجمدها لكن عملياً قد تظهر فروقات ضئيلة في القيم.

نقطة الإنصهار من الخواص الطبيعية المهمة في الكشف عن طبيعة الكثير من المركبات أثناء التحاليل الأولية. ولأن نقطة انصهار المادة النقية عادة تكون أعلى من نقطة إنصهار المادة غير النقية فإن هذه الخاصية تستخدم أيضاً للتأكد من نقاء المركبات العضوية.





(ب) (أ)

شكل 10-16
تعيين نقطة الإنصهار

.(أ) جهاز تقليدي يدوي (ب) جهاز رقمي

يتكون الجهاز التقليدى لقياس نقطة إنصهار المواد الصلبة من حمام زيت يغمر فيه مقياس حرارة بجانب أنبوب زجاجي يحتوي على بلورات المادة. برفع تدريجي لدرجة حرارة الحمام يمكن مراقبة التغير في الأنبوب وتعيين درجة الحرارة لحظة إنصهار البلورات.

نقطة الغليان

تغلى السوائل عندما يصبح ضغط البخار مساوياً لضغط المحيط. هذه هي نقطة الغليان التي تظل دون تغيير حتى يتحول كل السائل إلى بخار.

نقطة الغليان خاصية طبيعية مميزة للسوائل النقية وهي درجة الحرارة التي يساوي عندها ضغط بخار السائل واحد ضغط جوي (760 م.م.ز).
تتأثر ضغط البخار (وبالتالي نقطة الغليان) بوجود الشوائب الذائبة في ظاهرة يطلق عليها 'رفع نقطة الغليان' (الفصل 11).
تتأثر نقطة الغليان بقوة الروابط بين الجزيئات الأساسية في المادة. للمركبات الأيونية عادة درجات غليان عالية، تليها المركبات الجزيئية الكبيرة أو المركبات المحتوية على روابط الهيدروجين.

قائمة 10-4 | نقاط الإنصهار لبعض العناصر والمواد

المادة	نقطة الإنصهار (°C)
الزئبق (Hg)	-38.83
الأكسجين (O_2)	-218.4
النيتروجين (N2)	-209
الأوزون (O3)	-192
الماء (H_2O)	0.0
الفسفور (P)	44.1
الليثيوم (Li)	180.54
الإريديوم (Ir)	2410
التنجستن (W)	3410

يظهر التأثير الكبير لرابطة الهيدروجين عند مقارنة نقطة غليان هيدريدات عناصر المجموعة 6. الكتلة المولية لهذه المركبات تزيد مع الترتيب في القائمة بالإتجاه إلى اليسار، ويزيد تأثير قوى التشتت والقوى بين الجزيئية الأخرى في نفس الإتجاه، لكن يلاحظ الفرق الكبير في نقطة غليان الماء مقارنة ببقية المركبات بسبب روابط الهيدروجين.
إرتفاع نقطة غليان فلوريد الهيدروجين (HF) مثال آخر لتأثير رابطة الهيدروجين في نقطة الغليان.

قائمة 10-5 | نقاط غليان المركبات الهيدروجينية لعناصر المجموعة 6

المركب	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
نقطة الغليان °C	100	- 61	- 42	-2

في القائمة 10-6 مقارنة مركب الفلور بالمركبات الهيدروجينية لعناصر في نفس المجموعة (15):

قائمة 10-6 | نقاط غليان المركبات الهيدروجينية لعناصر المجموعة 15

المركب	HF	HCl	HBr	HI
نقطة الغليان °C	17	- 84	- 70	-37

التبخر والتكاثف

التبخر ، كما الإنصهار، عملية ماصة للحرارة. والعملية العكسية (التكاثف) عملية طاردة للحرارة. وكما هو الحال في حالة الإنصهار والتجمد تتكاثف عينة محددة من البخار وتفقد نفس كمية الطاقة المطلوبة لتتحول من سائل إلى بخار عند نفس درجة الحرارة.

المحتوى الحراري للتبخر(حرارة التبخر) يساوي كمية الحرارة (بالجول) اللازمة لتحويل واحد مول من مادة سائلة عند نقطة الغليان إلى واحد مول من البخار عند نفس درجة الحرارة. التغير في المحتوى الحراري للتبخر رمزه ΔH_{vap} ويعيّن بوحدة كيلوجول\ مول عند 1.0 ضغط جوي عند درجة حرارة التغير.

- التبخر يحدث على السطح الفاصل بين السائل والغاز بينما يحدث الغليان داخل كتلة السائل.
- بسبب روابط الهيدروجين، للماء حرارة تبخر عالية مقارنة بالمركبات الجزيئية الأخرى.

قائمة 10-7 | حرارة التبخر ونقاط الغليان لبعض المركبات الشائعة

المركب	نوع المركب	حرارة التبخر (كيلوجول\مول)	نقطة الغليان (^oC)
كلوريد الصوديوم	أيوني	97.4	1465
الماء	تساهمي قطبي	40.657	100
الكحول الايثيلي	تساهمي قطبي	39.28	78.5
البنزين	تساهمي غير قطبي	30.65	80
رابع كلوريد الكربون	تساهمي غير قطبي	30.00	76

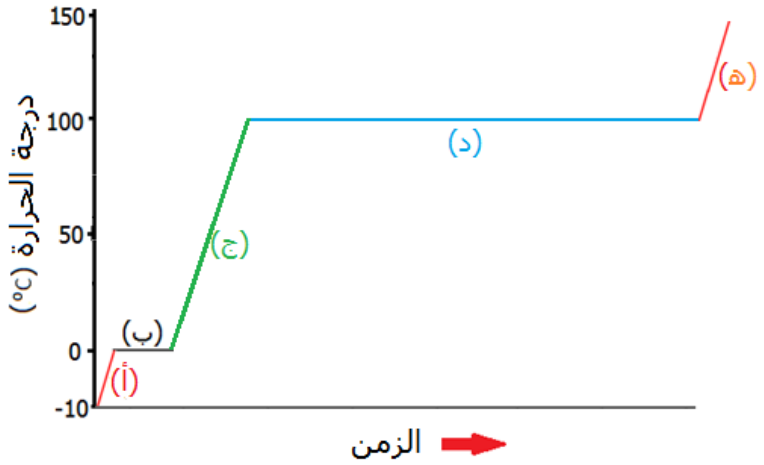
تغير الحالة

المنحنى الحراري (شكل 10-17) عبارة عن رسم بياني يمثل درجة الحرارة كدالة في الزمن.

يوضح المنحنى تأثير الحرارة في حالة المادة الطبيعية، وتتضح فيه المراحل التي تمر بها عينة من مادة معينة أثناء فقد أو اكتساب الحرارة.

المرحلة (أ) رفع درجة حرارة الثلج

تمثل هذه المرحلة إضافة حرارة للثلج (الصلب) عند درجة حرارة أدنى من نقطة الإنصهار (-10°C). تبدأ درجة حرارة الثلج في الإرتفاع، وبصورة عامة، كل ما كانت الحرارة النوعية للمادة أعلى كلما كان معدل الإرتفاع في درجة الحرارة أبطأ.



شكل 10-17 المنحنى الحراري للماء والخمس مراحل الرئيسة

المرحلة (ب) انصهار الثلج

يبدأ تغير الطور عند 0°C وضغط جوي 1.0 بالتزامن مع بلوغ نقطة الإنصهار. يبدأ كسر روابط الهيدروجين وتبدأ الجزيئات في التحرر من أماكنها الثابتة في الشبكة البلورية و قد بدأ انصهار الثلج الصلب. الحرارة المضافة في هذه المرحلة تتحول إلى طاقة كامنة حيث تتباعد الجزيئات المتجاذبة عن بعضها وتظل درجة الحرارة ثابتة حتى تكتمل عملية إذابة الثلج.

المرحلة **(ج)** رفع درجة حرارة الماء السائل

ترتفع درجة حرارة الماء السائل بين 0°C و 100°C ، ومع إضافة الحرارة ترتفع الطاقة الحركية حتى يصل النظام نقطة الغليان. معدل الإرتفاع في درجة الحرارة في السائل يعتمد على قيمة الحرارة النوعية للمادة فلا تتغير الحرارة بنفس المعدل كما في الحالة الصلبة. ذلك لأن قيمة الحرارة النوعية للماء ضعف قيمتها في الثلج (قائمة 3-2).

المرحلة **(د)** تبخر الماء

يبدأ تغير جديد عند 100°C و 1.0 ضغط جوي مع بلوغ النظام نقطة الغليان. عند هذه الدرجة من الحرارة ضغط بخار الماء يساوي الضغط الجوي. الطاقة الحركية للجزيئات تصبح كبيرة بدرجة كافية لكسر ما تبقى من روابط الهيدروجين في الطور السائل.
كما هو الحال في حالة الإنصهار، فإن الحرارة المضافة في هذه المرحلة تعمل على تباعد الجزيئات عن بعضها (تتحول إلى طاقة كامنة) وتظل درجة الحرارة ثابتة حتى يتحول كل السائل إلى بخار (غاز).

الوقت اللازم لتبخير سائل على حرارة تبخر السائل. يلاحظ أن تبخير الماء يستغرق وقتاً أطول بكثير من الوقت اللازم لإنصهارها. ذلك لأن حرارة تبخر الماء أكثر من 6 أضعاف حرارة الإنصهار.

المرحلة (هـ) رفع حرارة بخار الماء

الحرارة المضافة للبخار بعد $100^{\circ}C$ ترفع درجة حرارة الغاز. في الحالة الغازية تصبح الطاقة الحركية كافية للتغلب على التداخل بين الجزيئات ويتصرف بخار الماء كأي غاز وينصاع لقوانين الغازات التي درستها في الفصل السابق.

تمرين 10-1

كم كيلوجول من الطاقة الحرارية تنطلق عندما يتكاثف 10.0 جرام من بخار الكحول الإيثيلي (إيثانول) عند نقطة غليانه؟

(الحرارة النوعية للإيثانول = 2.47 جول\جم.درجة سلزيوس)

10-7 تأثير درجة الحرارة والضغط على حالة المادة:

مخططات الأطوار

يرتفع ضغط البخار في المواد الصلبة مع الإرتفاع في درجة الحرارة ، وترتفع الطاقة الحركية ومعدل الحركة العشوائية والتنافر بين الجريئات فيصبح إحتمال الحالة الغازية أقرب من السائلة وإحتمال الحالة السائلة أقرب من الصلبة.
يمكن توصيف تأثير تغيرات الضغط والحرارة في حالة المادة بإنشاء مايعرف بمخطط الأطوار (شكل 10-18). المخطط عبارة عن رسم بياني ثنائي الأبعاد يوضح حالة المادة عند درجة حرارة معينة وتحت ضغط معلوم، و يجمع بين منحنيات الحالة السائلة-الغازية، الصلبة - السائلة والصلبة – الغازية.
النقطة التي تلتقي فيها المنحنيات الثلاثة تسمى النقطة الثلاثية وتشير إلى قيم من الحرارة والضغط حيث توجد الحالات الثلاث لأي مادة في حالة إتزان. عند هذه النقطة يمكن تحويل كل المادة إلى الحالة الصلبة أو السائلة أو الغازية بإحداث تغييرات طفيفة في درجة الحرارة والضغط.
يمكن تعيين النقطة الثلاثية لأي مادة (عدا الهيليوم). على سبيل المثال النقطة الثلاثية للماء (H_2O) تقع عند ضغط 4.58 تور، ودرجة حرارة $0.01^{\circ}C$، وبالنسبة لليود (I_2) عند 0.12 ض.ج. ودرجة حرارة $114.1^{\circ}C$.

لكل المواد النقية نقطة ثلاثيـة يمكن تعيينهـا عدا عنصر هيليوم.

- أي نقطة على خط تشير إلى إتزان بين حالتين من حالات المادة.

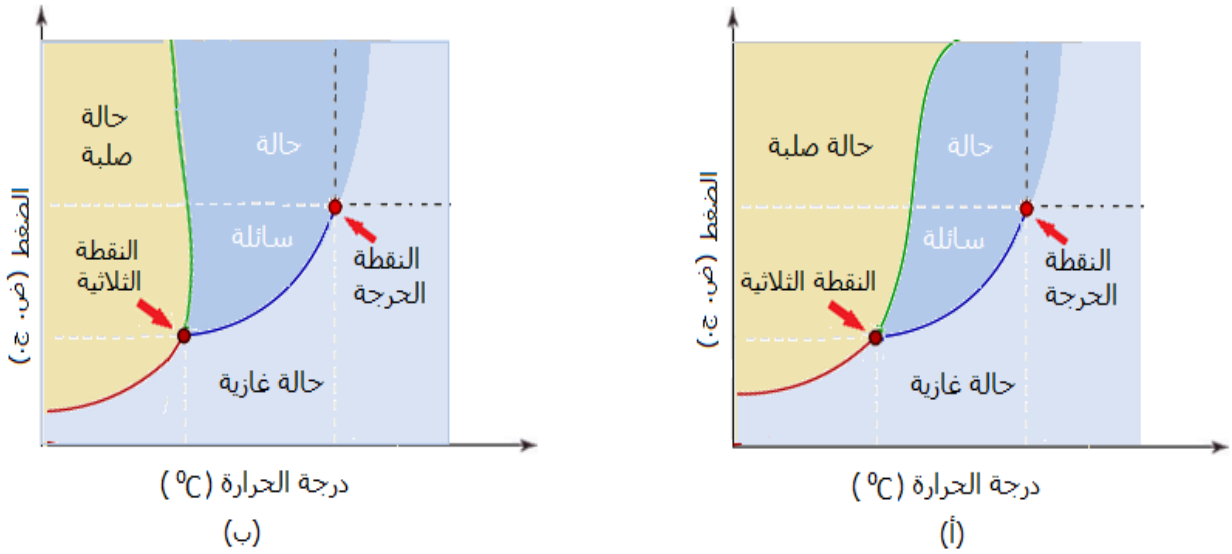
ينتهي منحنى سائل- غاز عند 'النقطة الحرجة' حيث تتساوى كثافة الغاز والسائل وتختفي الحدود بين الطورين. عند هذه الدرجة من الحرارة (درجة الحرارة الحرجة) يرتفع متوسط الطاقة الحركية في الجزيئات وتصبح القوى بين

الجزيئية غير فعالة وتظل المادة في الحالة الغازية حيث لا يُسمح بتكاثف البخار بصرف النظر عن ضغط المحيط.
أيضاً يوضح المخطط ما يحدث من تغيرات في حالة المادة مع تغير درجة الحرارة عند ضغط ثابت، أو تغير الضغط عند حرارة ثابتة. لتوضيح ذلك يمكنك إختيار نقطة في منطقة الحالة الغازية عند درجة حرارة عالية وحالة ضغط وسط. ابدأ بالحركة خلال خط أفقي من اليمين إلى اليسار في مخطط الحالة. خفض الحرارة في ضغط متوازن يجعل الجزيئات تتقارب وتدريجياً تتحول المادة إلى حالة السيولة. بالمزيد من التبريد (بمواصلة الحركة في نفس الإتجاه) تصبح القوى بين الجزيئية أكثر فعالية وتتقارب الجزيئات و تتحول المادة إلى الحالة الصلبة. إختر نقطة أخرى حيث يكون الضغط منخفض بصورة كافية وسوف تلاحظ أن خفض الحرارة لا ينتهي بتغيير في حالة المادة. السبب في ذلك أن الجزيئات لا تتقارب تحت ضغط منخفض جداً وتظل الحالة السائدة هي الحالة الغازية.

الآن إختر نقطة في نفس المنطقة وتقدم إلى أعلى المخطط لزيادة الضغط مع الحفاظ على حرارة ثابتة. إذا كان إختيارك عند درجة عالية أو متوسطة من الحرارة فإن الجزيئات لا تنتظم بصورة محكمة وستصل المادة إلى حالة السيولة. من ناحية أخرى اختيار نقطة عند درجة حرارة منخفضة نسبياً ينتهي بالتغير إلى الحالة الصلبة.

الشكل (أ) يمثل مخطط الأطوار لمعظم المواد. الخط (الأخضر) الفاصل بين الحالة الصلبة والحالة السائلة يميل ناحية اليمين مع زيادة الضغط لأن الحالة الصلبة عادة أعلى كثافة من الحالة السائلة.

الشكل (ب) يوضح مخطط الأطوار للماء، ويمثل حالة نادرة، حيث يميل الخط الفاصل بين الحالة الصلبة والحالة السائلة ناحية اليسار مع إرتفاع الضغط. السبب في ذلك أن كثافة الماء الصلب (الثلج) أدنى من كثافة الماء السائل.



شكل 10-18 مخطط الأطوار (أ) حالة مثالية (ب) حالة الماء

مختصر الفصل

- يتناسب متوسط الطاقة الحركية للجسيمات تناسباً طردياً مع درجة حرارتها.
- نقطة الإنصهار هي الدرجة التي تتحول فيها مادة من الحالة الصلبة إلى حالة السيولة وتعادل نقطة التجمد لنفس المادة.
- تتغير الكثافة النوعية (الثقل النوعي) مع درجة الحرارة ، كما تتغير درجة اللزوجة بتغير درجة الحرارة (مع الخض أو التحريك).
- القوى الكهرستاتيكية التي تربط دقائق المركبات الكيميائية تشمل القوى الداخلية (الروابط الكيميائية) التي تكون داخل الجزيئات وتتحكم في الخواص الكيميائية للمركب بالإضافة للقوى' بين الجزيئية' التي تتحكم في الخواص الطبيعية للمركب و التي تشمل قوى التشتت ، القوى القطبية وروابط الهيدروجين.
- تجاذب الجسيمات مع بعضها البعض في المواد الصلبة والسائلة يجعلها متماسكة ومقاومة لتغيرات الحرارة فلا تتمدد بالحرارة ألا في نطاق ضيق. الغازات تتمدد وتنكمش تبعاً للتغير في الحرارة والضغط الواقع عليها.
- التوتر السطحي يجعل سائل فوق سطح مستو يتجمع في هيئة كريات أو يسقط في هيئة قطرات.
- أبعاد التوتر السطحي هي القوة\الطول، والوحدة القياسية لتعيين التوتر السطحي (γ) في النظام العالمي (SI) هي نيوتون\متر N/m.
- اللزوجة خاصية طبيعية تتعلق بقدرة السوائل على التدفق. ولزوجة سائل تمثل مقياس مقاومتة للحركة و إرتباط جزيئاته ببعضها وقوة إلتصاقها بالإناء.
- الوحدة القياسية العالمية (SI) لتعيين اللزوجة هي الباسكال ثانية (Pa.s) وتعادل كجم \متر.ث (Kg/m.s). ومن الوحدات الشائعة وحدة بويز (P) وتعادل داين.ثانية\سم2 (Dyn s/cm2) أو جم\سم .ث (g/cm.s).

تمارين الفصل

1-10 فيما يلي عيّن الجزيئات التي تكوِن رابطة هيدروجين.

(أ) الميثان CH_4

(ب) بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2

(ج) ثنائي ميثيل الإيثر CH_3OCH_3

2-10 فيما يلي بين الجزيئات التي تكون رابطة هيدروجين.

(أ) الكحول الميثيلي CH_3OH

(ب) فلوريد الهيدروجين HF

(ج) يوديد الهيدروجين HI

3-10 (أ) أذكر الخواص العامة للمواد الصلبة.

(ب) أذكر الخواص العامة للسوائل.

(ج) أذكر الخواص العامة للغازات.

(د) أذكر إثنين من الخواص المشتركة في المواد الصلبة والسائلة.

4-10 وضح نوع القوى بين الجزيئية في المركبات التالية:

أ- CH_4 ب- NH_3 ج- H_2Se

5-10 (أ) ما هي أهم القوى بين الجزيئية في كل من الماء وكبريتيد الهيدروجين؟ . وضح أهمية ذلك في كون نقطة غليان الماء أعلى بكثير من نقطة غليان كبريتيد الهيدروجين.

(ب) ما هو نوع الرابطة التي تنشأ عندما تتفاعل أيونات H^+ مع جزيئات الماء (H_2O)، ويتكون أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) ؟

6-10 المركبات التالية لها نفس الكتلة الجزيئية لكن المركب الأعلى درجة غليان يكون:

أ- $CH_3CH=O$ ب- CH_3OCH_3 ج- C_2H_5OH د- $CH_3CH_2CH_3$

7-10 وضح نوع القوى بين الجزيئية في المركبات التالية.

أ- CH_3OH ب- CO_2 ج- HBr د- O_2

8-10 نقطة غليان فلوريد الهيدروجين (HF) أعلى من نقطة غليان كلوريد الهيدروجين (HCl) علل.

9-10 ضع خط تحت المركبات التي تكوِّن روابط هيدروجين في المركبات التالية.

أ- CH_4 ب- NH_3 ج- Ar د- CH_3CH_2OH

هـ- C_3H_8 و- HBr ز- H_2O_2

10-10 رتب الجزيئات التالية حسب تزايد قوى التشتت.

$SiCl_4$, CCl_4, $GeCl_4$

11-10 كم كيلوجول من الحرارة تطرح عندما يتجمد 200.0 جرام من الماء عند درجة حرارة 0°C ؟

(الحرارة المولية لإنصهار الماء = 6.01 كيلوجول\مول)

12-10 رتب المركبات التالية ترتيباً تصاعدياً حسب قوة التوتر السطحي عند درجة معينة من الحرارة مع تفسير إجابتك.

(أ) $CH_3CH_2CH_2OH$ (ب) $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ (ج) $HOCH_2CH_2OH$

13-10 رتب المركبات التالية ترتيباً تصاعدياً حسب قوة التوتر السطحي عند درجة معينة من الحرارة مع تفسير إجابتك.

(أ) CH_3OH (ب) $CH_3\ CH_3$ (ج) $H_2C=O$

14-10 في ما يلي ماهي القوى المتعلقة بقوى فانديرفال (القوى بين الجزيئية)؟

(أ) القوى التي تمنع الزيت من التبخر عند درجة حرارة الغرفة.

(ب) القوى التي تجعل الحديد يصدأ.

(ج) القوى التي تمنع جزيئات الأكسجين (O_2) من التفكك لذرات (O).

15-10 في ما يلي ماهي القوى المتعلقة بقوى فادير- فال (القوى بين الجزيئية)؟

(أ) القوى التي تؤدي لتكوين الماء عند إشعال الهيدروجين.

(ب) القوى المؤثرة في انخفاض نقطة غليان الميثان.

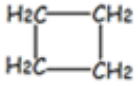
(ج) القوى المؤثرة في إرتفاع نقطة غليان الإثانول.

16-10 ما هي القوى التي تقاوم التبخر في المواد التالية؟

(أ) البروم (Br_2) (ب) ميثيل أمين (CH_3NH_2) (ج) الكلوروفورم ($CHCl_3$)

17-10 وضح هل يكون التوتر السطحي أقوى في الماء النقي أم في الماء المالح ولماذا؟

18-10 في الأزواج التالية ما هي المادة الأدنى نقطة غليان ، مع توضيح السبب.

(أ) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ أم 

(ب) NaBr أم PBr_3 ؟

(ج) H_2O أم HBr ؟

10-19 ما هي طبيعة القوى بين الجزيئية في الميثانول؟

10-20 لماذا تكون دفقات صغيرة من الماء والزئبق قطرات كروية على سطح من الشمع، بينما تنتشر بقعة من الزيت؟

10-21 الجزيئ القطبي في ما يلي هو:

(أ) ثلاثي فلوريد البورون (ب)الميثان (ج) ثاني أكسيد الكربون (د) ثاني أكسيد الكبريت

10-22 رتب المركبات في السؤال 10-12 ترتيباً تصاعدياً حسب درجة اللزوجة عند درجة معينة من الحرارة مع تفسير إجابتك.

10-23 ما هي الوحدة القياسية العالمية(SI) لتعيين للزوجة ؟

10-24 لماذا تكون حرارة التسامي (ΔH_{subl}) في مادة أكبر من حرارة التبخر (ΔH_{vap}) ؟

10-25 ما هي الوحدة القياسية العالمية (SI) لتعيين التوتر السطحي (γ)؟

10-26 كيف تُحدِد قوى الإلتصاق والتماسك السطح المقعر في حالة الماء و السطح المحدب في حالة زئبق؟

10-27 ما هي القوى التي تقاوم التبخر في المواد التالية؟

(أ) الهكسان (ب) الماء (ج) رابع كلوريد السليكون

الفصل 11

خواص المخاليط:
المحاليل والمخاليط الغروية

11-1 طبيعة المحاليل

11-2 الذائبية والقوى البين جزيئية

11-3 تأثير الضغط على الذائبية : قانون هنري

11-4 تصنيف المخاليط

11-5 تركيز المحاليل

11-6 الخواص الطبَعية للمحاليل



توجد جميع مكونات المادة المُشاهدة من غازات ومواد سائلة أو صلبة عادة في هيئة مخاليط. المخلوط عبارة عن مزيج فيزيائي من مركبين أو أكثر لا يوجد بينها إرتباط كيميائي، ومن أهم خصائص المخاليط التي تميزها عن المركبات أن نسب مكوناتها غير ثابتة، وأنها تحتفظ بخصائصها الذاتية، كما يمكن فصلها بطرق فيزيائية بسيطة.

قد تحتوي المخاليط الطبيعية مثل التربة ومياه البحر على أكثر من 50 مركباً بينما قد يصل العدد في مخاليط الخلايا الحيوانية والنباتية إلى آلاف المركبات.

1-11 طبيعة المحاليل

تُصنّف المحاليل حسب حالتها الطبيعية، فتكون هناك محاليل غازية، أو صلبة أو سائلة (القائمة 1-11). والأخيرة هي الأكبر أهمية والأكثر شيوعاً. وبصورة عامة الحالة الطبيعية للمذيب هي التي تحدد الحالة الطبيعية للمحلول.

المحلول عبارة عن خليط من مادتين أو أكثر تكوّن في مجملها مذاب ومذيب. المذيب الأهم والأكثر شيوعاً هو الماء لأنه يذيب معظم المواد، لكن توجد مذيبات أخرى صلبة وسائلة و غازية. هكذا يمكن أن يوجد محلول سائل – سائل، أو صلب – سائل، ومحلول صلب – صلب و آخر غاز – غاز.

هذا ومن المتعارف عليه أن يذكر إسم المذاب أولاً يليه إسم المذيب. كما يطلق إسم المذيب عادة على المكوِّن الأكثر وفرة في المحلول.

تختلط الغازات مع بعضها بجميع النسب وبلا حدود. الهواء الجوي عبارة عن محلول مُكوّن من أكثر من 17 غازاً بنسب متباينة.

قائمة 1-11 | تصنيف المحاليل حسب الحالة الطبيعية

حالة المحلول	حالة المذيب	حالة المذاب	مثال
غاز	غاز	غاز	الهواء الجوي
سائل	سائل	غاز	الأكسجين في الماء
سائل	سائل	سائل	الكحول في الماء
سائل	سائل	صلب	مياه البحر
صلب	صلب	غاز	الهيدروجين في البالاديوم
صلب	صلب	سائل	الزئبق في الفضة
صلب	صلب	صلب	الفضة في الذهب

2-11 الذائبية والقوى بين الجزيئية

القاعدة العامة في الإذابة هي ' المِثل يُذيب المِثل'. فالمواد القطبية تذوب في المذيبات القطبية بينما تميل المواد غير القطبية للذوبان في المذيبات غير القطبية.

أيضاً كلما تشابهت القوى بين الجزيئية في المذاب والمذيب تصبح إحتمالات الإذابة أكبر. على سبيل المثال الجلوكوز الذي ترتبط جزيئاته بروابط الهيدروجين

يذوب في الماء بينما لا يذوب في الهكسان الحلقي، حيث توجد فقط قوى التشتت (الفصل 10).

ذائبية مذاب هي أقصى كمية من المادة يمكن إذابتها في كمية محدودة من مذيب في درجة حرارة معينة. (في الفصل 18 سوف تدرس ذائبية الأملاح بصورة كميّة).

الذائبية المولية تساوي أكبر عدد من مولات مذاب في 1.0 دسم3 من محلول مشبع، وتُعين بوحدة مول\دسم3.

القوى بين الجزيئية في المحاليل

القوى بين الجزيئية في المواد النقية التي درستها في الفصل العاشر توجد أيضاً بين أيونات المذاب و أيونات المذيب. القوى القطبية - الأيونية تمثل العامل الرئيس في ذوبانية المركبات الأيونية في الماء.

المركبات العضوية التي تحتوي على ذرات أكسجين أو نيتروجين، مثل الكحولات والأمينات، تذوب في الماء بسبب تداخل هذه الذرات (الصغيرة) مع ذرة الأكسجين في جزيئ الماء، وتكوين روابط الهيدروجين (الفصل 10).

توجد علاقة عكسية بين الكتلة المولية والذائبية، فكلما ارتفعت الكتلة المولية كلما إنخفضت قيمة الذائبية.

من ناحية أخرى، الأملاح عديمة الذوبان في المذيبات غير القطبية مثل الهكسان. ذلك لأن قوى الترابط الضعيفة بين أيونات المذاب وجزيئات المذيب (غير القطبية) لا تُستبدل بقوى التجاذب القوية بين أيونات المذاب. أيضاً المواد غير القطبية لا تذوب في الماء؛ الزيت لا يذوب في الماء لأن قوى الترابط الضعيفة بين جزيئ قطبي (في الماء) وجزيء غير قطبي (في الزيت) لا تُستبدل بروابط الهيدروجين (الأقوى) الموجودة بين جزيئات الماء. من ناحية أخرى الزيت يذوب في الهكسان لأن قوى التشتت في أحدهما يمكن أن تُستبدل بقوى التشتت في الآخر.

حرارة الذوبان (ΔH_{soln})

الذوبان عملية طبيعية تكون عادة مصحوبة باكتساب أو إطلاق حرارة. على سبيل المثال إذابة بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الأمونيوم في الماء تؤدي إلى خفض درجة حرارة المحلول، في دلالة على أن التغير ماص للحرارة بينما إذابة ملح مثل كبريتات المغنيزيوم أو كلوريد الكالسيوم ترفع درجة الحرارة حيث أن التغير طارد للحرارة.

تُمثل حرارة الذوبان أو المحتوى الحراري للذوبان (ΔH_{soln}) أحد العوامل الرئيسة التي تحدد قابلية المركبات الأيونية والقطبية للذوبان.

تُحدِث إذابة مادة صلبة في سائل تغيراً في الحالة الطبيعية يشابه ما يحدث أثناء عملية الانصهار، و تكتمل الطاقة المرافقة للذوبان خلال ثلاث مراحل:

المرحلة 1. تفكك الروابط بين دقائق المذاب (تفكك الشبكة البلورية في الأملاح) في تغير ماص للحرارة. $\Delta H_1 > 0$

المرحلة 2. إنفصال دقائق المذيب عن بعضها البعض (تفكك روابط الهيدروجين) كذلك في تغير ماص للحرارة $\Delta H_2 > 0$

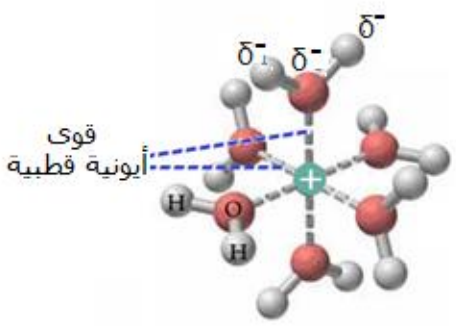
المرحلة 3. نشوء روابط جديدة بين جزيئات المذاب والمذيب (تميّه) في عملية طاردة للحرارة. $\Delta H_3 < 0$

حرارة الذوبان (ΔH_{soln}) هي التغير في المحتوى الحراري عند تكوين محلول من مذيب ومذاب، وتساوي محصلة قيم ΔH في المراحل الثلاث:

$$\Delta H_{soln} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

بصورة عامة، متى ما كان المحتوى الحراري للتميه (ΔH_3) أكبر من مجموع المحتوى الحراري في عمليتي الفصل في المرحلتين 1 و 2 ؛ أي متى ما كانت قيمة ΔH_3 (عددياً) أكبر من قيمة ($\Delta H_1 + \Delta H_2$)، تصبح حرارة الذوبان (ΔH_{soln}) قيمة سالبة ويكون التغير طارد للحرارة ويُتوقع أن تكتمل عملية ذوبان المذاب في المذيب.

تذوب المركبات البلورية الصلبة مثل فلوريد الليثيوم (LiF) في الماء بعد أن تتحرر الأيونات من سطح البلورة بسبب تجاذبها مع الشحن المضادة في قطبي الماء (شكل 11-1).



شكل 11-1 أغلفة الإماهة
الأيونات في سطح مركب بلوري تجذب الطرف ذو الشحنة المضادة في قطبي الماء ويبدأ البناء البلوري في الإنهيار. الأيونات التي تتحرر تحاط بأعداد إضافية من جزيئات الماء وتتكون ' أغلفة الإماهة' التي تدخل في عمق المحلول.

لكن تميّه الأيونات لا يحسم عملية الإذابة. طاقة الشبكة البلورية (الطاقة التي تربط الأيونات مع بعضها البعض داخل البناء البلوري) يمكن أن تمنع تفكك الشبكة البلورية و تعيق عملية الإذابة. طاقة الشبكة البلورية تتناسب طردياً مع قوة الشُحن في الأيونات. هكذا يلاحظ أن مركبات أيونات العناصر القلوية (مثل Na^+ و K^+) وأيون الأمونيوم (NH_4^+) تكون عادة قابلة للذوبان، بينما مركبات ذات طاقة أعلى مثل مركبات أيون الفوسفات (PO_4^{3-}) تكون غير ذائبة.

تتناسب طاقة الشبكة البلورية عكسياً مع المسافة بين مركزي الأيون الموجب والأيون السالب المجاور في جزيئ (مجموع أنصاف أقطار الأيونات). يتبين ذلك في ذوبانية هيدروكسيد الباريوم ($Ba(OH)_2$) خلافاً لهيدروكسيد المغنيزيوم ($Mg(OH)_2$) غير الذائب.

الذوبانية والتغير في الإنتروبيا (ΔS)

تتعلق الإنتروبيا (S) بالقابلية الطبيعية للنظام لتوزيع ونشر وتبديد طاقته من خلال أكبر عدد من الطرق الممكنة، وتمثل عامل مهم يتحكم في الذوبانية و في عدد من الخصائص الطبيعية الأخرى ، هكذا ترتفع قيمة الإنتروبيا عند إسالة مادة صلبة، أو بعد إذابة مادة صلبة وتكوين محلول.

الإنتروبيا (Entropy) تتعلق بعدد الطرق التي يبدد بها النظام طاقته. وتمثل عامل مهم يتحكم في الإذابة و في عدد من الخصائص الطبيعية الأخرى.

تتضح أهمية عامل للإنتروبيا بصورة عامة في ذوبانية المركبات غير القطبية حيث تكون الظروف ملائمة لعملية الإذابة متى ما كانت قيمة (S) كبيرة؛ أي متى ما انتقل النظام إلى حالة أكثر انتشارية (أكثر فوضى) على المستوى الجزيئي حيث يحدث تغير تلقائي لإتاحة مزيد من الحرية لحركة الجزيئات أو الذرات.

تذوب نترات الأمونيوم في الماء في عملية ماصة للحرارة. الملح يذوب في الماء رغم قيمة حرارة الذوبان السالبة (قائمة 11-2)، والسبب يعزى للزيادة الكبيرة في قيمة الإنتروبيا الناتجة عن تفكك الشبكة البلورية في الملح و الإنتشار الواسع للأيونات في المحلول.



شكل 11-2 الإنتروبيا والإنتشارية
إرتفاع الإنتروبيا حسب الزيادة في إنتشارية جزيئات المادة.

قائمة 11-2 | حرارة الذوبان (ΔH_{soln}) لبعض المركبات في الماء

المادة	حرارة الذوبان (كيلوجول\مول)
نترات الأمونيوم	+25.69
الأمونيا	-30.50
هيدروكسيد البوتاسيوم	-57.61
كلوريد الصوديوم	+3.87
هيدروكسيد الصوديوم	10.5



شكل 11-3
الكمادة وسيلة للتبريد (أو التسخين) السريع. كمادات التسخين عادة تحتوي على كلوريد الكالسيوم اللامائي ($CaCl_2$)، بينما تستخدم نترات الأمونيوم ($NH_4(NO_3)$) في الكمادات الباردة.
يمكن تفجير كيس الماء في الكمادة لإذابة المادة وإحداث تغير طارد (أو ماص) للحرارة.

تأثير درجة الحرارة في الذائبية

تجد في القائمة (3-11) ذائبية بعض الأملاح الشائعة في الماء. معظم الأملاح تتصرف مثل نترات الفضة وثنائي كرومات البوتاسيوم حيث يرتفع معدل الذائبية مع رفع درجة الحرارة. من ناحية أخرى تلاحظ حالات نادرة نسبياً مثل حالة كلوريد الصوديوم حيث لا يظهر أثر واضح للحرارة على ذائبية الملح في الماء، وحالة كبريتات الثيريوم حيث تنخفض الذائبية مع إرتفاع درجة الحرارة.

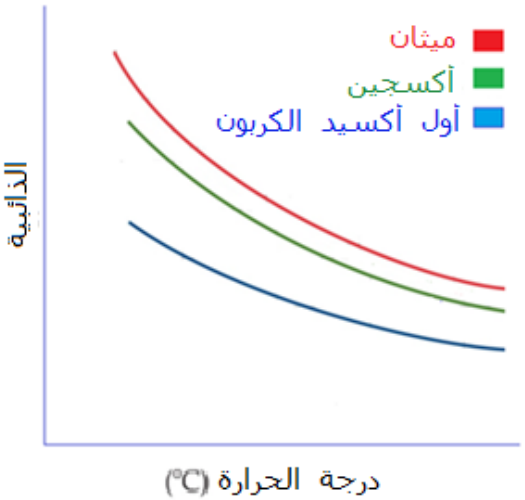
قائمة 3-11 | العلاقة بين الذائبية ودرجة الحرارة

المادة	الصيغة	الذائبية (جم\100جم ماء)			
		0°C	20°C	60°C	100°C
كبريتات الألومنيوم	$Al_2(SO_4)_3$	31.2	36.4	59.2	89.0
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$	0.189	0.173	0.121	0.076
نترات الفضة	$AgNO_3$	122	216	440	733
كلوريد الصوديوم	$NaCl$	35.6	35.9	36.4	39
ثنائي كرومات البوتاسيوم	$K_2Cr_2O_4$	4.7	12.3	45	xxxx
كبريتات الثيريوم (II)	$CeSO_4$	21.4	9.9	3.9	xxxx

ترتفع الذائبية بزيادة الحرارة، بإستثناء عدد محدود من الأملاح.

من ناحية أخرى إذابة الغازات في الماء عملية طاردة للحرارة لأن جزيئاتها أصلاً متباعدة فتصبح العملية المهيمنة هي عملية الإماهة (الطاردة للحرارة). إذن فإن زيادة الحرارة تزيح الإتزان إلى اليمين حيث يطرد الغاز من المحلول في عملية ماصة للحرارة. و تكون النتيجة انخفاض ذائبية الغازات في الماء مع إرتفاع درجة الحرارة (شكل 11-4).

تعبأ المشروبات الغازية تحت ضغط عالى لتحتوي على أكبر قدر من غاز ثاني أكسيد الكربون.



شكل 11-4
الانخفاض الحاد في ذائبية الغازات مع رفع درجة الحرارة

المحلول المشبع

تنفصل الأيونات عن الشبكة البلورية وتنتشر بين جزيئات المذيب عند إذابة مادة أيونية صلبة في مذيب قطبي. بعض الأيونات المتصادمة تترسب بينما تستمر عملية إذابة الأيونات الصلبة وانتشارها في المحلول. يستمر هذا الحال حتى يصل النظام 'حالة التشبع' وهي حالة إتزان حركي يكون فيها:

معدل إذابة الأيونات الصلبة = معدل ترسيب الأيونات من المحلول

$$NaCl_{(S)} \rightleftharpoons Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

المحلول المشبع هو المحلول الذي يحتوي فيه المذيب على الحد الأقصى من دقائق المذاب في درجة حرارة معينة، مع وجود نسبة غير ذائبة من المذاب.



شكل 11-5
تتبلور خلات الصوديوم الفائضة وتخرج من محلول فوق المشبع بإضافة بلورة من الملح.

المحلول فوق المشبع

إذا احتوى محلول على قدر أكبر من المذاب مقارنة بمحلول مشبع عند نفس درجة الحرارة يسمى محلول فوق المشبع.
لتحضير محلول فوق مشبع يمكن تحضير محلول مشبع عند درجة حرارة عالية ثم تركه ليبرد بالتدريج.

المحلول فوق المشبع غير مستقر حيث لا توجد حالة إتزان بين المحلول والمادة الصلبة، ويمكن حث التبلر مباشرة بإضافة بلورة من مادة المذاب (شكل 11-5) أو بخدش حافة الكأس بقضيب زجاجي.

11-3 تأثير الضغط على الذائبية : "قانون هنري"

بصورة عامة لا يوجد تأثير للضغط على ذائبية المواد السائلة أو الصلبة في المذيبات السائلة (حيث أنها مقاومة للإنضغاط). من ناحية أخرى ترتفع ذائبية الغازات مع إرتفاع الضغط حيث تمثل طبيعة الغاز وطبيعة المذيب أهم العوامل في تحديد ذائبية غاز معين. الغازات التي تتفاعل مع المذيب مثل غاز كلوريد الهيدروجين (HCl) وغاز الأمونيا (NH_3) تتميز بذائبية عالية في الماء. من ناحية أخرى تنخفض ذائبية غازات مثل النيتروجين والأكسجين في الماء حيث أنها مواد غير قطبية وغير قابلة للتفاعل مع الماء.
يُعبر قانون هنري عن العلاقة الكمية بين ضغط الغاز وذائبيته، و ينص على أنه : في درجة حرارة ثابتة، تتناسب ذائبية غاز (S_g) تناسباً طردياً مع الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول.

$$S_g = K_H \times P_g \qquad 11\text{-}2$$

حيث K_H ثابت قانون هنري، S_g الذائبية بوحدة مول \دسم3 و P_g الضغط بوحدة ض. ج. الثابت (K_H) يُميز بوحدة مول\دسم3. ض. ج. وتعتمد قيمته على طبيعة الغاز والمذيب.

مثال 11-1

في تجربة لتعيين ذائبية غاز الأكسجين في الماء كان الضغط الجزئي للغاز داخل وعاء يساوي 6 ض.ج. عند درجة حرارة $25^{\circ}C$.

إذا كان ثابت قانون هنري K_H لغاز O_2 في الماء يساوي 1.3×10^{-3} مول \دسم3.ض.ج. عند $25^{\circ}C$. احسب ذائبية غاز الأكسجين (S_{O_2})

الإجابة

يمكن الحصول على قيمة الذائبية بتعويض قيم الضغط و الثابت K_H مباشرة

$$S_{O2} = K_H \times P_{O2} = (1.3 \times 10^{-3}\ \text{مول\دسم}^3\ \text{ض.ج.})(6\ \text{ض.ج.})$$

$$= 0.0078\ \text{مول\دسم}^3$$

ذائبية غاز الأكسجين في الماء = 0.0078 مول\دسم3

4-11 تصنيف المخاليط

تُصنف المخاليط حسب حجم دقائق المذاب، وعلى هذا الأساس يمكن تقسيمها إلى ثلاث مجموعات.

1. مخلوط متجانس

يعرف بالمحلول الحقيقي وهو عبارة عن مزيج متجانس من مادتين (أو أكثر) غير متحدتين كيميائياً تمثلان مذيب ومذاب حيث:

- لا يمكن تمييز دقائق المذاب حيث لا تتجاوز أبعادها 1 نانوميتر (10 أنجستروم)، وحيث يكون إنتشار المذاب في المذيب على المستوى الجزيئي أو الأيوني.
- يمكن إذابة مكونات المحلول بالكامل حتى تصل إلى نقطة التشبع وهي أحد الخواص المميزة للمحلول بمكوناته من مذاب ومذيب
- للمذيب تأثير مباشر على خواص المحلول من أهمها 'الخواص التجميعية' والتي يأتي تفصيلها لاحقاً في هذا الفصل
- يمكن فصل مكونات المحلول بطرق كيميائية أو فيزيائية .

2. مخلوط غير متجانس

المخلوط غير المتجانس (مثل خليط من الرمل والماء) يطلق عليه ' مزيج مُعلّق' . في هذه الحالة يمكن مشاهدة دقائق المذاب المعلقة والمترسبة (والتى لا تتجاوز أبعادها 10,000 أنجستروم) بالعين المجردة.
تظل الدقائق عالقة في المزيج غير المتجانس حتى تترسب بفعل الجاذبية الأرضية (إذا لم يتواصل تحريك المخلوط)، وتتسارع عملية الترسيب كلما كان حجم الجزيئات أكبر.
يمكن فصل دقائق المحلول المعلق بعملية ترشيح عادية أو بواسطة الطرد المركزي.

3. مخلوط غروي

هذه حالة وسط بين المخلوط المتجانس و غير المتجانس. دقائق المذاب تذوب في المذيب لكن يظل أثرها ظاهراً في هيئة محلول قاتم. الدقائق لا يمكن مشاهدتها إلا بمجهر خاص حيث تتراوح أبعادها من 10 إلى حدود 10,000 أنجستروم.

تتكون المخاليط الغروية من مادة الإنتشار (تقابل المذاب في المحلول الحقيقي) ووسط الإنتشار (يقابل المذيب) وتتشكل من مجموعات تشمل كل حالات المادة (الصلبة والسائلة و الغازية) عدا حالة 'غاز- غاز' (قائمة4-11)

المخلوط الغروي يمر خلال ورقة الترشيح ولا يترسب بالطرد المركزي ولا تترسب الدقائق مع مرور الوقت، بل تظل عالقة غير متأثرة بالجاذبية وهي في حركة دائمة يُطلق عليها 'الحركة البراونية'، نسبة إلى مكتشفها روبرت براون.

جسيمات المذاب لا تترسب في المخلوط الغروي، وذلك بسبب وجود مجموعات مشحونة على سطحها تقوم بجذب المناطق الموجبة أو السالبة في دقائق المذيب وتتكون طبقات كهرباء سكونية حول الجسيمات. جميع الدقائق في المحلول تكتسب نفس الشحنة (شحنة سالبة أو موجبة) مما يؤدي إلى تنافر الطبقات مع بعضها البعض.

يمكن إزالة الحاجز الكهرستاتيكي الذي يمنع تجمع الدقائق و إنهاء الخاصية الغروية في المخلوط في الحالات التالية:

1. رفع درجة الحرارة

   يؤدي إلى إتلاف المخلوط الغروي حيث تكتسب الجسيمات المتصادمة طاقة حركية كافية للتغلب على القوى الكهروسكونية و تنفصل دقائق المخلوط.

2. تفعيل مجال كهربائي

   تتجه الدقائق نحو الإلكترود ذو الشحنة المخالفة. تتعادل الشحن و تنفصل مادة الإنتشار من المحلول.

3. إضافة محلول غروي

   في وجود محلول غروي بشحنة مضادة تنجذب الدقائق المنتشرة إلى بعضها و يتخثر المخلوط.

4. إضافة مادة متأينة (إلكتروليتية)

   تدخل أيونات المادة المتأينة وتعادل الكهرباء السكونية في طبقات مادة الإنتشار. تتجمع المادة ومن ثم تترسب من المخلوط. الأيونات في مياه البحر تؤدي إلى ترسيب الطمي الغروي المنتشر في المياه العذبة وتتكون دلتا الأنهار.

يمكن الكشف عن المخاليط الغروية لتميزها بالقدرة على بعثرة (تشتيت) الضوء في ظاهرة تسمى 'ظاهرة تندال' نسبة للفيزيائي جون تندال. هذه الظاهرة لا تلاحظ في حالة مرور حزمة الضوء خلال محلول حقيقي، حيث لا تعكس دقائق المحلول (الصغيرة جداً) أشعة الضوء (شكل 11-6).



شكل 11-6 ظاهرة تندال

تشتيت حزمة الضوء خلال المحلول الغروي (يمين) دون تأثير في المحلول الحقيقي (يسار).

قائمة 11-4 | تصنيف الغرويات

وسط الإنتشار	مادة الإنتشار	أمثلة
صلب	صلب	أحجار كريمة (لؤلؤ، أوبال)
صلب	سائل	الجبن، الزبد
سائل	صلب	النشا في الماء، الطمي، الصمغ
صلب	غاز	الحمم البركانية (حجر الخفاف)
سائل	سائل	الزيت في الماء
سائل	غاز	المشروبات الغازية، رغوة الصابون
غاز	صلب	الدخان، الغبار
غاز	سائل	السحب، الضباب، الرذاذ



اللؤلؤ مادة غروية صلبة تتكون في غالبها من كربونات الكالسيوم وتتشكل داخل أصداف بعض الرخويات.

5-11 تركيز المحاليل

تركيز المحاليل مقياس يعبر عن كمية المادة المذابة في كمية محددة من المذيب أو المحلول.

تشمل الطرق الكمية للتعبير عن تركيز محلول: النسبة المئوية، الكسر الجزيئي، النسبة المئوية الجزيئية، المولارية، المولالية، العيارية والتركيز بوحدة كتلة –حجم.

1- النسبة المئوية

التركيز بالنسبة المئوية تعبير عن نسبة دقائق المذاب لدقائق المذيب في المحلول

(أ) النسبة المئوية الحجمية (حجم/حجم v/v)

تعبر عن العلاقة بين حجم المذاب وحجم المحلول. مثلاً محلول كحول وماء تركيزه 10% حجماً يعني 10 وحدات حجم من الكحول في كل 100 وحدة حجم من المحلول.

$$\%10\ (\text{حجم/حجم}) = 100 \times \frac{10\ \text{مل كحول}}{(10\ \text{مل كحول} + 90\ \text{مل ماء})}$$

(ب) النسبة المئوية الوزنية (كتلة/كتلة w/w)

تعبر عن العلاقة بين كتلة المذاب و كتلة المحلول. مثلاً محلول كلوريد الصوديوم في الماء بنسبة 25% وزناً تعني 25 وحدة وزنية من الملح في 75 وحدة وزنية من الماء .

$$\text{النسبة المئوية الوزنية} = \frac{25\cancel{g}}{(25 + 25)\cancel{g}} = \%25\ (\text{كتلة\حجم})$$

(ج) النسبة المئوية الوزنية الحجمية (كتلة/حجم w/v)

تعبير عن عدد الوحدات الوزنية من مذاب في 100 وحدة حجمية من المحلول. مثلاً كتلة مذاب بالجرام في 100 مل من المحلول، أو كتلة مذاب بالكيلوجرام في 100 لتر من المحلول.

هكذا يكون تركيز محلول مكون من 15.0 جرام جلوكوز في 100.0 سم3 من محلول مائي يساوي 15.0% (كتلة\حجم).

$$\text{تركيز المحلول} = \frac{15.0\text{جم جلوكوز}}{100.0\text{مل محلول}} \times 100 = 15.0\%\ \text{كتلة\حجم}$$

تمرين 11-1

كم جرام من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في 900.0 مل من محلول تركيزه 5.0 % كتلة\حجم.

2- الكسر المولي (الكسر الجزيئي)

الكسر المولي (X) يساوي نسبة عدد مولات مكوِّن إلى عدد المولات الكلية في المحلول.

حساب الكسر المولي للماء والكحول في محلول يحتوى على 2.0 مول من الكحول الإيثيلي و 6.0 مول من الماء

$$\text{الكسر المولي للكحول} = X_A = \frac{2.0}{2.0 + 6.0} = 0.25$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = X_B = \frac{6.0}{2,0 + 6.0} = 0.75$$

تمرين 11-2

احسب الكسر المولي للماء في محلول مكون من إذابة 5.8 جم من بروميد الكالسيوم ($CaBr_2$) في 56.0 سم3 من الماء (إفترض كثافة الماء = 1.0 جم\سم3)

3- النسبة المئوية المولية

تعبر النسبة المئوية المولية عن العلاقة الحسابية المئوية لعدد مولات مكونات المحلول، وتساوي حاصل ضرب الكسر المولي × 100. مثلاً في المثال السابق تكون النسبة المئوية المولية للكحول والماء 25% و 75% على التوالي.

4- المولارية

المولارية (أو التركيز الجزيئي الحجمي) رمزها (M)، و هي الوسيلة الشائعة للتعبير عن تركيز المحاليل وتساوي تركيز المادة المذابة بوحدة مول في واحد دسم^3 من المحلول.

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول (دسم3)}} = \frac{\text{عدد مليمولات المذاب}}{\text{حجم المحلول (سم3)}}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مليمولات المذاب} \times 1000}{\text{حجم المحلول دسم}^3}$$

تمرين 11-3

1. احسب عدد مولات حمض الهيدروكلوريك (HCl) في 20.0 سم3 من محلول تركيزه 6.00 مولار ($6.00\ M\ HCl$)؟

5- المولالية

المولالية (أو التركيز الجزيئي الوزني) رمزها m وتساوي تركيز المذاب بوحدة مول في 1000.0 جم من المذيب.

$$\text{المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب (كجم)}}$$

- لأن الحجم يتأثر بدرجة الحرارة فإن المولارية تتغير مع تغير درجة الحرارة، بينما لا تتأثر المولالية لأن الكتلة (وكذلك عدد المولات) لا تتأثر بالحرارة.

6- العيارية

العيارية رمزها (N) و تساوي عدد الأوزان المكافئة من المذاب في دسم3 من المحلول:

$$\text{العيارية } (N) = \frac{\text{عدد الأوزان المكافئة من المذاب}}{\text{حجم المحلول (دسم}^3\text{)}}$$

- الوزن المكافئ لعنصر أو مركب يساوي الكتلة المولية مقسومة على التكافؤ.
- التكافؤ يساوي التغير الحادث في عدد التأكسد.

عدد التأكسد (أو حالة التأكسد) مقياس للشحنة في ذرة أو مجموعة، و دلالة على التغير في عدد الإلكترونات حالة حدوث تفاعل كيميائي.

(مزيد من التفاصيل في الفصل 13)

- الوزن المكافئ لعنصر = $\frac{\text{الكتلة المولية للعنصر}}{\text{تكافؤ العنصر}}$
- الوزن المكافئ لحمض = $\frac{\text{الكتلة المولية للحمض}}{\text{عدد ذرات } H \text{ القابلة للإستبدال}}$
- الوزن المكافئ لقاعدة = $\frac{\text{الكتلة المولية للقاعدة}}{\text{تكافؤ الفلز}}$
- الوزن المكافئ لعامل مؤكسد أو مختزل:

$$= \frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{التغير في عدد الأكسدة}}$$

حساب عيارية حمض بمعرفة التركيز المولاري

الوزن المكافئ للحمض = $\frac{\text{الكتلة المولية للحمض}}{\text{تكافؤ الحمض}}$

عدد الأوزان المكافئة للحمض = $\frac{\text{كتلة الحمض}}{\text{الوزن المكافئ للحمض}}$

عدد الأوزان المكافئة للحمض = $\frac{\text{كتلة الحمض}}{\frac{\text{الكتلة المولية للحمض}}{\text{تكافؤ الحمض}}}$ = $\frac{\text{كتلة الحمض} \times \text{تكافؤ الحمض}}{\text{الكتلة المولية للحمض}}$

عدد مولات الحمض = $\frac{\text{كتلة الحمض}}{\text{الكتلة المولية للحمض}}$

عدد الأوزان المكافئة = $\frac{\text{عدد المولات} \times \text{تكافؤ الحمض}}{1}$

∴ عيارية الحمض = المولارية × تكافؤ الحمض

7- القوة (التركيز كتلة – حجم)

يُعبر عن التركيز كتلة \ حجم بوحدة كتلة المذاب (جم) في وحدة حجم المحلول (دسم^3 أو سم^3):

1- جم\دسم^3 وتحسب بضرب التركيز المولاري × الكتلة المولية.

2- جم\ سم^3 وتحسب بضرب (التركيز المولاري\1000) × الكتلة المولية.

القوة = المولارية × الكتلة المولية

على سبيل المثال قوة محلول من حمض الإيثانويك ($HC_2H_3O_2$) ذي التركيزه 0.100 M تساوي:

0.100 ~~مول~~ \ دسم^3 × 60.0 جم \ ~~مول~~ = 6.00 جم\دسم^3

تحضير المحاليل القياسية

تُحضر المحاليل القياسية عادة للاستخدام في المعامل الكيميائية بوحدة مول\دسم^3

مثال : تحضير محلول قياسي من مركب صلب في الماء

- عيّن كتلة المادة الصلبة باستخدام ميزان حساس (∓ 0.1 ملجم)
الكتلة المطلوبة = التركيز (المولاري) المطلوب × حجم المحلول × الكتلة المولية للمادة المذابة.

- ضع الكتلة الموزونة في كأس صغير مع كمية قليلة من الماء المقطر.
- بعد إذابة المادة أنقل المحلول كميّاً وبحذر في دورق حجمي وأكمل الحجم بالماء المقطرحتى العلامة.
- أحكم الغطاء ورج الدورق وأكتب إسم الكاشف والتركيز.

الصيغة الحسابية للمحاليل هي:

$$C\,V = n$$

حيث:

C ≡ تركيز المحلول بوحدة مول\دسم^3

V ≡ حجم المحلول بوحدة دسم^3

n ≡ عدد مولات المذاب

تخفيف المحاليل

المحاليل التجارية عادة محاليل مركزة، يجري تخفيفها في معظم الأغراض المعملية.

في هذا الخصوص يجب توخي الحذر خاصة عند تخفيف سوائل أو محاليل مركزة تُطلق أبخرة سامة أو تُولد حرارة عند التخفيف. في حالة حمض مركز مثل حمض الكبريتيك يجب إضافة السائل – ببطء وبحذر – على الحافة الداخلية للكأس أو الدورق. في هذه الحالات يجب إضافة الحمض على الماء (وليس العكس) وذلك لتفادي الأخطار الناتجة عن توليد حرارة الذوبان.

يزداد الحجم بعد تخفيف محلول، لكن عدد المولات يظل ثابت (شكل 11-7).



مولات المذاب قبل التخفيف
=
مولات المذاب بعد التخفيف

شكل 11-7
تخفيف المحاليل

بتعبير رياضي:

$$M_1 \times V_1 = n$$

$$M_2 \times V_2 = n$$

ويكون:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث:

M_1 و M_2 ≡ مولارية المحلول قبل وبعد التخفيف على التوالي

V_1 و V_2 ≡ حجم المحلول قبل وبعد التخفيف على التوالي

n ≡ عدد مولات المذاب

6-11 الخواص الطبيعية للمحاليل

التوصيل الكهربائي

قد يؤثر وجود مذاب في الماء على التوصيل الكهربائي أو قد لا يؤثر. ذلك إعتماداً على كونه من المواد الموصلة للتيار الكهربائي 'إلكتروليتات' أو المواد غير الموصلة للتيار الكهربائي 'لاإلكتروليتات'.

- الإلكتروليتات هي المواد التي تنتج أيونات في المحلول.
- يمكن تقسيم المواد إلى: (أ) إلكتروليتات قوية،(ب) إلكتروليتات ضعيفة و (ج) لاإلكتروليتات.

إلكتروليتات قوية

هي المواد التي توجد فقط في هيئة أيونات في المحاليل وتمنحها التوصيل الكهربائي بكفاءة عالية . المركبات الأيونية (الحموض والقواعد القوية والأملاح) الكتروليتات قوية مثالية. كلوريد الصوديوم على سبيل المثال يتأين (يتفكك) بالكامل بمجرد إذابته في الماء.

$$NaCl_{(S)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

إلكتروليتات ضعيفة

تتفكك الإلكتروليتات الضعيفة جزئياً في المحلول وينتج عدد قليل نسبياً من الأيونات التي تمنح توصيل كهربائي محدود. من أمثلة الإلكتروليتات الضعيفة الحموض والقواعد الضعيفة والمركبات التساهمية القطبية مثل الأمونيا (NH_3) وفلوريد الهيدروجين (HF). هذه المواد تتفكك بصورة محدودة حيث تصل الجزيئات إلى حالة من الإتزان مع أيوناتها. على سبيل المثال حمض الإيثانويك ($HC_2H_3O_2$) يتفكك جزئياً ويصل الحمض لحالة من الإتزان مع أيوناته:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$$

لاإلكتروليتات

هي المواد التي لا تتفكك في المحلول ولا تنتج أيونات ولا تؤثر في التوصيل الكهربائي. المركبات التساهمية غير القطبية مثل الكحولات، والدهون والسكر تمثل أهم اللاإلكتروليتات. هذه المركبات يمكن أن تذوب في الماء لكنها لا تتأين بأي نسبة وتظل في المحلول في الهيئة الجزيئية.

$$C_{12}H_{22}O_{11(S)} \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{22}O_{11(aq)}$$

الخواص التجميعية للمحاليل

الخواص التجميعية خواص طبيعية تتأثر بعدد جسيمات المذاب ولا تتأثر بطبيعتها.

تتأثر بعض الخواص الطبيعية للماء بدرجة ما بوجود مادة مذابة، حيث يعتمد التأثير على كمية المذاب وليس على طبيعته. الخاصية التي تعتمد فقط على نسبة المذاب والمذيب يُطلق عليها خاصية تجميعية (أو خاصية جامعة).
تشمل الخواص التجميعية خفض ضغط البخار ورفع نقطة الغليان و خفض نقطة التجمد بالإضافة للضغط الأسموزي.



خفض ضغط البخار

يقاس الضغط بوحدة ضغط جوي (ض.ج.). 1.0 ض.ج. يعادل 760 مليمتر زئبق عند سطح البحر . والضغط في المعمل يقاس عادة بوحدة مليمتر زئبق (م.م.ز.) وهذه تعادل 1\760 ض.ج. وتُعرف أيضاً بوحدة تور. (الفصل 9).
يؤدي وجود مذاب غير متطائر في محلول إلى خفض ضغط البخار وذلك نتيجة لتداخل جزيئات المذيب مع دقائق المذاب. دقائق المذاب تُحاط بأيونات وجزيئات المذيب في سطح المحلول فيعاق تحريرها و إنطلاقها من المحلول. وهكذا يكون للمحلول ضغط بخار أقل مقارنة بالمذيب النقي. إذابة مادة مثل سكر جلوكوز في الماء بتركيز أعلى من 0.10 مول\ دسم3 يحدث انخفاض في ضغط بخار الماء بمقدار 0.008 م.م.ز ويزداد هذا الانخفاض مع زيادة تركيز السكر.

قانون راؤولت

يتاثر ضغط البخار بإذابة مادة غير متطائرة في المحلول. قانون راؤولت ينص على أن: ضغط بخار المذيب فوق المحلول ينخفض تبعاً للتغير في قيمة الكسر المولي للمذيب حسب المعادلة:

$$P_{sol} = P_1^o X_1$$

حيث:

P_{sol} ≡ ضغط بخار المذيب فوق المحلول (ضغط المحلول)

X_1 ≡ الكسر المولي للمذيب

P_1° ≡ ضغط بخار المذيب النقي

بما أن X_1 عبارة عن كسر، فذلك يعني أن ضغط بخار المحلول يكون دائما أدنى من ضغط بخار المذيب النقي . وكلما يتدنى الكسر المولى للمذيب ، أي كلما يزداد تركيز المادة المذابة ، كلما يتناقص ضغط بخار المحلول.

مثال 11-2

إذا كان ضغط بخار الماء النقي عند درجة حرارة $25^{\circ}\mathrm{C}$ يساوي 24.0 م.م.ز.
احسب ضغط بخار محلول يحتوي على 25% مول جلوكوز و 75% مول ماء.

الحل الكتلة المولية

الكسر المولي للماء = 75 \ 100 =0.75
بالتعويض في معادلة راؤولت يمكن حساب ضغط بخار المحلول (P_{sol}) :

ضغط بخار المحلول (P_{sol}) = الكسر المولي × ضغط بخار المذيب النقي

= 0.75 × 24.0 م.م.ز. = 18.0 م.م.ز

يمكنك حساب ضغط بخار المحلول عندما تكون نسبة الجلوكوز 50% أو 75%، أي عندما يكون الكسر المولي للمذيب 50% و 0.25، و ملاحظة توالى الانخفاض في ضغط البخارمع الزيادة في تركيز المذاب (خفض الكسر المولي للمذيب).

تمرين 11-4

احسب ضغط بخار محلول مكوّن من 10.0 جم من البرافين ($C_{20}H_{42}$) (مذاب غير متطاير) في 50.0 جم من البنزين.
(ضغط بخار البنزين النقي (P_1°) يساوي 300 م.م.ز.)

رفع نقطة الغليان

يكون طهي الطعام في ماء مالح بالضرورة أسرع من الطهي في ماء نقي. ذلك لأن الماء المالح يغلي عند درجة حرارة أعلى. وجود المذاب (الملح) يخفض ضغط البخار (حسب قانون راؤولت) فيتطلب النظام المزيد من الطاقة الحرارية ليصل ضغط البخار مستوى الضغط الجوي (نقطة الغليان). هكذا يكون التأثير المباشر لخفض ضغط البخار هو إرتفاع نقطة غليان السوائل. الإرتفاع يتناسب طردياً مع مولالية المحلول:

$$\Delta T_b \propto m$$

لا تتأثر المولالية (خلاف المولارية) بدرجة الحرارة حيث أن الكتلة لا تتأثر بدرجة الحرارة.

يمكن حساب الإرتفاع في نقطة الغليان بالصيغة التالية:

$$\Delta T_b = k_b m$$

ΔT_b ≡ الإرتفاع في نقطة الغليان (بوحدة سلزيوس)

K_b ≡ ثابت الإرتفاع المولالي في نقطة الغليان وهو ثابت خاص بالمذيب يميز بوحدة سلزيوس.كجم.مول$^{-1}$ ($^\circ C \ . kg \ . mol^{-1}$).

m ≡ التركيز المولالي

حساب نقطة غليان محلول مائي مكوّن من 468 جم سكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) في 350 سم3 من الماء

(ثابت الإرتفاع المولالي في نقطة غليان الماء (k_b) =0.512 (^oC.كلجم\مول)

عدد مولات المذاب $= \frac{\text{468 جم}}{\text{342 جم\ مول}} =$ 1.37 مول

كتلة المذيب $= \frac{350}{10^3}$ = 0.350 كجم

ثابت الإرتفاع المولالي في نقطة الغليان هو الإرتفاع في نقطة غليان مذيب عند إذابة 1 مول من مذاب في 1 كلجم من المذيب.

الإرتفاع في نقطة الغليان(ΔT_b) = ثابت الإرتفاع المولالي في نقطة الغليان (k_b) × المولالية (m)

$$\Delta T_b = k_b m$$

$$\Delta T_b = 0.512(^\circ C.kg)/mol \times \frac{1.37\ mol}{0.350\ Kg} = 2.00^\circ C$$

نقطة غليان المحلول = $100.0^\circ C + 2.0^\circ C = 102.0^\circ C$

خفض نقطة التجمد

تنخفض نقطة تجمد مذيب بعد إذابة مادة غير متطائرة، ويتناسب الانخفاض تناسباً طردياً مع مولالية المحلول:

$$\Delta T_f \ \alpha \ m$$

$$\Delta T_f = k_f m$$

ثابت الانخفاض المولالي في نقطة التجمد يساوي الانخفاض في نقطة تجمد مذيب عند إذابة 1 مول من مذاب في 1 كلغم من المذيب.

ΔT_f ≡ الانخفاض في نقطة تجمد المذيب

k_f ≡ ثابت الانخفاض المولالي في نقطة التجمد

m ≡ مولالية المحلول

حساب نقطة تجمد محلول يحتوي على 6.50 جم من جليكول الإيثلين($C_2H_6O_2$)

يمكن حساب نقطة تجمد محلول يحتوي على 6.50 جم من جليكول الإيثلين($C_2H_6O_2$) (المستخدم كمانع للتجمد في السيارات) في 200.0 جم من الماء.

(ثابت الانخفاض المولالي للماء $k_f(H_2O)$) = 1.86 °C/m

عدد مولات $C_2H_6O_2$ = 6.50 \ 62.1 = 0.105مول

كتلة المذيب بوحدة كجم = 200.0 \ 1000 = 0.20 كجم

مولالية المحلول = 0.105 مول \ 0.2 كجم= 0.525 مول\كجم

الانخفاض في نقطة التجمد (ΔT_f) = 0.525 $\cancel{m}$ × 1.86 °C/$\cancel{m}$ = 0.976°C

نقطة تجمد المحلول = -0.976^oC

تقدير الكتلة المولية باستخدام الانخفاض في نقطة التجمد

يتناسب الانخفاض في نقطة التجمد (ΔT_f) طردياً مع المولالية (m)

$$\Delta T_f = k_f\, m$$

$$m = \frac{w \times 1000}{MW}$$

حيث:

m ≡ التركيز المولالي (مول \ كجم)

w ≡ كتلة المذاب بوحدة جم

M ≡ الكتلة المولية

W ≡ كتلة المذيب بوحدة جم

بتعويض قيمة m في الصيغة $\Delta T_f = k_f\, m$:

$$\Delta T_f = \frac{k_f \times w}{M \times W}$$

ومن ثم يمكن الوصول للصيغة:

$$M = \frac{k_f \times w \times 1000}{\Delta T_f \times W}$$

مثال 11-3

محلول مكوَّن من 5.65 جم من مادة غير متطائرة في 110.0جم بنزين يتجمد عند درجة حرارة 4.39℃. إذا كان البنزين النقي يتجمد عند 5.45℃، احسب الكتلة المولية للمادة.
(ثابت الانخفاض (k_f) في نقطة تجمد البنزين يساوي 5.07 درجة.كلجم\مول)

الإجابة

الانخفاض في نقطة التجمد = ΔT_f

ΔT_f = 5.45 – 4.39 = 1.06℃

الكتلة المولية للمادة = $\frac{5.07 \times 5.65 \times 1000}{1.06 \times 110}$ = 246 جم \ مول

قائمة 11-5 | ثابت الإرتفاع المولالي في نقطة الغليان (K_b) و ثابت الانخفاض في نقطة التجمد (K_f) لبعض السوائل

المذيب	نقطة الغليان (°C)	K_b (°C/m)	نقطة التجمد (°C)	K_f (°C/m)
الماء	100.0	0.512	0.0	1.86
حمض الإيثانويك	118.0	3.07	16.7	3.90
البنزين	80.1	.532	5.5	5.12
الفينول	182	3.56	40	7.30
رابع كلوريد الكربون	76.8	5.02	-22.3	29.8
الكلوروفورم	61.2	3.6	-63.5	4.68

الإنتشار الأسموزي

ينساب مذيب (ينتشر) من محلول مخفف إلى محلول أعلى تركيزاً خلال غشاء شبه منفذ في عملية الإنتشار الأسموزي. الغشاء شبه المنفذ يسمح بمرور جزيئات المذيب ولا يسمح بمرور جزيئات المذاب. الأغشية شبه المنفذة من أهم المكونات في الأجسام الحية، ومن أمثلتها أغشية الخلايا في جسم الإنسان والغشاء الأبيض الرقيق تحت قشرة البيضة وأغشية جذور النباتات حيث ينتقل الماء من التربة إلى الخلايا النباتية. عملية إنتقال الماء مع المواد الذائبة 'الديلزة' وفيها تسمح الأغشية بإنسياب الماء والأيونات والجزيئات الصغيرة وتمنع مرور الجزيئات الكبيرة مثل البروتينات

في عملية الإنتشار الأسموزي يوجد دفع للوصول لحالة إتزان في تراكيز المحلولين على جانبي الغشاء حيث يكو ن معدل إنتقال المذيب من المحلول المخفف أسرع من إنتقال المذيب إلى الجانب الآخر (يمكن أن يُعزى ذلك لزيادة تركيز المذيب على الغشاء الفاصل في المحلول المخفف).

الضغط الأسموزي

القوة الدافعة لحدوث الإنتشار الأسموزي هي ميل تراكيز المحلول للتوازن على جانبي الغشاء، و الضغط الأسموزي هو مقدار الضغط اللازم لوقف إنسياب مذيب خلال غشاء شبه منفذ.

يمكن تعيين الضغط الأسموزي (Π) لمحلول باستخدام جهاز الأسموميتر (شكل 11-8)، وفي أبسط صوره عبارة عن مستودع يحتوي على مذيب نقي ويتصل بأنبوب مغلّف بجدار شبه منفذ يحتوي على المحلول تحت التجربة.

يبدأ إنسياب المذيب خلال الغشاء من المذيب النقي بإتجاه أنبوب الأسموميتر (المحتوي على المحلول). يستمر الإنسياب فيزداد حجم المحلول ويرتفع السائل في الأنبوب الشعري أعلى الجهاز. عمود السائل في الأنبوب الشعري القائم يشكل ضغط على سطح المحلول. هذا الضغط يعمل على مقاومة إنسياب المذيب في إتجاه المحلول و يبداء الإنتشار الأسموزي في التباطؤ حتى يتوقف تماماً.

الضغط الواقع على المحلول في هذه النقطة والذي يتناسب مع إرتفاع السائل في الأنبوب يمثل الضغط الأسموزي للمحلول.

يتناسب الضغط الأسموزي في المحاليل المخففة تناسباً طردياً مع مولارية المحلول (M).

$$\Pi \propto M$$

$$\Pi = MRT$$

حيث:

$\Pi \equiv$ الضغط الأسموزي

$M \equiv$ المولارية (التركيز مول \ دسم^3)

$R \equiv$ ثابت الغاز (0.0821 دسم^3.ضغط جوي. مول$^{-1}$.كلفن$^{-1}$)

$T \equiv$ درجة الحرارة بوحدة كلفن

الآن : بما أن المولارية تساوي عدد المولات (n) مقسوم على الحجم (V) بوحدة دسم^3. أي:

$$\because M = \frac{n}{V}$$

يكون الضغط الأسموزي :

$$\therefore \Pi = \frac{n}{V} R\,T$$

$$\Pi\,V = nR\,T$$

تسمى هذه الصيغة بمعادلة 'فانت هوف' ويمكنك هنا ملاحظة التشابه بصيغة قانون الغاز المثالي (الفصل 10). يمكنك أيضاً التحقق من أن قيم الضغط الأسموزي تكون كبيرة حتى في المحاليل المخففة.

مثال 11-4

احسب الضغط الأسموزي (Π) في محلول من الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) تركيزه 0.010 مول \ دسم3 عند درجة حرارة 25°C .

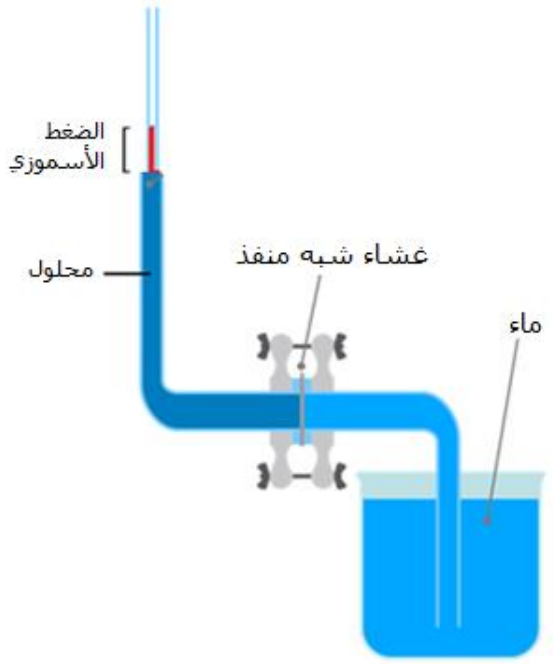
الحل

$$\Pi = MRT$$

$$\Pi = 0.010\ \cancel{mol}\ \cancel{L}^{-1} \times 0.0821\ \cancel{L}.atm.\cancel{mol}^{-1}\cancel{K}^{-1} \times 298\cancel{K} = 0.24\ atm$$

الضغط الأسموزي في المحلول = 0.24 ض.ج.

(هذا الضغط يكفي لمعادلة عمود من الماء طوله 8 قدام)



شكل 11-8 جهاز الأسموميتر

إختلاف قيمة الضغط الأسموزي (Π) في المحاليل الوريدية يمكن أن يؤدي إلى نتائج خطيرة؛ حقن محلول وريدي بتركيز عالي نسبياً يمكن أن يؤدي إلى تجفيف الخلايا الحية وموتها نتيجة تسرب الماء من خلايا الجسم إلى المحلول.

من ناحية أخرى محلول بتركيز منخفض قد يؤدي إلى إندفاع السائل داخل الخلايا ودميرها. المحاليل متساوية الضغط الأسموزي تسمى محاليل متساوية التوتر.

يطلق على المحاليل المتساوية في الضغط الأسموزي محاليل 'متساوية التوتر'.



محلول مفرط التوتر محلول ناقص التوتر محلول متساوي التوتر

شكل 11-9

الإنتشار الأسموزي في الخلايا الحية

كرويات الدم الحمراء يمكن أن تنكمش أو تنتفخ في المحلول حسب تركيز المذاب.

تقدير الكتلة المولية باستخدام العلاقة ($\Pi = MRT$)

يمكن تقدير الكتلة المولية بتعيين الضغط الأسموزي لتركيز معين من مادة عند درجة حرارة محددة.

مثال 11-5

إذابة 510.0 جم من مادة راتنجانية في 1.0 دسم3 من محلول مائي أحدثت ضغط أسموزي قيمته 3.72م.م.ز. عند درجة حرارة 25℃ . أوجد الكتلة المولية للمادة.

$$(R = 0.0821 \ L.atm.mol^{-1}K^{-1})$$

الإجابة

$$\Pi = MRT$$

$$M = \Pi/RT$$

إيجاد الضغط الأسموزي بوحدة ض. ج. :

$$\Pi = \frac{3.72 \text{ tor}}{760} = 4.9 \times 10^{-3}\text{atm}$$

إيجاد الحرارة بوحدة كلفن (K) : $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$

المولارية $(M) = \Pi/RT = \frac{4.9 \times 10^{-3}}{0.0821 \times 298} = 2.0\times10^{-4}$ مول\دسم3

الكتلة المولية $= \frac{\text{الكتلة (جم)}}{\text{عدد المولات}} = \frac{510.0 \text{ جم}}{2.0\times10^{-4} \text{ مول}} = 2{,}550{,}000$ جم\مول

تأثير الأملاح المتأينة (الإلكتروليتات) في الخواص التجميعية

حيث أن الخواص التجميعية تعتمد على عدد الجسيمات الذائبة فإن محاليل الإلكتروليتات (التي تتفكك في المحلول) يتوقع أن تُظهر تغيرات أكبر مقارنة بحالة مواد لا تتفكك (لاإلكتروليتات). على سبيل المثال محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) بتركيز واحد مول\دسم^3 يُتوقع أن يكون له ضعف تأثير مادة غير متأينة في خفض نقطة تجمد المحلول، حيث يتفكك الملح ويتضاعف تركيز الأيونات.

$$KCl_{(S)} \rightleftarrows K^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

يتفكك كل جزيئ من KCl بالكامل ليكوّن 2.0 أيون: K^+ و Cl^- وكل مول من KCl يكون 2.0 مول من أيونات فعالة في الضغط الأسموزي في المحلول. مولات الأيونات الفعالة في الضغط الأسموزي يطلق عليها أوزمولات. في محلول كلوريد البوتاسيوم في المعادلة أعلاه، 0.01 مول من المركب الصلب ($KCl_{(s)}$) تمنح 0.01 أوزمول من أيونات البوتاسيوم ($K^+_{(aq)}$) و0.01 أوزمول من أيونات الكلوريد($Cl^-_{(aq)}$)، هكذا يمكن التعبير عن تركيز المحلول (بالأوزمولارية):

تركيز المحلول = 0.02 أوزمول\ دسم3

لكن تجدر الإشارة إلى أنه - وحسب عامل 'فانت هوف' - لا يُتوقع أن يُحدِث 1.0 مول من ملح متأين مثل KCl تأثير 2.0 أوزمول من الأيونات. ذلك لأن جزء من الأيونات Cl^- و K^+ يعيد الإرتباط لفترات قصيرة وهكذا يتأثر تركيز الأيونات في المحلول. وكلما إزداد التركيز يزداد تأثير عامل فانت هوف.

- الأوزمول وحدة قياسية تُعبر عن عدد المولات المؤثرة على الضغط الأسموزي في محلول.

الأوزمولارية = تساوي عدد أوزمولات مذاب في 1.0 دسم3 من محلول،

الأوزمولالية = عدد أوزمولات مذاب في كيلوجرام من مذيب

عامل فانت هوف مقياس لتأثير مادة مذابة على خاصية تجميعية، ويساوي النسبة بين التركيز الفعلي لوحدات المادة في المحلول وبين التركيز النظري المحسوب على أساس كتلة المادة.

مثال 11-6

احسب الضغط الأسموزي (Π) في محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) ذو التركيز 0.010 M عند 25°C بإفتراض أن الكلوريد يتفكك بنسبة 100% في المحلول المخفف.

الإجابة

كلوريد الكالسيوم يذوب في الماء ويتفكك بنسبة 100%:

$$KCl_{(S)} \rightarrow \quad K^{+}_{(aq)} \quad + \quad Cl^{-}_{(aq)}$$

0.01 مول 0.01 مول 0.01 مول

الضغط الأسموزي (Π) = MRT

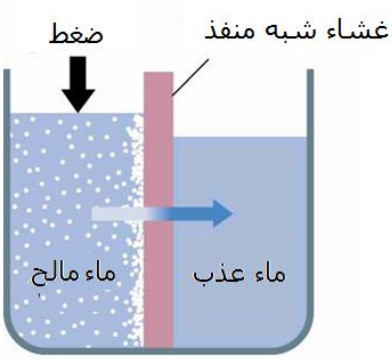
$$= 0.02M \times 0.0821\ L.atm.mol^{-1}K^{-1} \times 298\ K$$

$$= 0.49 \text{ ض.ج.}$$

قارن هذه القيمة بقيمة الضغط (Π) الناتج عن محلول سكر الجلوكوز ذو التركيز 0.010 M في المثال السابق.

الإنتشار الأسموزي العكسي

يمكن عكس عملية الإنتشار الأسموزي بتفعيل ضغط هيدروليكي أكبر من الضغط الأسموزي في المحلول. في هذه الحالة يتسرب المذيب خلال غشاء شبه منفذ من المحلول المركز في إتجاه المحلول الأدنى تركيزاً (شكل 11-10). هذه التقنية تطبق في تحلية مياه البحر وفي أجهزة تنقية مياه الشرب المنزلية.



شكل 11-10
الإنتشار الأسموزي العكسي عملية فصل يُدفع فيها محلول أعلى تركيزاً خلال غشاء شبه منفذ للتخلص من المواد الذائبة.



شكل 11-11
جهاز تنقية مياه الشرب وحدة أنتشار أسموزي عكسي لتنقية الماء من الشوائب الضارة والنافعة على السواء.

مختصر الفصل

- تصنف المحاليل حسب حالتها الطبيعية إلى محاليل غازية، صلبة أو سائلة.
- من المتعارف عليه أن يذكر إسم المذاب أولاً يليه إسم المذيب. كما يطلق إسم المذيب عادة على المكوِّن الأكبر في المحلول.
- ذوبانية مذاب هي أقصى كمية يمكن إذابتها في كمية محددة من مذيب عند درجة حرارة معينة.
- ليتكون محلول فإن القوى التي تتكون بين المذيب والمذاب يجب أن تكون مقارنة بالتي تتحطم في كل منهما.
- تزداد ذائبية المواد الصلبة والسائلة ، بصورة عامة، مع إرتفاع درجة الحرارة، بينما تنخفض ذائبية الغازات .
- تتناسب ذائبية الغازات طردياً مع ضغط الغاز، بينما لا تتأثر المواد الصلبة والسائلة بالضغط.
- يحتوي المذيب في المحلول المشبع على الحد الأقصى من دقائق المذاب عند درجة حرارة معينة.
- المحلول فوق المشبع محلول غير مستقر حيث تركيز المذاب أعلى من تركيز الإتزان.
- ترتفع ذائبية الغازات مع إرتفاع الضغط. قانون هنري يعبر عن العلاقة الكمية بين ضغط الغاز وذائبيته، و ينص على أنه : عند درجة حرارة ثابتة، تتناسب ذائبية غاز (S_g) تناسباً طردياً مع الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول.
- تصنف المحاليل، حسب حجم دقائق المذاب، في ثلاث مجموعات:

  1. محلول متجانس (محلول حقيقي).
  2. محلول غير متجانس (محلول معلق).
  3. محلول غروي ويمثل حالة وسط بين المحلول المتجانس و غير المتجانس.

- يمكن الكشف عن المحاليل الغروية لتميزها بالقدرة على بعثرة (تشتيت) الضوء في ظاهرة ' تندال'. دقائق المحلول الغروي تعكس الضوء فيتشتت. هذه الظاهرة لا تظهر عند تمرير حزمة الضوء خلال محلول حقيقي حيث دقائق المحلول (الصغيرة جداً) لا تعكس الضوء.
- التركيز خاصية مكثفة لا تعتمد على كمية المحلول. أهم الطرق الكميّة للتعبير عن تركيز محلول تشمل المولارية (عدد مولات المذاب\حجم المحلول بوحدة دسم^3)، المولالية (عدد مولات المذاب\كتلة المذيب بوحدة كجم)، النسبة المئوية الوزنية (كتلة المذاب\كتلة المحلول)، النسبة المئوية الحجمية (حجم المذاب\حجم المحلول)، الكسر المولي (مولات المذاب\(مولات المذاب+مولات المذيب).

تمارين الفصل

1-11 احسب النسبة الوزنية الحجمية (v/w) في 312.0 سم3 من محلول مائي يحتوي على 20.0 جم من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

2-11 احسب النسبة الوزنية الحجمية (w/v) في 200.0 سم3 من محلول كحول يحتوي على 8.0 جم من اليود (I).

3-11 كم سم3 من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) المركز ($18.0M$) تلزم لتحضير 750 سم3 من محلول مخفف تركيزه $3.00M$ ؟

4-11 كم سم3 من حمض الهيدروكلوريك (HCl) المركز ($11.60M$) تلزم لتحضير 500.0 سم3 من محلول مخفف تركيزه $3.00M$ ؟

5-11 كم سم3 من الماء يجب إضافتها إلى 25.00 من $0.500MKOH$ لتحضير محلول تركيزه $0.350M$ ؟

6-11 كم سم3 من الماء يجب إضافتها إلى 10.0 سم3 من حمض الفوسفوريك ($14.7M$) لتحضير محلول تركيزه $4.00\ M$ ؟

7-11 احسب مولارية خليط مكوّن من 200.0 سم3 من محلول $0.200\ M$ NaOH و 100 سم3 من محلول $0.800\ M$ NaOH .

8-11 احسب مولالية الكحول في محلول مكوّن من 18.5 جم ميثانول و 850 جم ماء.

9-11 إذا كان تركيز حمض الهيدروكلوريك (HCl) المركز يساوي 36% حجماً. وكثافة المحلول تساوي 1.18 جم\سم3 كم تكون مولارية الحمض؟

10-11 إذا كان تركيز حمض النيتريك (HNO_3) المركز يساوي 70% حجماً. وكثافة المحلول تساوي 1.42 جم\سم3 كم تكون مولارية الحمض؟

11-11 اذا كانت كثافة محلول مائي من حمض الإيثانويك ذي التركيز $2.05\ M$ تساوي 1.20جم \سم، تكون مولالية المحلول بقيمة:

أ- 4.46 مول\كجم ب- 2.46 مول\كجم ج- 1.46 مول\كجم د-0.96 مول\كجم

12-11 محلول 6% من اليوريا يكون متساوي التوتر مع محلول:

أ- 6% محلول جلوكوز ب- 25% محلول جلوكوز

ج- محلول جلوكوز بتركيز $1.0\ M$ د- محلول جلوكوز بتركيز $0.05\ M$

13-11 ثابت الانخفاض في نقطة تجمد رابع كلوريد الكربون يساوي $30℃\ /m$
كثافة CCl_4 تساوي 1.584 جم\سم3 ونقطة تجمده العادية تساوي $-23℃$.
احسب نقطة تجمد محلول مكون من إذابة 12.28 جرام من اليود الصلب في 250 سم3 رابع كلوريد الكربون.

14-11 اشرح كيف تحضر 50.0 جم من محلول مائي يحتوي على كلوريد الصوديوم بتركيز 15% (وزناً).

15-11 إذا كانت ذائبية الأكسجين (O_2) عند 20°C و 1.00 ض.ج. تساوي 0.00412 جم\100 سم3.
كم تكون ذائبية الغاز عند $20℃$ و 1150 م.م.ز.؟

16-11 كم عدد مولات حمض الهيدروكلوريك (HCl) في 20 سم3 من محلول تركيزه 6.0 مول\دسم3؟

17-11 احسب التركيز بوحدة مول/ دسم3 لمحلول حمض الهيدروكلوريك المركز إذا كان تركيز غاز كلوريد الهيدروجين (HCl) في المحلول يساوي 36% (كتلة\ حجم).

18-11 احسب مولارية حمض الكبريتيك (H_2SO_4)ذو التركيز 1.0 N.

19-11 احسب مولارية محلول حجمه 2.50 دسم3 مكون من تخفيف 50.0 سم3 من حمض الهيدروكلوريك ذو التركيز 9.00 مول\دسم3 .

20-11 احسب القوة (التركيز جم\دسم3) في محلول حمض الإيثانويك ($HC_2H_3O_2$) إذا كان تركيز الحمض يساوي 0.100 مول\دسم3 .

21-11 ما هي طبيعة القوى بين الجزيئية التي تؤدي لتكوين أغلفة الإماهة في محلول مائي من كلوريد الصوديوم؟

22-11 اذكر الطرق التي يعبر فيها عن تركيز المحاليل بدلالة (أ) حجم المحلول (ب) كتلة المحلول (ج) كتلة المذيب.

23-11 بإذابة 120.0 جرام من اليوريا ($CO(NH_2)_2$) في 1000.0 جم من الماء يتكون محلول كثافته 1.15 جم\سم3 . مولارية هذا المحلول تكون بوحدة مول\دسم3:

أ- 1.78 ب-2.05 ج- 2.25 د-2.85

24-11 إذا كان التركيز المولالي لمحلول ميثانول في الماء يساوي 5.2 مول\كجم ، تكون النسبة المولية للكحول في المحلول:

أ- 0.04 ب- 0.1 ج- 0.19 د- 0.08

25-11 كم جرام من ثاني أكسيد الكربون يمكن إذابتها في قارورة سعة 1.0 دسم3 من الماء تحت ضغط 2.4 ض.ج. وعند درجة حرارة $25℃$ ؟

(ثابت قانون هنري (K_H) لثاني أكسيد الكربون عند $25^{\circ}C$ يساوي 29.76 ض.ج.\مول.دسم3.)

26-11 عينة من مياه جوفية تزن 50.00 جم تحتوي على 0.700 ملجم من عنصر الزرنيخ (As) . تركيز العنصر في العينة معبراً عنه بجزء في مليون جزء (ppm) يكون:

أ- $12ppm$ ب- $14\ ppm$ ج- $16ppm$ د- $24ppm$

27-11 حجم محلول الأمونيا ($15.0M\ NH_3$) الذي يجب أن يخفف إلى 500.0 سم3 للحصول على تركيز M 0.50 يساوي (بوحدة سم3):

(أ) 11.7 (ب) 14.7 (ج) 16.7 (د) 18.7

28-11 يذوب 0.85 جم من الغاز X في 1.0 دسم3 من الماء عند ضغط 4.0 ض.ج. و درجة حرارة $25℃$.

كم من الغاز يذوب في 1.0 دسم3 من الماء عند نفس درجة الحرارة وعند ضغط 1.0 ض.ج.؟

29-11 احسب نقطة تجمد محلول مائي من اليوريا $CO(NH_2)_2$ تركيزه 0.111 مول\دسم^3 .

30-11 نقطة غليان محلول مائي من اللاكتوز (سكر الحليب) تركيزه $0.200m$ تبلغ:

أ- $100.50℃$ ب- $100.40℃$ ج- $100.30℃$ د- $100.10℃$

31-11 الخاصية التجميعية في الخواص التالية هي:

أ- الضغط الأسموزي ب- ضغط البخار ج- الكثافة د- نقطة الغليان

32-11 احسب مولارية محلول من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) تركيزه 1.00N

الفصل 12 الحموض والقواعد والأملاح

12-1 تعريف الحموض والقواعد

12-2 تصنيف الحموض والقواعد

12-3 الأملاح

12-4 خواص الأملاح الحمضية - قاعدية

12-5 تفاعلات الأكاسيد كحموض أو قواعد

12-6 معايرات الحموض والقواعد



ظل الإنسان يهتم بطبيعة المادة من حوله خلال التاريخ، وكان يتعرّف عليها باستخدام حاسة الذوق ويصنفها كمواد ذات طعم مر (حموض) أو طعم لازع (قواعد). و في القرن الثامن اكتشف العلماء المسلمون عدداً من أهم الحموض والقواعد المعروفة الآن. والكلمة اللاتينية (*alkali*) تعود في الأصل للكلمة العربية (القِلي) ومعناها الرماد المحتوي على هيدروكسيدات عناصر الصوديوم والبوتاسيوم.

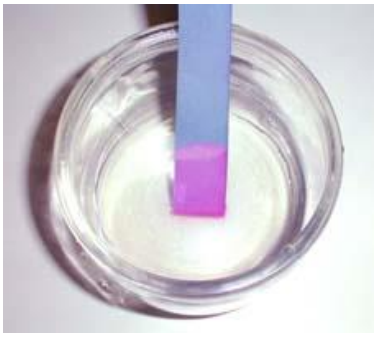
العالم جابر ابن حيان كان أول من اكتشف حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بعد أن حضره بتسخين الزاج الأخضر (كبريتات الحديد(II) المائية) و أطلق عليه إسم 'زيت الزاج' . ويُنسب لابن حيان تنقية حمض الإيثانويك ($HC_2H_3O_2$) وتحضير حمض النيتريك (HNO_3) بتسخين نترات البوتاسيوم (KNO_3) و إذابة الغاز الناتج (NO_2) في الماء، ومن ثم تحضير الماء الملكي (3 أحجام من حمض هيدروكلوريك مع 1 حجم من حمض نيتريك).

اهتم العلماء بدراسة الخواص الحمضية والقلوية في المواد المعروفة وبتفاعلاتها مع بعضها ومع المركبات الأخرى، و عرفوا أن للحموض والقواعد خواص متضادة وأن قدرة الحمض تنخفض بإضافة قاعدة. بعد ذلك اكتشف روبرت بويل تغير ألوان عصارة بعض النباتات في الوسط الحمضي والقاعدي مما أدى لاحقاً لاستخدام الكواشف في التحاليل الكيميائية.

تكتسب الحموض والقواعد في العصر الحديث أهمية كبرى في الحياة اليومية فضلاً عن أهميتها في المجالات البحثية والصناعية وغيرها. وقد أصبح العديد من هذه المركبات مثل حمض الكبريتيك وحمض الهيدروكلوريك وهيدوكسيد الصوديوم من ضمن المواد الأعلى إنتاجاً في الصناعات الكيميائية الحديثة.

1-12 تعريف الحموض والقواعد

ظل إهتمام العلماء بتعريف الحموض والقواعد حاضراً خلال تاريخ الكيمياء. أهم هذه النماذج تعريف العالم أرهينيوس وتعريف العالمين برونشتد ولوري ثم تعريف العالم لويس.



شكل 1-12
حمض الهيدروكلوريك وتغيير لون صبغة عباد الشمس إلى الأحمر.

نموذج أرهينيوس

عرّف سفانت أرهينيوس (1859 - 1927) الحمض بمادة صيغتها العامة (HX) تتأين في المحاليل المائية وتنتج أيونات الهيدروجين (H^+)، و عرّف القاعدة بمادة صيغتها العامة MOH تتأين في المحاليل المائية وتنتج أيونات الهيدروكسيد(OH^-) .

حسب هذا المفهوم يُصنف كلوريد الهيدروجين من الحموض، حيث أنه يتفكك في الماء ويكوّن أيونات الهيدروجين والكلوريد:

$$HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ويُصنف هيدروكسيد الصوديوم كقاعدة لأنه يتفكك في الماء ويكون أيونات الصوديوم وأيونات الهيدروكسيد:

$$NaOH_{(S)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

تفسر النظرية حدوث التعادل بتفاعل حمض مع قاعدة، حيث يوفر الحمض أيون الهيدروجين (H^+) وتوفر القاعدة أيون الهيدروكسيد (OH^-):

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)}$$

حموض أرهينيوس النموذجية هي حمض الهيدروكلوريك (HCl) و حمض النتريك (HNO_3) وحمض الهيدروسينيك (HCN)، وجميعها لا تحمل أيون هيدروجين لكنها تتفكك في الماء وتوفر بروتون.

قواعد أرهينيوس النموذجية هي هيدروكسيدات الصوديوم ($NaOH$) والبوتاسيوم (KOH) والباريوم ($Ba(OH)_2$).

- يعجز تعريف أرهينيوس عن تصنيف الحموض إلا في المحاليل المائية، ومن هذا المنطلق لا يصنف غاز كلوريد الهيدروجين ($HCl_{(g)}$) كحمض، ولا يفسر تفاعل غاز كلوريد الهيدروجين مع غاز الأمونيا كتفاعل حمض وقاعدة.

$H{-}C{\equiv}N$

غاز سينيد الهيدروجين مركب قاتل يوجد في عوادم السيارات وفي دخان التبغ والخشب ودخان البلاستيك المحتوي على نيتروجين. يذوب في الماء ويكون حمض هيدروسيانيك وهو مركب قاتل لكنه يشكل مادة أولية للعديد من المنتجات الصناعية من بوليمرات ومستحضرات صيدلانية وغيرها.

مفهوم برونشتد - لوري

دفع العالم الدنماركي برونشتد والعالم الإنجليزي لوري 1927 بنظرية عُرفت بنظرية برونشتد– لوري عام 1927. النظرية تعرّف الحمض بمادة ذات قدرة على منح بروتون (H^+) لأيون أو جزيئ آخر، والقاعدة بمادة تكتسب بروتون.

يفسر مفهوم برونشتد– لوري تفاعل غاز كوريد الهيدروجين (HCl) وغاز الأمونيا (NH_3) وتكوين كلوريد الأمونيا كتفاعل حمض وقاعدة.

$$HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \rightleftharpoons NH_4Cl_{(S)}$$

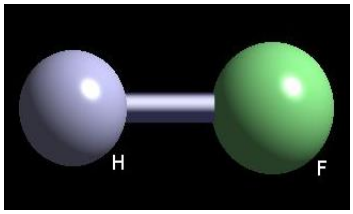
مفهوم لويس

عرّف العالم جيلبرت لويس (1875-1946) الحمض بالمادة التي تقبل مشاركة في زوج إلكترونات حر ممنوح من قاعدة ، والقاعدة بالمادة التي تمنح مشاركة في زوج الإلكترونات حر. هكذا يتكون أيون الهيدرونيوم من إضافة بروتون (حمض لويس) لأيون الهيدروكسيد (قاعدة لويس) . ويتفاعل ثلاثي ميثيل البورون (حمض لويس) مع الأمونيا (قاعدة لويس).

$$H^+ + :\overset{H}{\underset{H}{O}} \rightleftharpoons H:O^+H_2$$

$$Me_3B + NH_3 \rightleftharpoons Me_3B:NH_3$$

يتضح مما سبق أن تعريف برونشتد-لوري أكثر شمولاً من تعريف أرهينيوس وأن تعريف لويس أكثر شمولاً من تعريف برونشتد-لوري.



فلوريد الهيدروجين من أخطر المواد الكيميائية. الغاز يفتك بقرنية العين ويكوِّن حمض الهيدروفلوريك الحارق الذي يخترق الجسم و يدمر الأنسجة.

2-12 تصنيف الحموض والقواعد

تنقسم الحموض حسب طبيعتها إلى:

أ. حموض عضوية وأهمها الحموض الكاربوكسيلية (الفصل 19)
ب. حموض معدنية (غير عضوية).

تشمل الحموض النموذجية هيدريدات وأكاسيد وهيدروكسيدات اللافلزات وأمثلتها على التوالي HCl و NO_2 و $HONO_2$ (قائمة 12-3).
الحموض القوية تتفكك بنسبة 100% في المحلول وتنتج أيون الهيدروجين (H^+) مع أنيون (A^-). السهم الواحد في المعادلة دلالة على إكتمال التفاعل (التفكك).

$$HA_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

يتعلق معيار القوة في الحموض بمقدرتها النسبية على منح بروتون في المحلول (الجهد الكيميائي للبروتون). على هذا الأساس ستة حموض فقط (من بين الحموض الشائعة) تصنف كحموض قوية (القائمة 12-1).
تتفكك الحموض الضعيفة بدرجة محدودة في الماء وتنتج أيونات الهيدروجين.
على سبيل المثال فلوريد الهيدروجين حمض ضعيف يتفكك في الماء وينتج H^+ و F^-.

$$HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

يرمز السهم المزدوج في المعادلة لحدوث إتزان بين الجزيئ والأيونات المتفككة.

تشمل الحموض الضعيفة الشائعة حمض الفوسفوريك والبوريك والكربونيك وكبريتيد الهيدروجين وحمض النيتروز والكبريتوز بالإضافة للحموض العضوية بفصائلها المختلفة.

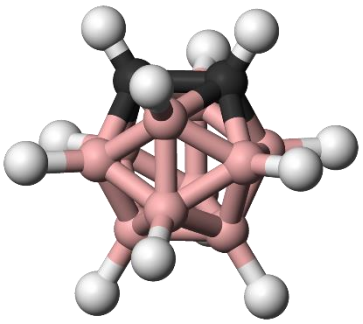
قائمة 12-1 | الحموض القوية

الحمض	الصيغة
بيركلوريك	$HClO_4$
كبريتيك	H_2SO_4
نيتريك	HNO_3
هيدروكلوريك	HCl
هيدروأيوديك (يوديد الهيدروجين)	HI
هيدروبروميك (بروميد الهيدروجين)	HBr

الخواص العامة للحموض

الحموض الفائقة هي الحموض التي تفوق الحامضية في وسطها (الجهد الكيميائي للبروتون)حمض الكبريتيك المركز.

- تذوب معظم الحموض في الماء وتكوّن محاليل بطعم مر (حامض).
- تتفاعل الحموض مع القواعد وتنتج ملحاً وماء.
- تتفاعل الحموض المخففة مع الفلزات التي تسبق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية (الفصل الخامس - قائمة 5-2) مثل فلزات الخارصين و المغنيزيوم والألومنيوم وينتج ملح الحمض ويتصاعد غاز الهيدروجين.
- تتفاعل الحموض مع الكربونات والكربونات الهيدروجينية (البيكربونات) وينتج ملح القاعدة والماء، ويتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون.
- محاليل الحموض تغير ألوان بعض الأصباغ العضوية مثل صبغة عباد الشمس (التي تتغير من اللون الأزرق الى الأحمر).
- العديد من الحموض المركزة حارقة ومتلفة للمادة.



شكل 12-2

نموذج الكرة والعصا لحمض الكاربوران ($HCHB_{11}Cl_{11}$)، أحد الحموض الفائقة.

ثلاثي الفلور ميثان حمض السلفونيك (CF_3SO_3H) و حمض الفلوروسلفونيك ($HFSO_3$) يطلق عليها حموض 'فائقة' حيث تفوق الحامضية فيها (الجهد الكيميائي للبروتون) قوة حمض الكبريتيك المركز 1000 مرة.
من ناحية أخرى قوة حمض الكاربوران ($HCHB_{11}Cl_{11}$) تفوق قوة حمض الفلوروسلفونيك بمئات الأضعاف، وحمض الفلوروأنتمونيك الذي يعتبر أقوى الحموض الفائقة تتجاوز قوته قوة حمض الكاربوران بأكثر من مليون ضعف.

تحضر الحموض الثنائية بالإتحاد المباشر بين الهيدروجين و اللافلزات. حمض الهيدروكلوريك مثلاً يحضر صناعياً بالإتحاد المباشر بين غاز الهيدروجين وغاز الكلور الكلور ويذاب غاز كلوريد الهيدروجين (HCl) الناتج (هيدريد الكلور) في الماء لإنتاج الحمض.

تُحضر الحموض الأكسجينية بالإتحاد المباشر بين الأكسجين والعناصر اللافلزية. حمض الكبريتيك يحضر بأكسدة الكبريت (أو ثاني أكسيد الكبريت) للحصول على ثالث أكسيد الكبريت (هيدريد الحمض) الذي يذاب في حمض الكبريتيك المركز للحصول على حمض الكبريتيك المدخن ($H_2S_2O_7$) الذي يذاب بدوره في الماء في المراحل الأخيرة من إنتاج حمض الكبريتيك المركز.

يمكن تحضير الحموض في المختبر بمعاملة ملح الحمض مع حمض أقوي. على سبيل المثال، يمكن تحضير حموض مثل حمض الكربونيك(H_2CO_3) أو النتروز (HNO_2) بتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) ونتريت الصوديوم ($NaNO_2$). كما يمكن تحضير حمض النتريك (HNO_3) بتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع نترات البوتاسيوم (KNO_3).

القواعد

أهم القواعد القوية هي هيدروكسيدات الفلزات القلوية (المجموعة 1) مثل هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ و هيدروكسيد البوتاسيوم KOH و هيدروكسيدات الفلزات القلوية الترابية (المجموعة 2) مثل هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ و هيدروكسيد المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ و هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$.

هيدروكسيدات الفلزات القلوية الترابية التي لا يكتمل ذوبانها تتأين النسبة الذائبة منها بالكامل في المحلول.

تشمل القواعد الضعيفة مركبات هيدروجينية لبعض عناصر المجموعة 15 في الجدول الدوري مثل الأمونيا (NH_3) والفوسفين (PH_3) . أيضاً من القواعد الضعيفة هيدروكسيد الألومنيوم $Al(OH)_3$ و هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ و هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_2$ بالإضافة لأنيونات الحموض الضعيفة مثل أيون الإيثانوات ($HC_2H_3O_2^-$)، كما تشمل القواعد الضعيفة الأمينات وهي مركبات عضوية مشتقة من الأمونيا (الفصل 19).

القواعد القوية تتفكك بنسبة 100% في المحلول وتنتج أيون الهيدروكسيد (OH^-) وشق أيون موجب:

$$NaOH_{(S)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

القواعد الضعيفة (كما الحموض الضعيفة) محدودة التأين في الماء. و هي لا تتفكك لتوفر أيونات الهيدروكسيد في المحلول، لكنها تتفاعل مع الماء فيوفر الماء أيونات OH^- ويتحد الأيون H^+ مع القاعدة الضعيفة لينتج الحمض الضعيف المقابل كأحد نواتج التفاعل. هذا التفاعل تفاعل إنعكاسي يصل إلى حالة من الإتزان ولا يكتمل وينتج عنه تركيز محدود من أيونات الهيدروكسيد (OH^-).

قاعدة ضعيفة + ماء ← حمض ضعيف + أيون هيدروكسيد

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$



شكل 12-3

تعتبر بحيرة ناترون في تنزانيا مجمعاً طبيعياً للمياه القاعدية.

الخواص العامة للقواعد

- القواعد ذات ملمس زلق (صابوني) وطعم لازع.
- تتفاعل القواعد مع معظم الشقوق (الأيونات) الموجبة لتكون هيدروكسيدات وتتفاعل مع الزيوت والدهون لتكون صابون وجلسرول(جلسرين).
- تغير محاليل القواعد ألوان بعض الأصباغ العضوية مثل صبغة عباد الشمس (التي تتغير من اللون الأحمر إلى الأزرق).
- تتفاعل القواعد مع الحموض وتنتج ملحاً وماء، وتتفاعل محاليلها القلوية مع أملاح الأمونيوم و تنتج ملحاً وماء مع تصاعد غاز الأمونيا.

* أكسيد النحاس قاعدة لأنه يتفاعل مع الحموض ويعادلها، لكنه ليس قلوياً لأنه لا يذوب في الماء.

* هيدروكسيد الصوديوم قاعدة، يعادل الحموض وهو أيضاً قلوي كونه يذوب في الماء.

قائمة 12-2 | القواعد القوية

القاعدة	الصيغة
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH
هيدروكسيد الكالسيوم	Ca(OH)2
هيدروكسيد السترونتيوم	Sr (OH)2
هيدروكسيد الباريوم	Ba (OH)2

تشمل القواعد النموذجية (قائمة 12-3) هيدريدات وأكاسيد وهيدروكسيدات الفلزات. كما أن الحموض النموذجية (قائمة 12-3)تشمل هيدريدات وأكاسيد وهيدروكسيدات اللافلزات.

قائمة 12-3 | الحموض و القواعد النموذجية

قواعد	حموض
هيدريدات الفلزات HI, LiH, NaH, KH, MgH_2, CaH_2	هيدريدات اللافلزات HF, HCl, HBr, HCN, HSCN, H_2S
أكاسيد الفلزات Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, CaO	أكاسيد اللافلزات CO_2, SO_2, SO_3, NO_2, P_4O_{10}
هيدروكسيدات الفلزات LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$	هيدروكسيدات اللافلزات HOCl, $HONO_2$, $O_2S(OH)_2$, $OP(OH)_3$

الحموض والقواعد: الأزواج المترافقة

يوفر مفهوم برونشتد-لوري فهماً أعمق لسلوك الحموض والقواعد. حسب هذا المفهوم يمكن أن يكون الحمض (1) جزيئاً متعادلاً ، (2) أيوناً موجباً أو (3) أيوناً سالباً:

$$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+ \quad 1$$

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad 2$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+ \quad 3$$

يتفاعل الحمض فيفقد بروتوناً ويتحول الى قاعدة تسمى القاعدة المرافقة. وتتفاعل القاعدة فتكتسب بروتوناً وتتحول إلى حمض يسمى الحمض المرافق.

تمثل مكونات التفاعل ما يعرف بزوج مترافق من حمض وقاعدة، وفيه يكون التفاعل الأمامي بين الحمض والقاعدة والتفاعل العكسي بين الحمض المرافق والقاعدة المرافقة.

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

$$NH_3 : + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

بسبب التركيز العالي للشحنة الموجبة في أيون الهيدروجين (H^+)، الناتجة عن صغر حجمه، فإنه يتحد مع جزيئ ماء لحظة تواجده في المحلول ويكون أيون الهيدرونيوم (H_3O^+).

المواد المترددة

تتفاعل المواد المترددة كحموض أو كقواعد، و ذلك حسب طبيعة وسط التفاعل. على سبيل المثال يتفاعل الماء كقاعدة في وسط حمضي (محلول حمض هيدروكلوريك).

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

ويتفاعل كحمض في وسط قاعدي (محلول الأمونيا)

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

أيون البيكربونات (HCO_3^-) يتفاعل أيضاً كحمض، ويمنح بروتون لأيون الهيدروكسيد (OH^-) في الوسط القاعدي.

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CO_3^{2-}$$

يتفاعل نفس الأيون كقاعدة ويكتسب بروتون من أيون الهيدرونيوم في الوسط الحمضي.

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H_2CO_3$$

توجد الخواص المترددة في هيدروكسيدات عناصر المنطقة الوسطى من الجدول الدوري وهذه تشمل هيدروكسيدات الرصاص، الأنتمون، الخارصين، القصدير والألومنيوم :

$Al(OH)_3$ $Sn(OH)_2$ $Zn(OH)_2$ $Sb(OH)_3$ $Pb(OH)_2$

قائمة 12-4 | بعض الحموض الشائعة وقواعدها المرافقة

الحمض		القاعدة المرافقة	
الإسم	الصيغة	الإسم	الصيغة
الأكساليك	$HC_2H_2O_4$	أيون الأكسالات	$C_2H_2O_4^-$
الإيثانويك	$HC_2H_3O_2$	أيون الإيثانوات	$HC_2H_3O_2$
الفوسفوريك	H_3PO_4	أيون ثنائي هيدروفوسفات	$H_2PO_4^-$
الكبريتيك	H_2SO_4	أيون الكبريتات الهيدروجينية	HSO_4^-
الكربونيك	H_2CO_3	أيون الكربونات الهيدروجينية	HCO_3^-
النيتريك	HNO_3	أيون النترات	NO_3^-
الهيدروسينيك	HCN	أيون السيانيد	CN^-
الهيدروفلوريك	HF	أيون الفلوريد	F^-
الهيدروكلوريك	HCl	أيون الكلوريد	Cl^-
النتروز	HNO_2	أيون النتريت	NO_2^-
الماء	H_2O	أيون الهيدروكسيد	OH^-
أيون ثنائي هيدروفوسفات	$H_2PO_4^-$	أيون الهيدروفوسفات	HPO_4^{2-}
أيون الكبريتات الهيدروجينية	HSO_4^-	أيون الكبريتات	SO_4^{2-}
أيون الكربونات الهيدروجينية	HCO_3^-	أيون الكربونات	CO_3^{2-}
أيون الهيدروفوسفات	HPO_4^{2-}	أيون الفوسفات	PO_4^{3-}
أيون الأمونيوم	NH_4^+	الأمونيا	NH_3
أيون هيدروسلفايد	HS^-	أيون السلفيد	S^{2-}

3-12 الأملاح

الأملاح مركبات أيونية تتكون في تفاعلات التعادل بين الحموض والقواعد التي تنتج ملحاً وماء.

$$\underset{\text{حمض}}{HX(aq)} + \underset{\text{قاعدة}}{MOH(aq)} \longrightarrow \underset{\text{ملح}}{MX(aq)} + \underset{\text{ماء}}{H_2O(\ell)}$$

توضح الألوان في المعادلة أن الأيون الموجب للملح (الكاتيون M) مصدره القاعدة وأن الأيون السالب (الأنيون X) مصدره الحمض.
حسب طبيعة الملح يمكن أن يذوب في المحلول المائي ويتفكك لأيونات موجبة وسالبة (كاتيونات وأنيونات). وقد يكون الملح شحيح الذوبان في الماء فيخرج من المحلول في هيئة راسب. أملاح أخرى تذوب وتتفاعل مع الماء في عملية عكسية تسمى التميؤ يعود فيها الملح ليكون الحمض والقاعدة (الفقرة 12-4).
من ناحية أخرى يمكن تحضير الأملاح بالإتحاد المباشر لعناصر الملح. مثلاً تتفاعل الهالوجينات مع معظم الفلزات لتنتج الأملاح المقابلة، وفي المختبر تحضر الأملاح بتفاعل الحموض المخففة مع فلزات أو أكاسيد أو كربونات.

الأملاح الحمضية

تتفاعل الحموض والقواعد لتنتج ملحاً وماء. على سبيل المثال واحد مول من هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع واحد مول من حمض الهيدروكلوريك (حمض احادي البروتون) وينتج كلوريد الصوديوم وماء .

$$HCl_{(aq)} + Na(OH)_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

أيضاً يتفاعل مول واحد من حمض الكبريتيك مع 2 مول من هيدروكسيد الصوديوم وينتج ملحاً (كبريتات الصوديوم) وماء.

$$H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(\ell)}$$

من ناحية أخرى يتفاعل مول واحد من هيدروكسيد الصوديوم مع مول واحد من حمض الكبريتيك المخفف وينتج واحد مول من الماء **+** واحد مول من كبريتات الصوديوم الهيدروجينية. الأخير ملح حمضي لأنه يحتوي على ذرة هيدروجين حمضية.

$$H_2SO_{4(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaHSO_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

يمكن أن يتفاعل الملح الحمضي مع واحد مول إضافي من القاعدة وينتج ملحاً (كبريتات الصوديوم) وماء.

$$NaHSO_{4(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow Na_2SO_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

تمرين 12-1

وضح بالمعادلات تفاعل حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) مع 1، 2 و 3 مول من هيدروكسيد الصوديوم.

12-4 خواص الأملاح الحمضية - قاعدية

الملح مركب أيوني ينتج من تفاعل حمض وقاعدة. بعض الأملاح تتأين وتكون محاليل حمضية أو قاعدية نتيجة لعملية التميؤ في المحاليل المائية. أملاح أخرى قد تتأين دون أن تتميأ ودون أن تُحدث أثراً في حموضة أو قاعدية المحلول.

الأملاح المكونة من شق هاليد (عدا F^-) وفلز قلوي (عدا Be^{2+}) عادة تتفكك إلى أيونات 'متفرجة' لا تتفاعل مع الماء ولا تُؤثر في حموضة المحلول. لهذا السبب يكون محلول ملح مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) متعادلاً.

يمكن تمييز محاليل الأملاح كحموض أو قواعد أو محاليل متعادلة بإعتبار طبيعة الأيونات التي تتكون عندما تذوب الأملاح في الماء، و بصورة عامة عام يمكن معرفة طبيعة محلول ملح بإتباع الخطوات التالية :

1- أفصل الملح لأيوناته (كاتيون وأنيون).

2- أضف OH^- للكاتيون.

(أ) إذا حصلت على قاعدة قوية يكون الكاتيون متعادلاً.
(ب) إذا حصلت على قاعدة ضعيفة يكون الكاتيون حمضياً.

3- أضف H^+ للأنيون

(أ) إذا حصلت على حمض قوي يكون الأنيون متعادلاً.

(ب) إذا حصلت على حمض ضعيف يكون الأنيون قاعدياً.

- إذا كان كل من الأنيون والكاتيون متعادلاً يكون المحلول متعادلاً.
- إذا كان أحد الأيونات متعادلاً والأخر حمضياً يكون محلول الملح حمضياً.
- إذا كان أحد الأيونات متعادلاً والأخر قاعدياً يكون المحلول قاعدياً.
- إذا كان أحد الأيونات حمضياً والأخر قاعدياً فإن حمضية أو قاعدية المحلول تُعين بإتباع طرق أكثر تعقيداً حيث يجب إعتبار قيم ثوابت التفكك المتعلقة بالحمض (K_a) أو بالقاعدة (K_b) (الفصل 17).

الأملاح المُكوَّنة من قواعد قوية مع أنيونات حموض متعددة البروتون قد تحتوي على بروتون (أو أكثر) قابل للتأين. هذه الأملاح تتميز بمحاليل حمضية، ومن أمثلتها:

(1) يتفكك فوسفات الصوديوم ثنائي الهيدروجين (NaH_2PO_4) كما يلي:

$$NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2PO_4^-$$

يتفاعل الأيون ($H_2PO_4^-$) وهو حمض ضعيف مع الماء وينتج أيون الهيدرونيوم:

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

(2) يتأين كبريتيت الصوديوم الهيدروجيني في الماء ويكون محلول حمضي:

$$NaHSO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HSO_3^-$$

و يتفاعل أيون الكبريتيت (HSO_3^-)، وهو أيضاً حمض ضعيف ، مع الماء وينتج أيون الهيدرونيوم:

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+$$

من ناحية أخرى، توجد أملاح حمضية تكوّن محاليل قلوية ضعيفة حيث تتفاعل الأنيونات كقواعد مع الماء وتنتج أيونات الهيدروكسيد(OH^-)، ومن أمثلتها:

(1) فوسفات الصوديوم الهيدروجيني (Na_2HPO_4) :

$$Na_2HPO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$$

(2) كربونات البوتاسيوم الهيدروجينية ($KHCO_3$) محاليل قلوية ضعيفة حيث تتفاعل الأنيونات كقواعد مع الماء وينتج أيونات الهيدروكسيد(OH^-):

$$KHCO_3 \rightleftharpoons K^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

5-12 تفاعلات الأكاسيد كحموض أو قواعد

يذوب العديد من أكاسيد اللافلزات في الماء ويكون محاليل حمضية. على سبيل المثال ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) يذوب في الماء ويكون حمض الكبريتيك:

$$SO_{3(g)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow H_2SO_{4\ (aq)}$$

يذوب ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) في الماء وينتج حمض الكبريتوز الضعيف:

$$SO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H_2SO_{3\ (aq)}$$

يُكوّن خامس أكسيد النيتروجين (N_2O_5) حمض النيتريك القوي:

$$N_2O_{5(\ell)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow 2HNO_{3(aq)}$$

للتعبير عن تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ وأيونات الهيدروكسيد $[OH^-]$ في المحاليل المائية تستخدم تعابير لوغاريثمية هي الأس الهيدروجيني (pH)، والأس الهيدروكسيدي (pOH) (الفصل 17).

يطلق على هذه الأكاسيد 'أنهيدريدات حموض' و معناها حموض بدون ماء. من ناحية أخرى، أكاسيد الفلزات القلوية والقلوية الترابية مثل أكسيد الصوديوم وأكسيد الكالسيوم تمثل أنهيدريدات قواعد، و هذه تذوب في الماء وتتأين لتكون محاليل قاعدية:

$$Na_2O_{(S)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow 2NaOH_{(aq)}$$

$$CaO_{(S)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow Ca(OH)_{2(aq)}$$

يمكن أن تتفاعل الأنهيدريدات الحمضية مع أنهيدريدات قاعدية و تنتج الأملاح المقابلة:

$$SO_2(g) + CaO_{(S)} \rightarrow CaSO_{3(S)}$$

مثال 12-1

استنتج طبيعة الأملاح في المجموعات التالية بتطبيق القواعد المبينة في الفقرة 12-4

(أ) كلوريد الصوديوم NaCl و كلورات الباريوم $Ba(ClO_4)_2$

(ب) سينيد البوتاسيوم KCN ونتريت الكالسيوم $Ca(NO_2)_2$ وكربونات الصوديوم الهيدروجينية $NaHCO_3$

(ج) نترات الأمونيا NH_4NO_3 و بروميد الأمونيا NH_4Br

(د) نتريت الأمونيا NH_4NO_2

الإجابة

(أ) محاليل أملاح هذه المجموعة متعادلة. الملح يتكون من حمض قوي وقاعدة قوية.

(ب) محاليل الأملاح قاعدية. الملح مكون من كاتيون قاعدة قوية وأنيون حمض ضعيف. يتميأ الأنيون وينتج تركيز ضئيل من أيونات هيدروكسيد ويصبح المحلول قاعدي ضعيف.

(ج) محاليل الأملاح حمضية. الملح يتكون من كاتيون قاعدة ضعيفة وأنيون حمض قوي .

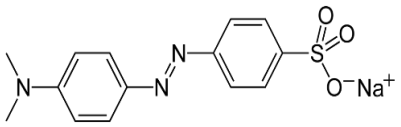
(د) في هذه الحالة يتكون الملح من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة و قد لا يتضح تأثير الملح في المحلول. يمكن معرفة ما اذا ماكان المحلول الناتج حمضي أو قاعدي بتحديد ثابت التفكك للحموض أو القواعد في المحلول (الفصل 17)

6-12 معايرات الحموض والقواعد

تتضمن معايرات الحموض والقواعد (معايرات التعادل) إتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد لتنتج ماء :

$$H^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(\ell)}$$

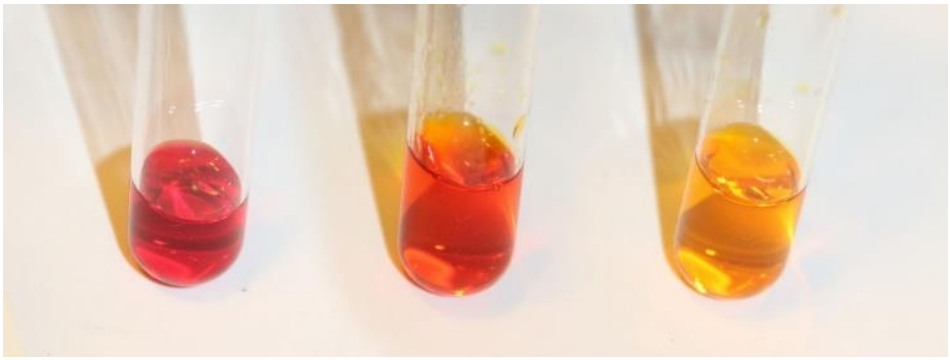
تكتمل المعايرة بالإضافة التدريجية لمحلول (من سحاحة) لمحلول آخر (في دورق معايرة). أحد المحاليل هو المحلول القياسي (محلول مرجعي معلوم التركيز بدقة) والمحلول الآخر مجهول التركيز. الغرض من المعايرة هو تعيين تركيز المحلول مجهول التركيز بمعلومية حجمه ومعلومية حجم وتركيز المحلول القياسي.



الميثيل البرتقالي

نقطة التكافؤ هي اللحظة التي يكتمل عندها التفاعل فعلياً ويتساوى عدد مولات أيون هيدروجين (H^+) من الحمض مع عدد مولات الهيدروكسيد (OH^-) من القاعدة في محلول المعايرة. هذه هي القيمة التي تصحبها قفزة عالية في قيمة الأس الهيدروجيني (pH)، أو في قيمة الأس الهيدروكسيدي (p*OH*) للمحلول (الفصل 17).

نقطة النهاية قيمة تتحدد بخواص ملاحَظَة مثل تغير لون دليل (كاشف) مثل بروموثايمول الأزرق أو الميثيل البرتقالي (شكل 12-4)، أو بخواص مقاسة مثل تغير شدة التيار أو الجهد الكهربائي في محلول المعايرة.

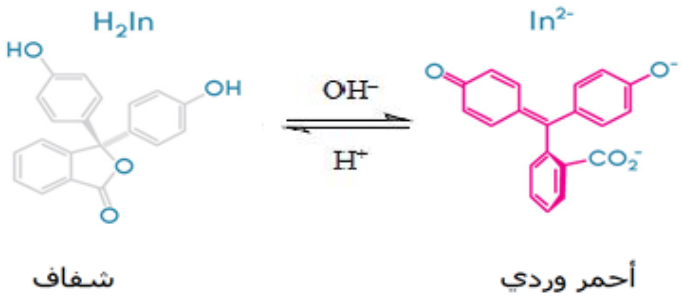


شكل 12-4

لون محلول الميثيل البرتقالي في وسط حمضي (يسار)، متعادل (وسط) وقاعدي (يمين)

أدلة معايرات التعادل عبارة عن حموض أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها حسب الوسط، وذلك نتيجة لإختلاف لون الدليل مابين الحالة الجزيئية والحالة

المتفككة (الأيونية). على سبيل المثال، في حالة الفينولفثالين (حمض ضعيف) يتحقق الإتزان التالي بين الحمض (HIn) والقاعدة المرافقة (In^-) :



- متطلبات تفاعل المعايرة أن يكون تفاعلاً إتحادياً كمياً سريعاً ومميزاً (أو إنتقائياً) وأن يكون التغيير حاداً عند نقطة التعادل.
- متطلبات المحلول القياسي تشمل تحضيره من مادة قياسية أولية عالية النقاء، مقاومة للتغير في الهواء ومتميزة بكتلة مولية عالية (لمقاومة الأخطاء التحليلية).
- الكاشف العام عبارة عن خليط من الكواشف تعمل في نطاق واسع وتظهر تغير تدريجي في اللون بحيث يمكن تقدير الحموضة لأي محلول بإضافة بضع نقاط من الكاشف.

قائمة 12- 5 | أهم الكواشف المستخدمة في معايرات الحموض والقواعد

الكاشف	وسط قاعدي	وسط حمضي
ميثيل برتقالي	أصفر	أحمر
بروموكريسول أخضر	أزرق	أصفر
ميثيل أحمر	أصفر	أحمر
بروموثيمول أزرق	أصفر	أزرق
فينول أحمر	أحمر	أصفر
فينولفثالين	وردي	شفاف



الكاشف العام

مختصر الفصل

- تعرّف الحموض بالمواد التي تتفكك في الماء وتمنح بروتونات تجعل المحاليل حمضية، وتعرّف القواعد كمواد تتفكك وتمنح أيونات الهيدروكسيد التي تكون المحاليل القلوية.
- أهم التعريفات المتعلقة بطبيعة الحموض والقواعد هي تعريف العالم أرهينيوس وتعريف العالمين برونشتد ولوري بالإضافة لتعريف العالم لويس.
- تشمل الحموض النموذجية هيدريدات و أكاسيد وهيدروكسيدات اللافلزات. وأمثلتها على التوالي HCl و NO_2 و $HONO_2$.
- الحموض القوية هي حموض البيركلوريك والكبريتيك والنيتريك والهيدروكلوريك والهيدرويوديك و الهيدروبروميك.
- تذوب أنهيدريدات الحموض 'حموض بدون ماء' مثل ثاني أكسيد الكبريت وخامس أكسيد النيتروجين في الماء وتتأين لتكون محاليل حمضية.
- تمثل أكاسيد الفلزات القلوية والقلوية الترابية مثل أكسيد الصوديوم وأكسيد الكالسيوم أنهيدريدات قواعد. هذه الأكاسيد تذوب في الماء وتتأين لتكون محاليل قاعدية، بينما تذوب أكاسيد لافلزات مثل الكربون و الكبريت والنيتروجين وتكوّن محاليل حمضية.
- الأملاح مركبات أيونية تتكون في تفاعلات التعادل بين الحموض والقواعد.
- كاتيونات القواعد الضعيفة مثل كاتيون الأمونيوم (NH_4^+) أيونات حمضية بينما أنيونات الحموض الضعيفة مثل أيون السينيد (CN^-) أيونات قاعدية. كاتيونات فلزات صغيرة ذات شحن كبيرة مثل أيون الألومنيوم (Al^{3+}) ذات طبيعة حمضية.
- يمكن التكهن بطبيعة محلول ملح (حمضي، قاعدي أو متعادل) من خلال المقدرة النسبية للكاتيون (أو الأنيون) للتفاعل مع الماء.
- نقطة التكافؤ في معايرات التعادل هي اللحظة التي يكتمل عندها التفاعل فعلياً ويتساوى عدد مولات أيون الهيدروجين (H^+) من الحمض مع عدد مولات الهيدروكسيد (OH^-) من القاعدة في محلول المعايرة.
- نقطة النهاية هي التي تتحدد بخواص ملاحظة مثل تغير لون دليل (كاشف) مثل بروموثايمول الأزرق أو الميثيل البرتقالي ، أو خواص مقاسة مثل تغير شدة التيار أو الجهد الكهربائي في محلول المعايرة.
- أدلة معايرات التعادل عبارة عن حموض أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها حسب الوسط، وذلك نتيجة إختلاف لون الكاشف مابين الحالة الجزيئية والحالة الأيونية.

تمارين الفصل

1-12 حدد حموض برونستد-لوري المرافقة للقواعد التالية:

(أ) NH_3 (ب) CN^- (ج) NH_2^- (د) HCO_3^-

2-12 حدد قواعد برونستد-لوري المرافقة للحموض التالية:

(أ) H_2S (ب) H_3PO_4 (ج) HNO_2 (د) H_2SO_4

3-12 أيهما أكثر قاعدية: أيون اليوديد (I^-) أم أيون النيتريت (NO_2^-) ؟

4-12 تعرف على الحمض والقاعدة في التفاعلات التالية.

أ- $HPO_4^{2-} + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2 + PO_4^-$

ب- $HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^-$

5-12 صنف المحاليل المائية للمركبات التالية كمحاليل حمضية، قاعدية أو متعادلة

(أ) محلول Na_2SO_4 (ب) محلول $NaHCO_3$ (ج) محلول K_2S

(د) محلول $NaCN$ (هـ) محلول Li_2CrO_4

6-12 صنف المحاليل المائية للمركبات التالية كمحاليل حمضية، قاعدية أو متعادلة.

(أ) محلول $NaHC_2O_4$ (ب) محلول Na_2CO_3 (ج) محلول $KClO_4$

(د) محلول $FeCl_3$ (هـ) محلول NH_4Br

7-12 ما لا يعتبر قاعدة لويس في ما يلي هو:

(أ) Cr^{3+} (ب) NH_3 (ج) H_3O^+ (د) F^-

8-12 ما لا يعتبر قاعدة لويس في ما يلي هو:

(أ) Cl^- (ب) Cu^+ (ج) CN^- (د) PH_3

9-12 في المركبات التالية قاعدة برونشتد-لوري هي :

(أ) HCl (ب) HPO_4^{2-} (ج) H_3PO_4 (د) NH_4^+

(هـ) $CH_3NH_3^+$

10-12 في المركبات التالية عيّن قاعدة برونشتد-لوري التي لا تمثل قاعدة أرهينيوس.

(أ) NH_3 (ب) $NaOH$ (ج) $Ca(OH)_2$ (د) KOH

11-12 اكتب الحمض أو القاعدة المرافقة ما أمكن بالنسبة للمركبات التالية:

1- ماء 2- الأمونيا 3- هيدروكسيد الخارصين

13-12 اكتب الحمض أو القاعدة المرافقة ما أمكن بالنسبة للمركبات التالية:

1- أيون الفوسفات ثنائي الهيدروجين

2- أيون النتريت

3- أيون الهيدرونيوم

14-12 حدد الأزواج المترافقة من حمض وقاعدة في المعادلات التالية.

أ- $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

ب- $HClO + H_2O \rightarrow ClO^- + H_3O^+$

ج- $CH_2NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CCH_3H_2NH_3^+ + OH^-$

15-12 حدد تصنيف القواعد التالية كقواعد لويس أو برونشتد-لوري أو كلاهما.

أ- هيدروكسيد السترونشيوم $Sr(OH)_2$

ب- بيوتيل الليثيوم C_4H_9Li

ج- الأمونيا NH_3

د- هيدروكسيد البوتاسيوم KOH

هـ- أيوديد البوتاسيوم KI

16-12 وضح صفة محلول الملح (حمضي، قاعدي أم متعادل) في كل من الحالات التالية.

(أ) $NaHPO_4$ (ب) $KC_2H_3O_2$ (ج) $LiHS$

(د) $Cu(NO_3)_2$ (هـ) $KClO_4$ (و) NH_4Cl

17-12 المركب الذي يمكن تصنيفه كمذيب مانح للبروتون هو:

أ- ثنائي إيثيل الإيثر ب- ثالثي البيوتانول ج- ن- الهكسان د- الأستون

18-12 القاعدة المرافقة للمركب CH_3NHOH هي:

أ- CH_3NH^{-1} ب- CH_3NHO^{-1} ج- $CH_3NH_3^{+1}$ د- $CH_2{=}NOH^{-1}$

19-12 المركب غير المتردد (لأمفاتوري) في المركبات التالية هو :

أ- NH_4^+ ب- HCO_3^- ج- HF د- NH_3

20-12 في معايرة حمض وقاعدة وفي وجود دليل الميثيل البرتقالي، أُضيف من سحاحة محلول قياسي من $0.10\ M\ HCl$ إلى دورق معايرة يحتوي على 10.00 سم^3 من محلول كربونات الصوديوم الهيروجينية حيث بلغت المعايرة نقطة النهاية بعد إضافة 8.50 سم^3 من الحمض.

أ- أكتب معادلة التفاعل.
ب- ماهو لون الدليل في الوسط القاعدي؟

ج- ماهو لون الدليل في الوسط الحمضي؟

د- احسب تركيز كربونات الصوديوم الهيدروجينية.

21-12 اذكر أسماء الأيونات التالية ثم أذكر أسماء وصيغ الحموض المشتقة منها.

(أ) Br^- (ب) IO_3^- (ج) CN^- (د) SO_4^{2-} (هـ) NO_2^-

22-12 وضح بالمعادلات هل يكون مركب هيبوكلوريت (تحت كلوريت) الصوديوم $(NaOCl)$ محلولاً حمضياً ، قاعدياً أم متعادلاً ؟.

23-12 وضح بالمعادلات هل يكون مركب نترات النشادر (NH_4NO_3) محلولاً حمضياً ، قاعدياً أم متعادلاً ؟.

24-12 إذا كانت نواتج تفاعل حمض و قاعدة هي H_3O^+ و SO_4^{2-} ، أكتب معادلة التفاعل وحدد الأزواج المترافقة من الحمض والقاعدة.

25-12 اكتب صيغة أنهيدريد الحمض في كل من الحالات التالية.

1. H_2SO_3 2. $HClO_4$ 3. H_3PO_4 4.H_2CO_3

26-12 في معايرة حمض وقاعدة، إذا عادلت 2.79جم من حمض بروميد الهيدروجين (HBr) 22.72 مل من محلول قاعدي حسب المعادلة التالية. احسب مولارية المحلول.

$$NaOH + HBr \longrightarrow NaBr + H_2O$$

الفصل 13 تفاعلات التأكسد والاختزال

13-1 طبيعة التأكسد والاختزال

13-2 حالات التأكسد (أعداد التأكسد)

13-3 وزن معادلات التأكسد والاختزال

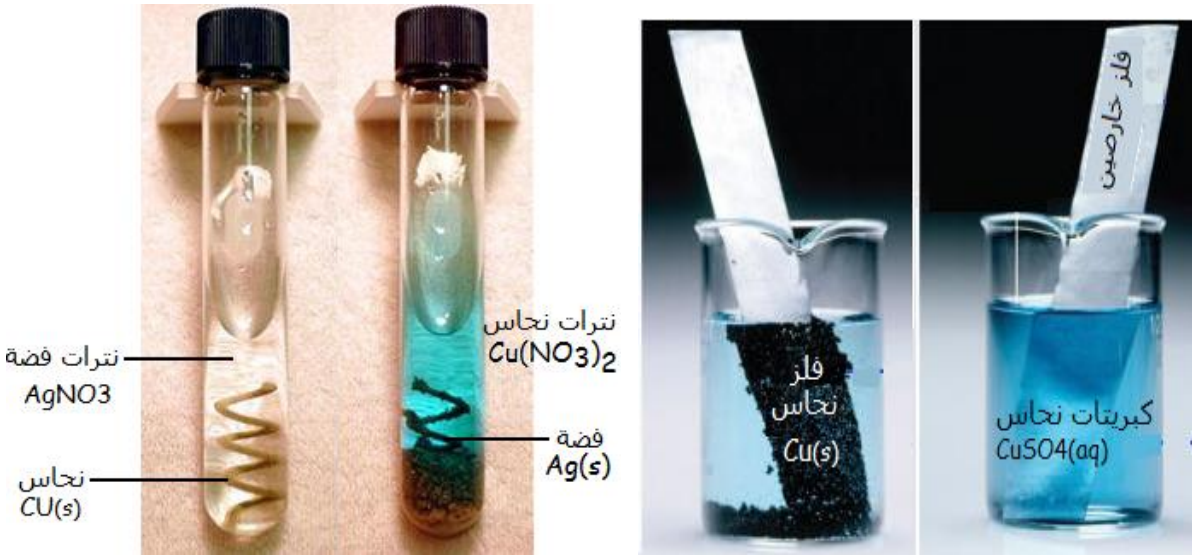
13-4 معايرات التأكسد والاختزال



إرتبط مفهوم التأكسد بتفاعل العناصر مع عنصر الأكسجين واحتراقها فيه لتنتج الأكاسيد. وأطلق إسم الاختزال على عملية نزع الأكسجين من المادة. ثم تطور مفهوم التأكسد والاختزال بعد أن إتضح أن القوة الدافعة في هذه التفاعلات هي إنتقال الإلكترونات بين الذرات أو الأيونات أو الجزيئات في المواد المتفاعلة وأن عملية التأكسد أو الاختزال لا تقتصر على الإرتباط بعنصر الأكسجين أو نزعه.

13-1 طبيعة التأكسد والاختزال

يمكن فهم عملية إنتقال الإلكترونات و اكتسابها عملياً بغمر قضيب من فلز الخارصين في محلول من كبريتات النحاس. سيبدأ الفلز في الذوبان بمجرد وضعه في المحلول بينما يبدأ فلز النحاس في الترسيب ويختفي لون كبريتات النحاس الأزرق المميز، تدريجياً من المحلول (شكل 13-1-أ).



(أ) (ب)

شكل 13-1 إزاحة فلز بواسطة فلز أنشط

يزيح فلز الخارصين (الأكثر نشاطاً) فلز النحاس من المحلول في تفاعل أكسدة-إختزال. ذرة الخارصين تفقد 2 إلكترون (تتأكسد) و تتحول إلى الأيون Zn^{2+} الذي يذوب في المحلول. أيون النحاس (Cu^{2+}) يكتسب زوج الإلكترونات (يُختَزَل) ويتحول إلى ذرات متعادلة ($Cu(s)$) ترسب على سطح الخارصين. يتزامن ذلك مع إختفاء لون أيون النحاس (الأزرق) من المحلول.

$$Zn_{(S)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(S)}$$

من ناحية أخرى، غمر قضيب من النحاس في محلول نترات الفضة يؤدي إلى ترسيب الفضة ويكتسب المحلون لون نترات النحاس الأزرق(شكل 13-1-ب) .

$$Cu_{(S)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Cu(NO_3)_{2\ (aq)} + 2Ag_{(S)}$$

فلز الخارصين في محلول كبريتات النحاس، وفلز النحاس في محلول نترات الفضة عناصر مُكوّنة من ذرات متعادلة كهربائياً. هذه الذرات تفقد الكترونات وتتحول إلى أيونات موجبة الشحنة (Zn^{2+} و Cu^{2+}).
يمكن توضيح عملية إنتقال الإلكترونات هذه بفصل كل تفاعل إلى 'نصفي تفاعل'.

1. تفاعل الخارصين مع كبريتات النحاس:

أكسدة $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

إختزال $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

2. تفاعل النحاس مع نترات الفضة:

أكسدة $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

إختزال $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag^0$

- التأكسد هو فقدان إلكترونات من قِبَل مادة ينتج عنه زيادة في الشحن الموجبة أو نقصان في الشحن السالبة للذرات أو الأيونات.
- الاختزال هو اكتساب إلكترونات ينتج عنه نقصان في الشحن الموجبة أو زيادة في الشحن السالبة للذرات أو الأيونات.

$$\underset{\text{عامل مؤكسد}}{Cu^{2+}} + 2e^- \rightleftharpoons \underset{\text{عامل مختزل}}{Cu^0}$$

التفاعلات التي يحدث فيها إنتقال الكترونات تسمى تفاعلات تأكسد – إختزال، والتأكسد والاختزال عمليتان متلازمتان لا يمكن حدوث أحدها دون الآخر . أيضا ولنفس السبب فإن عدد الإلكترونات المفقودة دائما يساوي عدد الإلكترونات المكتسبة في التفاعل. ذلك لأن الإلكترونات لا يمكن أن تبقى حرة بعد نهاية التغير الكيميائي.

2-13 حالات التأكسد (أعداد التأكسد)

يتعلق تعريف التأكسد والاختزال بفقد أو اكتساب إلكترونات بالمركبات الأيونية. في المركبات التساهمية تتكون مركبات جزيئية لا تحتوي على أيونات وبالتالي لا يتضح فيها إنتقال إلكترونات من عنصر إلى عنصر آخر. على سبيل المثال تفاعل الأكسجين مع الكبريت، أو تفاعل أكسيد القصدير مع الكربون تفاعلات تأكسد-اختزال يحدث فيها انتقال 'جزئي' للإلكترونات إلا أن المعادلات لا تحتوي على أيونات ولا يظهر فيها إنتقال الإلكترونات.

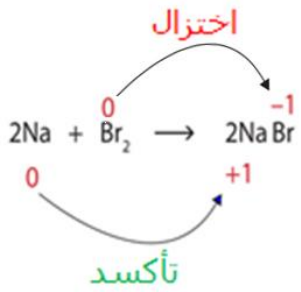
$$S_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$$

$$SnO_{2(S)} + 2C_{(S)} \rightarrow Sn_{(S)} + CO_{2(g)}$$

مصطلح أعداد التأكسد (أو الذريّة) عبارة عن أرقام تخصص للذرات في مركب بحيث تحمل كل ذرة شحنة إفتراضية (موجبة أو سالبة) وذلك للتمكن من متابعة أعداد الإلكترونات في كل ذرة ومن ثم تحديد العامل المؤكسِد والعامل المختزِل.

تنتقل الإلكترونات من ذرة إلى أخرى في جميع تفاعلات التأكسد والاختزال ويحدث تغير في حالة التأكسد. على سبيل المثال، عنصر البروم (Br) يتفاعل مع الصوديوم (Na) وينتج مركب بروميد الصوديوم (NaBr) (شكل 13-2).

عدد التأكسد في ذرة الصوديوم وفي جزيئ البروم قبل التفاعل يساوي صفراً. بعد التفاعل يتغير عدد تأكسد الصوديوم من صفر إلى 1+ وعدد تأكسد بروم من صفر إلى 1- . أي أن تأكسد الصوديوم رافقتة زيادة في عدد التأكسد (عدد التأكسد أصبح أكثر موجبية)، وإختزال بروم رافقه نقص في عدد التأكسد (أصبح أكثر سالبية).



شكل 13-2
حالات التأكسد

أيضاً في تفاعل المغنيزيوم (Mg) مع الأكسجين (O_2) تتغير حالة تأكسد الفلز من صفر إلى 2+ و حالة تأكسد الأكسجين من 0 إلى 2-.

$$\underset{0}{2\,Mg} + \underset{0}{O_2} \rightarrow \underset{+2\ -2}{2MgO}$$

حالة التأكسد عادة تساوي (عددياً) عدد التأكسد، و يستخدم المصطلحان بصورة متبادلة حيث أن قيمهما عادة متطابقة. الإختلافات بينهما محدودة و أهمها:

(1) القيم الرقمية لحالات التأكسد يرمز لها بالأرقام العربية (1، 2، 3 ...) بينما يرمز لأعداد التأكسد بالأرقام الرومانية (I، II، III ....)
هكذا تكتب صيغة الحديد الثنائي (Fe(II)) وليس Fe 2 . وتكتب صيغة أيون الكبريتات SO_4^{2-} وليس SO_4(II).

عدد التأكسد هو الشحنة التي يبدو كأن الذرة تحملها، مقداراً وإشارة، حسب قواعد متفق عليها.

(2) أعداد التأكسد تستخدم في تسمية المركبات غير العضوية و لا تستخدم حالات التأكسد.

(3) لأعداد التأكسد في المركبات التساندية معنى مختلف. هذه المركبات تتعلق بالعناصر الإنتقالية (فلزات المجموعات 3-12) حيث تختلف قواعد حساب الإلكترونات بسبب وجود الكترونات في غلاف الطاقة (d).

لتعيّن العامل المُؤكسِد والعامل المُختزِل في تفاعلات كيميائي:

$$2Al + 6HCL \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

عين أعداد التأكسد في جميع الذرات:

$$\overset{0}{2Al} + \overset{+1\ -1}{6HCL} \longrightarrow \overset{+3\ -1}{2AlCL_3} + \overset{0}{3H_2}$$

- ألومنيوم (Al) تأكسد ($0 \Rightarrow +3$) فهو عامل مُختزِل
- كلوريد الهيدروجين أُختزِل ($+1 \Rightarrow 0$) فهو عامل مُؤكسِد

قواعد تخصيص أعداد التأكسد

عدد التأكسد لا يساوي بالضرورة الشحنة على الأيون، لذلك و بالإتفاق تكتب أعداد التأكسد:

+1 ، -2 ، +3، . . .

وتكتب الشحن:

1+، 2- ، 3+ ...

تُخصص أعداد التأكسد للذرات وتطبق في حالات المركبات الأيونية و غير الأيونية حسب القواعد التالية:

1. عدد التأكسد لعنصر في حالته الحرة مثل Mg، K، H_2، He، P_4 و S_8 يساوي صفر
2. عدد التأكسد لأيون بسيط أحادي الذرة يساوي الشحنة على الأيون. مثلاً للأيونات Na^+ ، S^{2-} و Al^{3+} أعداد تأكسد تساوي 1 ، 2 و 3 على التوالي.
3. مجموع أعداد التأكسد في ذرات مركب متعادل يساوي صفر . وبالنسبة لأيونات متعددة الذرات مثل أيون الكبريتات (SO_4^{2-}) يكون المجموع الجبري لأعداد تأكسد الذرات المكونة للأيون مساوياً لشحنة الأيون .

بالإضافة للقواعد السابقة تطبق القواعد التالية عند تخصيص أعداد التأكسد لذرات معينة في مركب .

4. عدد التأكسد للفلزات القلوية يساوي +1 وللفلزات القلوية الترابية يساوي +2
5. عدد تأكسد الهالوجينات في الهاليدات يساوي -1
6. للهيدروجين عدد تأكسد يساوي +1 عدا في حالة إرتباطه بعنصر أقل كهرسلبية مثل عنصر من مجموعة القلويات أوالقلويات الترابية، حيث يكون عدد التأكسد بقيمة -1 .
7. عدد تأكسد الأكسجين عادة يساوي -2 ، لكنه يساوي -1 في مركبات فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وفوق أكسيد الصوديوم (Na_2O_2)، و في مركب فلوريد الأكسجين (OF_2)عدد التأكسد يساوي +2 (ذلك لأن عنصر فلور أعلى كهرسلبية من الأكسجين).
8. عدد تأكسد الكبريت يساوي -2 في مركبات الكبريتيد ويساوي +4 في مركبات الكبريتيت و +6 في الكبريتات.

عندما تتضارب قواعد أعداد التأكسد تُعتمد القاعدة الأعلى في الترتيب.

التكافؤ لا يساوي بالضرورة عدد التأكسد. التكافؤ قيمة ثابتة تساوي عدد الإلكترونات التي تنتقل من (أو إلى) ذرة عنصر لتصل الحالة الثمانية (الفصل 6)، بينما عدد التأكسد قيمة متغيرة تساوي عدد الشحن (موجبة أو سالبة) على الذرة.

على سبيل المثال أيون الحديد الثنائي يفقد الكترون و يتأكسد:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

- تكافؤ أيون الحديدوز يساوي 1 (فقد الكترون واحد وتحول إلى حديديك)
- عدد تأكسد الحديدوز يساوي 2 (وهو عدد الشحن على الأيون)

أيضاً عدد تأكسد عنصر حر بالضرورة يساوي صفر، لكن يكون لتكافؤ العنصر قيمة مغايرة.

مثال 13-1

عين أعداد التأكسد للذرات في المركبات التالية

(أ) $Cr_2O_7^{2-}$ (ب) KNO_3 (ج) H_2O_2, (د) AsO_4^{3-}

الإجابة

(أ) Cr: +6, O:-2 (ب) K:+1, N: +5, O:-2 (ج) H:+1, O:-1

(د) As:+5, O:-2

تمرين 13-1

تكافؤ الكربون في مركباته العضوية يساوي 4. حسب قواعد تخصيص حالة التأكسد وضح عدد تأكسد الكربون في المركبات التالية مع التعليق المناسب :

CH_3Cl, CH_2Cl_2, CCl_4, CH_4, $CHCl_3$

مثال 13-2

احسب عدد التأكسد لعنصر الحديد (Fe) في كلوريد الحديديك ($FeCl_3$).

الحل

$$\begin{array}{lll} Cl & 3 \times (-1) & = -3 \\ Fe & 1 \times (x) & = x \\ \hline x + (-3) = 0 & \therefore x = +3 & \end{array}$$

∴ عدد التأكسد لعنصر الحديد في مركب $FeCl_3$ يساوي +3

تمرين 13-2

احسب عدد التأكسد لعنصر الكبريت (S) في مركب رباعي ثيونات الصوديوم ($Na_2S_4O_6$)

3-13 وزن معادلات التأكسد والاختزال

يمكن وزن معادلات التأكسد والاختزال البسيطة مباشرة عن طريق الفحص وتعيين المعامل المناسب لكل ذرة في المركبات المتفاعلة. التفاعلات التالية أمثلة لتفاعلات تأكسد - اختزال يمكن وزنها عن طريق الفحص.

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 3SO_3$$

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$

معادلات التأكسد والاختزال المعقدة تتطلب إتباع أحد الطرق التالية:

أ. طريقة حالة التأكسد وتفضل في حالة المعادلات الجزيئية

ب. طريقة نصف التفاعل وتفضل في حالة المعادلات الأيونية

وزن معادلات التأكسد والاختزال: طريقة حالة التأكسد

خطوة 1: حدد أعداد التأكسد لجميع العناصر في المعادلة.

خطوة 2: من التغير في عدد التأكسد حدد العناصر المؤكسِدة والعناصر المختزِلة.

خطوة 3: احسب عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة في عمليتي التأكسد و الاختزال .

خطوة 4: أضرب أحد الأرقام أو جميعها في رقم مناسب للحصول على قاسم مشترك بحيث يكون عدد الإلكترونات المكتسبة مساوياً لعدد الإلكترونات الممنوحة ثم أستخدم الأرقام كمعاملات لوزن المعادلة.

وزن معادلات التأكسد والاختزال: طريقة نصف التفاعل

يفصل التفاعل إلى نصفين حيث يوزن كل نصف على حدة ثم يجمع نصفا التفاعل، لكن تختلف خطوات الوزن بإختلاف وسط التفاعل.

أولاً: تفاعل في وسط حمضي

خطوة 1: فصل المعادلة إلى تفاعل تأكسد وتفاعل إختزال.

خطوة 2: التأكد من وزن الذرات التي حدث فيها تغير في عدد التأكسد (التي تأكسدت أو أختزلت).

خطوة 3: وزن ذرات الأكسجين بإضافة H_2O للجهة التي تتطلب أكسجين.

خطوة 4: وزن ذرات الهيدروجين بإضافة H^+ في الجهة الأخرى من جزيئات الماء (2 من H^+ لكل H_2O أضيفت).

خطوة 5: التحقق من أن كل الذرات في نصف التفاعل موزونة، ثم وزن الشحن على جانبي التفاعل بإضافة عدد مناسب من الإلكترونات للجانب الأعلى موجبية و حساب مجموع الشحن في كل جانب بجمع حاصل ضرب معامل كل أيون في عدد الشحن على نفس الأيون.

خطوة 6: إعادة الخطوات في نصف التفاعل الأخر.

خطوة 7: التحقق من أن عدد الإلكترونات المُكتسَبة = عدد الإلكترونات الممنوحة.

إذا دعت الضرورة، يمكن ضرب أحد شطري التفاعل أو كلاهما في عوامل مناسبة للوصول لأعداد متساوية من الإلكترونات .
بعد جمع نصفي التفاعل يمكن التخلص من الإلكترونات في جانبي المعادلة و التحقق من أن الشحنة النهائية على جانبي المعادلة متساوية للحصول على المعادلة الأيونية الموزونة.

ثانياً: تفاعل في وسط قاعدي

في المحلول القاعدي تكون الهيمنة لأيونات الهيدروكسيد (OH^-) وجزيئات الماء (H_2O).

ابدأ بنفس خطوات وزن نصفي التفاعل كما في حالة الوسط الحمضي (الخطوات 1- 5)، ثم إتبع الخطوات التالية للتحويل للوسط القاعدي.

خطوة 6 : أضف OH^- بعدد H^+ لجانبي التفاعل.

خطوة 7 : أجمع الأيونات OH^- و H^+ في كل جانب لتكوّن جزيئات H_2O.

خطوة 8 : تخلص من جزيئات H_2O الموجودة على جانبي التفاعل.

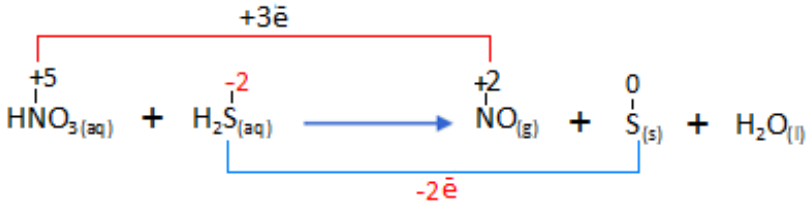
مثال 3-13

استخدم طريقة حالة التأكسد لوزن المعادلة التالية

$$HNO_{3(aq)} + H_2S_{(aq)} \rightarrow NO_{(g)} + S_{(S)} + H_2O_{(\ell)}$$

الإجابة

خطوة 1 :



خطوة 2 : العامل المؤكسِد نيتروجين (N) و العامل المختزِل كبريت (S)

خطوة 3 : القاسم المشترك للرقمين 3+ و 2- هو الرقم 6

الإلكترونات المكتسبة = الإلكترونات الممنوحة = 6

$$2 \times (+3e^-) = +6e^-$$

خطوة 4 :

استخدام الأرقام 3 و 2 كعوامل لوزن المعادلة :

$$2HNO_{3(aq)} + 3H_2S_{(aq)} \longrightarrow 2NO_{(g)} + 3S_{(S)} + H_2O_{(\ell)}$$

مثال 13-4

في وسط حمضي استخدم طريقة نصف التفاعل لوزن المعادلة التالية:

$$H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + Cr_2O^{2-}_{7(aq)} \rightarrow Cr^{3+}_{(aq)} + Cl_{2(g)} + H_2O_{(\ell)}$$

الإجابة

خطوة 1: (تفاعل إختزال) $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$

خطوة 2: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$

خطوة 3: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

خطوة 4 : $14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

خطوة 5 : $6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

خطوة 6: (تفاعل أكسدة)

$$Cl^- \rightarrow Cl_2$$

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2$$

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$3(2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-)$$

$$6Cl^- \rightarrow 3Cl_2 + 6e^-$$

خطوة 7 :

$$\cancel{6e^-} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$6Cl^- \longrightarrow 3Cl_2 + \cancel{6e^-}$$

$$14H^+_{(aq)} + 6Cl^-_{(aq)} + Cr_2O^{2-}_{7(aq)} \longrightarrow 2Cr^{3+}_{(aq)} + 3Cl_{2(g)} + 7H_2O_{(\ell)}$$

تمرين 13-3

في وسط قاعدي استخدم طريقة نصف التفاعل لوزن المعادلة التالية

$$Pb \rightarrow PbO$$

4-13 معايرات التأكسد والاختزال



شكل 13-3
بيرمنغنات البوتاسيوم

مثلما تعين تراكيز المحاليل بإجراء معايرات التعادل، كذلك تستخدم معايرات التأكسد والاختزال في مجال الكيمياء التحليلية في تعيين تراكيز المحاليل بمعايرتها ضد محلول قياسي في تفاعل أكسدة - إختزال.
العوامل المؤكسدة القوية ذات تطبيقات واسعة في التحاليل الكيميائية، والكواشف الأكثر استخداماً كمواد قياسية في هذا المجال تشمل أيونات البيرمنغنات (MnO_4^-) والكرومات (CrO_4^{2-}) وثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) . من ناحية أخرى لا توجد للعوامل المختزِلة نفس الأهمية وذلك بسبب محاليلها غير المستقرة، وفي حالة استخدامها تُتبع طرق غير مباشرة في التحاليل وذلك بإضافة كمية زائدة ومحسوبة من الكاشف ومن ثم معايرة الكمية الزائدة ضد محلول قياسي من مادة مؤكسدة. المحاليل المائية للثيوكبريتات مستقرة نسبياً وهي ضمن عدد محدود من العوامل المختزلة المهمة في معايرات التأكسد والاختزال.

أمثلة لمعايرات التأكسد والاختزال

معايرات البيرمنغنات

معايرات البيرمنغنات من أهم المعايرات في مجال الكيمياء التحليلية. الكاشف المستخدم عادة هو بيرمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) ذو اللون الأرجواني الذي يجعله كاشفاً ذاتياً.
في التفاعل مع العوامل المختزلة يُختزَل المنغنيز في أيون البيرمنغنات من حالة التأكسد 7+ إلى الحالات التأكسدية 2+، 3+ ، 6+ ، حسب حمضية المحلول لكن عادة تجرى معايرات البيرمنغنات في الوسط الحمضي القوي حيث يضاف حمض الكبريتيك في دورق المعايرة ويكون ناتج التفاعل المنغنيز الثنائي(Mn^{2+}).

$$8H^+_{(aq)} + MnO^-_{4(aq)} + 5e^- \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$$

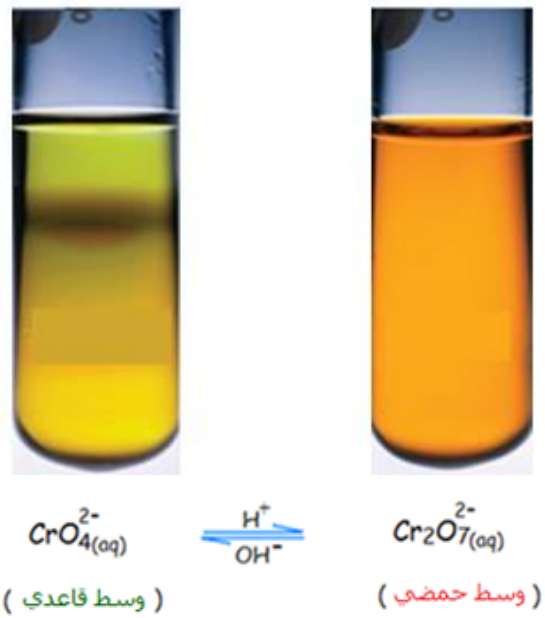
معايرات ثنائي كرومات البوتاسيوم

أيون الكرومات(CrO_4^{2-}) وأيون ثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) كلاهما يحتوي على الكروم بعدد تأكسد 6+، وفي تفاعلاتها تختزل ذرة الكروم إلى الحالة التأكسدية 3+.
محاليل ثنائي الكرومات برتقالية باهته وعادة يستخدم في معايراتها دليل ثنائي فينيل الأمين حيث يتغير اللون عند نقطة النهاية من اللون الأخضر (أيون الكروم الثلاثي) إلى اللون البنفسجي عند نقطة النهاية.

$$6e^- + 14H^+_{(aq)} + Cr_2O^{2-}_{7(aq)} \xrightarrow{\text{وسط حمضي}} 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O$$

يتحول محلول الكرومات (الأصفر) إلى ثنائي الكرومات (الأحمر-برتقالي) بإضافة فطرات من حمض. ويمكن إستعادة أيون الكروم الأصفر بإضافة محلول قاعدي (شكل 13-4).

.



شكل 13-4
كرومات (CrO_4^{2-}) وثنائي كرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) البوتاسيوم

معايرات اليود

تتطلب معايرات اليود عادة طرق غير مباشرة. تكتمل عملية المعايرة بإضافة كمية زائدة (ومحسوبة) من يوديد البوتاسيوم (KI) لمادة مؤكسِدة ومن ثم يُعاير اليود المتحرر (I_2) بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$) حيث تكافئ كمية اليود المتحرر كمية المادة المؤكسِدة.

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

يستخدم النشا كدليل في معايرات اليود، حيث يدل ظهور (أو إختفاء) اللون الأزرق المميز على نقطة النهاية (شكل 10-9).



شكل 10-9
إضافة اليود لمحلول النشا وظهور اللون الأزرق المميز.

مختصر الفصل

- يرتبط التأكسد بزيادة في عدد التأكسد (فقد الكترونات) والاختزال يتعلق بنقصان عدد التأكسد (إكتساب الكترونات).
- التكافؤ قيمة ثابتة تساوي عدد الإلكترونات التي تنتقل من (أو إلى) ذرة عنصر لتصل حالة الثمانية (الفصل 6)، بينما عدد التأكسد قيمة متغيرة تساوي عدد الشحن (الموجبة أو السالبة) على الذرة.
- تتعلق تفاعلات التأكسد والاختزال بإنتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى.
- تستخدم أعداد التأكسد لتتبُع سير الإلكترونات في الذرات، وتنسب للذرات حسب قواعد محددة.
- تستخدم معايرات التأكسد والاختزال لتعيين تراكيز المحاليل وذلك بمعايرتها ضد محلول قياسي في تفاعل أكسدة - إختزال.
- أهم الكواشف المستخدمة كمواد قياسية في تحاليل الأكسدة –إختزال هي البيرمنغنات (MnO_4^-) والكرومات (CrO_4^{2-}) وثنائي الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) .

تمارين الفصل

1-13 عيّن أعداد التأكسد في ذرات المركب H_3PO_4.

2-13 في المعادلة التالية وضح العامل المختزِل (الذي تأكسد) والعامل المؤكسِد (الذي أختُزِل).

$$2Na + Br_2 \rightarrow 2NaBr$$

3-13 حدد أعداد التأكسد في العناصر التي تحتها خط.

أ) $\underline{Si}H_4$ ب) $\underline{C}_3H_6$

ج) $\underline{Fe}S$ د) $\underline{Ca}Br_2$

4-13 عين أعداد التأكسد للذرات في المركبات التالية:

Cl_2 GeO_2 $Ca(NO_3)_2$

5-13 عين العامل المؤكسِد والعامل المختزِل في المعادلات التالية:

1. $MnO_2 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$
2. $CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$
3. $K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl \longrightarrow CrCl_3 + SnCl_4 + KCl + H_2O$

6-13 كم عدد التأكسد في ذرة الحديد في المركب $Na_4[Fe(CN)_6]$؟

7-13 عين أعداد التأكسد في ذرات المركبات التالية.

أ) N_2O_5 ب) $Na_2S_4O_6$

ج) Cl_2 د) GeO_2

8-13 وضح العامل المؤكسِد والعامل المختزِل في التفاعلات التالية؟

أ- $\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} \rightarrow \overset{+2\,-2}{S\,O_2}$

ب- $\overset{+1\,-1}{14HCl} + \overset{+1\,+6\,-2}{K_2Cr_2O_7} \longrightarrow \overset{+3\,-1}{2CrCl_3} + \overset{+1\,-1}{2KCl} + \overset{0}{3Cl_2} + \overset{+1\,-2}{7H_20}$

9-13 أكمل وزن المعادلات التالية بطريقة نصف التفاعل في وسط حمضي.

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2S \rightarrow Cr^{3+} + S \quad (1)$$

$$2Cl^- + MnO_4^- \rightarrow Cl_2 + Mn^{2-} \quad (2)$$

$$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-} \quad (3)$$

10-13 أكمل وزن المعادلات التالية بطريقة الفحص.

1. $Al + O_2 \rightarrow Al_2O_3$
2. $Na + F_2 \rightarrow NaF$
3. $Al_2O_3 + H_2 \rightarrow Al + H_2O$
4. $Fe_2S_3 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + S$
5. $Cu_2O + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$
6. $P_2O_5 + Cl_2 \rightarrow PCl_3 + O_2$

11-13 أكمل وزن تفاعل التأكسد – إختزال التالي بإفتراض وسط قاعدي.

$$MnO_2 + CrO_3^- \rightarrow Mn + CrO_4^-$$

12-13 أكمل وزن المعادلات التالية بطريقة نصف التفاعل.

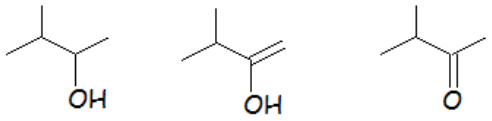
(أ) $Fe^{2+} + Cr \rightarrow Fe + Cr^{3+}$

(ب) $O^{2-} + F_2 \rightarrow O_2 + F^-$

13-13 المعقد حيث عدد التأكسد للفلز يساوي صفر هو:

(أ) $K_4[Fe(CN)_6]$ (ب) $K_3[Fe(CN)_6]$

(ج) $[Ni(CO)_4]$ (د) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$



1 2 3

14-13 حسب تناقص حالة التأكسد يكون ترتيب المركبات أعلاه

(أ) 1>2>3 (ب) 1>3>2

(ج) 2>3>1 (د) 2>1>3

15-13 في التحولات التالية وضح هل يحدث تأكسد أم إختزال.

(أ) $N_2 \longrightarrow NH_3$

(ب) $CH_3CH_2OHCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3$

(ج) $HCHO \longrightarrow HCOOH$

16-13 في التحولات التالية وضح هل يحدث تأكسد أم إختزال.

(أ) $CH_4 \rightarrow CO_2 + H_2O$

(ب) $NO_2 \rightarrow N_2$

(ج) $CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_3$

17-13 عين حالة التأكسد في جميع ذرات المركبات التالية.

1. فلوريد الكالسيوم (CaF_2)
2. الفورمالهيد (CH_2O)
3. أكسيد السيزيوم (CsO_2)
4. الإيثانول (CH_3CH_2OH)
5. أكسيد الحديد المغناطيسي (ماجنتيت Fe_3O_4)

18-13 في المركبات التالية ، احسب أعداد التأكسد في الذرات التي تحتها خط .

(أ) $Ca(\underline{N}O_3)$ (ب) $Na_2\underline{O}_2$ (ج) $Pb(\underline{I}O_3)_2$ (د) $K_2\underline{Cr}O_4$

19-13 في المركبات التالية ، احسب أعداد التأكسد في الذرات التي تحتها خط .

(أ) $K\underline{Cl}O_4$ (ب) $Na_2\underline{S}_2O_5$ (ج) $H\underline{Cl}O_2$ (د) $H_2\underline{O}_2$

20-13 في ما يلي حدد المعادلات المتعلقة بتفاعل تأكسد – إختزال وعين العامل المؤكسِد والعامل المختزِل في كل حالة .

(أ) $KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O$ (ب) $H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O$

(ج) $3Mg + 2AlCl_3 \rightarrow 2Al + 3MgCl_2$ (د) $Ca_{(S)} + H^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$

(هـ) $I^-_{(aq)} + Br_{2(l)} \rightarrow Br^-_{(aq)} + I_{2(S)}$ (و) $2NaHCO_{3(S)} \rightarrow Na_2CO_{3(S)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$

21-13 اكتب معادلة تفاعل الأكسدة – إختزال الموزونة والتي توضح تفاعل أيونات الفضة مع فلز الألومنيوم وإنتاج فلز الفضة وأيونات الألومنيوم.

الفصل 14 الكهروكيمياء

14-1 تفاعلات التأكسد والاختزال التلقائية

14-2 الخلايا الكهروكيميائية

14-3 القوة الدافعة الكهربائية و جهدالقطب القياسي

14-4 معادلة نيرنست وحساب الجهد غير القياسي

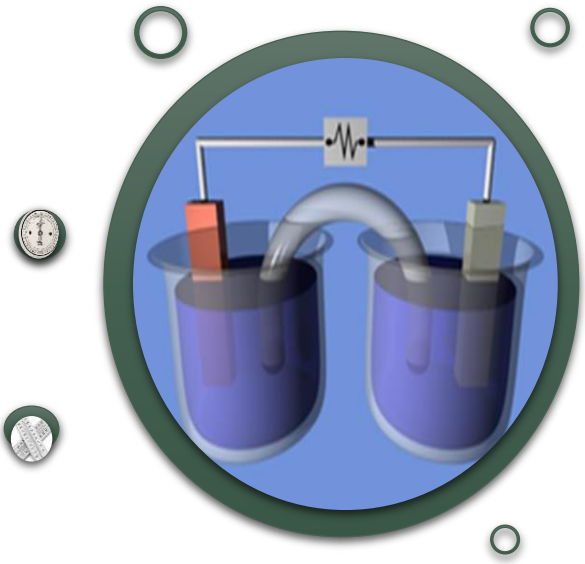
14-5 الاستخدامات التجارية للخلايا الكهربائية: الخلايا الفولتية

14-6 التحليل الكهربائي

14-7 الاستخدامات التجارية للتحليل الكهربائي

14-8 الاعتبارات الكمية للتحليل الكهربائي

14-9 العلاقة بين جهد الخلية ($E°_{cell}$)، ثابت الإتزان (K) والطاقة الحرة (ΔG)



الكهروكيمياء (أو الكيمياء الكهربائية) فرع من علوم الكيمياء يختص بدراسة العلاقة بين التغير الكيميائي والشغل الكهربائي، وكيفية تحول أحدهما إلى الآخر.

سيتواصل الحديث في مقدمة هذا الفصل عن تفاعلات التأكسد والاختزال التي درستها في الفصل الثالث عشر. فعلى أساسها يمكن فهم الكهروكيمياء. ذلك لأن ما يجري داخل الخلايا 'الكهروكيميائية' ما هو إلا تفاعلات تأكسد - إختزال كما سيتضح خلال دراسة هذا الفصل. تفاعلات التأكسد والاختزال، التلقائية منها و غير التلقائية، بالإضافة للجهد الكهربائي أو القوة الدافعة الكهربائية، التي تتعلق بالتغيرات داخل الخلايا بأنماطها المختلفة، تمثل الأساس في دراسة الكهروكيمياء.

تتمثل الدراسة العملية للكيمياء الكهربائية في نوعين من الخلايا الكهروكيميائية التي تستخدم فيهما تفاعلات التأكسد والاختزال:

أ- خلايا تستخدم تحرير الطاقة من تفاعلات تلقائية لتوليد الطاقة الكهربائية.

ب- خلايا للإستفادة من الطاقة الكهربائية في دفع تفاعلات كيميائية غير تلقائية و استخدامها في الإنتاج التجاري للعديد من المنتجات الصناعية.

1-14 تفاعلات التأكسد والاختزال التلقائية

درست في الفصل السابق تفاعل التأكسد والاختزال التلقائي بين فلز الخارصين (Zn) و أيونات النحاس (Cu^{2+}). وكيف أن الإلكترونات تنتقل من الأول إلى الثاني فيتأكسد الخارصين ويتكون الأيون Zn^{2+} ، بينما يُختَزَل أيون النحاس للفلز (Cu).

أيضاً درست أن التفاعل العكسي غير تلقائي، أي أن غمر فلز النحاس في محلول أيونات الخارصين لا يُحدث تغيير. التفاعل التلقائي يحدث دائماً بين العامل المؤكسِد الأقوى والعامل المختزِل الأقوى وتتكون عوامل مؤكسِدة وعوامل مختزِلة أضعف. من سير هذا التفاعل من اليسار إلى اليمين يتضح الآتي:

1. الأيون Cu^{2+} عامل مؤكسد أقوى من الأيون Zn^{2+}
2. فلز الخارصين (Zn) عامل مختزِل أقوى من فلز النحاس (Cu)

قارن فلز النيكل(Ni) مع (أ) النحاس و (ب) الخارصين:

(أ) الأيون Cu^{2+} عامل مؤكسِد أقوى من الأيون Ni^{2+}، وفلز النيكل (Ni) عامل مختزِل أقوى من فلز النحاس (Cu).

(ب) الأيون Ni^{2+} عامل مؤكسِد أقوى من الأيون Zn^{2+} ، وفلز الخارصين(Zn) عامل مختزل أقوى من فلز النيكل(Ni).

يتضح ذلك من معادلات التفاعلات التلقائية التالية:

$$Ni^{0}_{(S)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Cu^{0}_{(S)} \quad (أ)$$

$$Zn^{0}_{(S)} + Ni^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Ni^{0}_{(S)} \quad (ب)$$

تنتهي التفاعلات التلقائية بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، بينما تستخدم الطاقة الكهربائية لحث تفاعلات كيميائية غير تلقائية.

يمكن ترتيب الأيونات الثلاثة ترتيباً تنازلياً حسب قوتها كعوامل مؤكسِدة:

$$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$$

وينعكس هذا الترتيب عند مقارنة قوة الفلزات كعوامل مختزِلة :

$$Zn^{0} > Ni^{0} > Cu^{0}$$

توضح السلسلة الكهروكيميائية (الفصل الخامس قائمة 2-5) مقدرة عنصر معين على إزاحة عنصر يليه في القائمة من محاليله. القائمة (1-14) إمتداد لتلك القائمة، وفيها ترتب الفلزات حسب قوتها كعوامل مختزلة، وأيوناتها كعوامل مؤكسدة. ترتيب العناصر يأتي حسب قيم 'جهد الاختزال القياسي' الذي يعين في ظروف محددة من ضغط (1.0 ض.ج.) وتركيز (1.0 مول\دسم3) وذلك بالمقارنة مع مادة قياسية. قيمة الجهد تحدد قوة الفلز كعامل مؤكسِد وبالتالي هي التي تحدد إحتمال حدوث تفاعل تأكسد - إختزال تلقائي.

- المواد يسار السهم المزدوج أعلى القائمة عوامل مؤكسِدة تتناقص قوتها بالإتجاه إلى أسفل. هكذا يكون H^+ عامل مؤكسِد أقوى من Zn^{2+} و يكون F_2 عامل مؤكسِد أقوى من Cl_2,
- يمكن أن تتفاعل المواد يمين السهم المزدوج كعوامل إختزال. الأصناف يمين السهم في أسفل القائمة (مثل Li) هي الأقوى والتي في الأعلى (مثل F^-) هي الأضعف.
- يمكن إختيار الكواشف للمشاركة في تفاعل تأكسد – إختزال تلقائي في خلية كهربائية بإختيار عنصرين بفرق جهد مناسب.

مثال 1-14

ما هو التفاعل المحتمل في نظام يحتوي على خليط من قطع خارصين و كروم في أتصال مع محلول يحتوي على أيونات الخارصين (Zn^{2+}) والكروم (Cr^{3+}) بتركيز 1.0 مول\دسم^3.

الإجابة

أولاً أكتب نصفي التفاعل وعين قيم الجهد من القائمة 1-14 :

$$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^0_{(S)} \qquad E^o_{Cr3+/Cr} = -0.74\,V$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0_{(S)} \qquad E^o_{Zn2+/Zn} = -0.76\,V$$

حسب قيم جهود الاختزال يتضح أن أيون الكروم (Cr^{3+}) أكثر قابلية للإختزال من أيون الخارصين (Zn^{2+}). ذلك يعني أن فلز الكروم سيُختَزَل و فلز الخارصين سيتأكسد. أي أن نصف تفاعل الخارصين سينتهي به الحال كتفاعل تأكسد ويكون تفاعل التأكسد والاختزال كما يلي:

$$2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 3Zn^0_{(S)} \rightleftharpoons 2Cr^0_{(S)} + 3Zn^{2+}_{(aq)}$$

قائمة 1-14 | جهد القطب القياسي لنصف تفاعل بعض العناصر

التفاعل النصفي للإختزال في المهبط	الجهد القياسي E° (فولت)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(\ell)$	+1.78
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(\ell)$	+1.51
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(\ell)$	+1.33
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(\ell)$	+1.23
$NO_3^-(aq) + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O(\ell)$	+ 0.96
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(s)$	+0.77
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.520
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.340
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.0000
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	- 0.04
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	- 0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	- 0.25
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	- 0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	- 0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	- 0.76
$2H_2O(\ell) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	- 0.83
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	- 1.66
$Mg^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	- 2.70
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	- 2.71
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	- 3.04

2-14 الخلايا الكهروكيميائية

يعني تفاعل تأكسد - إختزال تلقائي أن طاقة نواتج التفاعل أدنى من طاقة المتفاعلات، وأن الطاقة الكامنة تتحرر ويظهر الفرق في طاقة النظام في شكل حرارة أو ضوء أوطاقة كهربائية.

- تتألف الخلية الكهروكيميائية من قطبين فلزيين مغمورين في محاليل إلكتروليتية. كل قطب فلزي ($M_{(s)}$) مع محلول من أيوناته (M^{n+}) يمثل نصف خلية.
- يمثل أحد نصفي الخلية المصعد ويجري فيه تفاعل التأكسد . نصف الخلية الآخر (المهبط) و يتعلق بتفاعل الاختزال.
- يتكون ما يعرف بالخلية الفولتية أو الخلية الجلفانية بعد وصل نصفي الخلية بجسر 'قنطرة ملحية '.
- المركم عبارة عن تجمع من خليتين أو أكثر موصولة على التوالي أو على التوازي.

تستخدم الخلية الكهروكيميائية تفاعل تأكسد -إختزال تلقائي و هي مصممة للإستفادة من الطاقة الكيميائية في توليد الطاقة الكهربائية.
في خلية خارصين – نحاس (شكل 14-1)، فلز الخارصين (Zn) مغمور في محلول كبريتات النحاس ($ZnSO_4$). القنطرة الملحية تحتوي على محلول الكتروليتي مثل نترات الفضة (KNO_3) أو كلوريد البوتاسيوم (KCl)، والغرض منها هو السماح بحرية تدفق الأيونات من نصف خلية إلى الآخر ومن ثم المحافظة على توازن الشحن الكهربائية في المحاليل مع إستمرار التفاعل الكيميائي.

$$Zn^0{}_{(S)} + Cu^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + Cu^0{}_{(S)}$$

تمثل المعادلة أعلاه التفاعل الكيميائي في الخلية الفولتية. تغلق الدائرة الكهربائية فتسري الإلكترونات عبر الدائرة الخارجية من قطب الخارصين (الأعلى سالبية) بإتجاه قطب النحاس (الأعلى موجبية). ذلك يعني أن تياراً كهربائياً يسري عكس هذا الإتجاه متزامناً مع سريان تيار من الأيونات خلال القنطرة الملحية بنفس شدة التيار الخارجي.
تكتمل الدائرة ويحدث نصف التفاعل (التأكسد) في الغرفة اليسرى حيث قطب الخارصين (المصعد). هنا تفقد ذرة خارصين زوج من الإلكترونات (تتأكسد) وتنتشر في المحلول في هيئة أيونات موجبة (Zn^{2+}) لتتعادل عند القنطرة الملحية مع أيونات الكبريتات.

$$Zn^0{}_{(S)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

ينتقل زوج الإلكترونات الناتج عن تأكسد الخارصين عبر السلك في الدائرة الخارجية ويصل الغرفة اليمنى حيث تتعادل أيونات النحاس 'الموجبة' في تفاعل الاختزال على سطح النحاس (المهبط).

$$2e^- + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu^0{}_{(S)}$$

يترسب النحاس على سطح المهبط فينمو القطب بينما يتآكل قطب الخارصين تدريجياً مع إستمرار سريان التيار الكهربائي، ويكون التفاعل الكامل في الخلية كما يلي:

$$Zn^{0}_{(S)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu^{0}_{(S)}$$

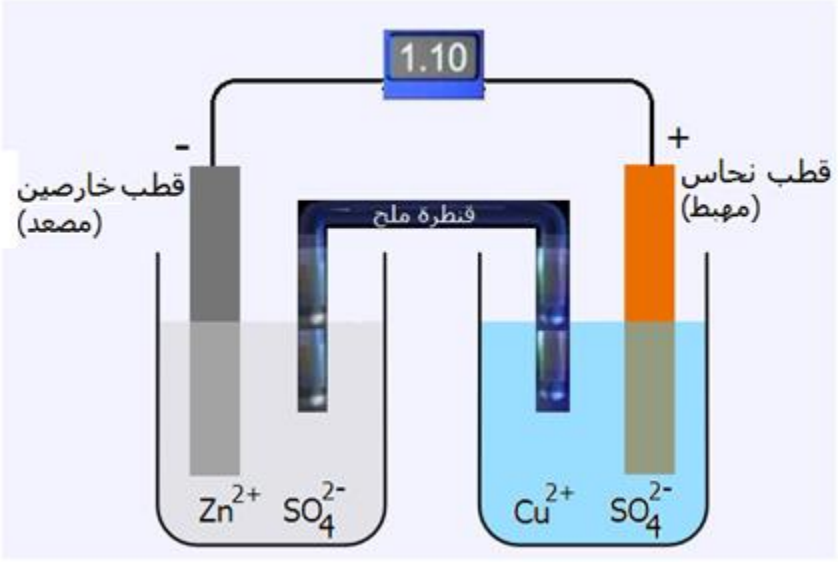
تُخصص مصطلحات معينة في الكهروكيمياء تتعلق بالمصعد والمهبط وذلك حسب التفاعل الذي يحدث عند الأقطاب. حسب هذه المصطلحات يخصص إسم 'مهبط' لقطب الخلية حيث تفاعل الاختزال و 'مصعد' للقطب حيث تفاعل التأكسد. هذه مصطلحات متوافق عليها وتطبق على جميع الحالات في الكهروكيمياء سواءً كانت خلايا كهروكيميائية أو خلايا تحليل كهربائي.

في الخلية الكهروكيميائية المصعد هو القطب السالب و المهبط هو القطب الموجب.

هكذا في الخلية الجلفانية (شكل 1-14) يحدث التأكسد في غرفة الخارصين فيكون عمود الخارصين هو المصعد بينما يمثل عمود النحاس مهبط الخلية.

أيونات Zn^{2+} تغادر المصعد الصلب وتدخل المحلول مخلفة الإلكترونات في قطب الخارصين الذي يكتسب شحنة سالبة.

تتعلق أيونات Cu^{2+} بسارية النحاس في غرفة المهبط وتلتقط الإلكترونات لتُختَزَل وتمنح القطب الشحنة الموجبة.



شكل 1-14
خلية كهروكيميائية (جلفانية)

في الغرفة اليمنى لوح من فلز النحاس (Cu) مغمور في محلول كبريتات النحاس($CuSO_4$)، وفي الغرفة المجاورة لوح خارصين (Zn) مغمور في محلول كبريتات الخارصين ($ZnSO_4$).

$$Zn^{0}_{(S)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \qquad Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}_{(S)}$$

أكسدة إختزال

الرموز الخطية الإصطلاحية للخلايا الجلفانية

توفر الرموز الخطية معلومات أساسية في الخلايا الجلفانية. هذه المعلومات تشمل طبيعة مادة الأقطاب والمحاليل وتوضح أنصاف الخلية التي تشكل المهبط والمصعد، كما توضح طبيعة المتفاعلات والنواتج في كل نصف خلية.

المركم عبارة عن مجموعة خلايا فولتية مصممة لعمل مشترك.

الرمز الخطي لخلية خارصين - نحاس (شكل 14-1)

(أ) نصف خلية المصعد:

$$Zn^{2+}_{(1.00M)}|Zn_{(s)}$$

تتضح طبيعة القطب ($Zn_{(s)}$ الخارصين) الذي يتأكسد وينتج Zn^{2+}. أيضاً تتضح طبيعة وتركيز المحلول في نصف الخلية ($1.00\ M\ Zn^{2+}$)

(ب) نصف خلية المهبط:

$$Cu_{(s)}|\ Cu^{2+}_{(1.00M)}$$

يتضح أن المهبط من النحاس، وأن الأيونات Cu^{2+} تُختَزَل لتكوّن $Cu_{(s)}$. أيضاً تتضح طبيعة وتركيز المحلول في نصف الخلية ($1.00\ M\ Cu^{2+}$)

تكتمل الخلية الجلفانية بربط نصفي الخلية (أ) و (ب) بواسطة جسر ملحي يرمز له بخط عمودي مزدوج (||) ويصبح رمز الخلية:

$$Cu_{(s)}|\ \ Cu^{2++}_{(1.00\ M)}||\ Zn^{2+}_{(1.00\ M)}\ |Zn_{(s)}$$

14-3 القوة الدافعة الكهربائية و جهدالقطب القياسي

بالإشارة لخلية خارصين / نحاس (Zn/Cu) (شكل 14-1) فإن قياس فرق الجهد الكهربائي بين القطبين يوفر مؤشر كمِّي لقابلية التفاعل الكيميائي التلقائي في الخلية. فرق الجهد يُعين بوحدة الفولت ويمثل المؤشر لميل الإلكترونات للتدفق خلال الدائرة الخارجية من مصعد الخلية (الخارصين) إلى المهبط (النحاس). ذلك يعني أن ميل الخارصين لفقد الكترونات أكبر من ميل النحاس، وميل أيون النحاس لاكتساب الإلكترونات أكبر من ميل أيون الخارصين، وهكذا فإن الخارصين يذوب بينما يترسب فلز النحاس.

القيمة القصوى للجهد الكهربائي في خلية يطلق عليها القوة الدافعة الكهربائية (emf) أو جهد الخلية ويرمز لها بالحرف (E).

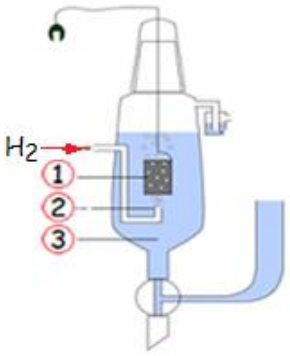
كتابة القوة الدافعة الكهربائية (E) في مختصر رموز الخلية بقيمة موجبة تعني (إصطلاحاً) تفاعل تلقائي، بينما تدل القيمة السالبة على تفاعل غير تلقائي. القوة الدافعة الكهربائية تمثل المقياس الكمِّي لقدرة خلية على إحداث تفاعل تأكسد - إختزال، ومن ثم القدرة على إنتاج تيار كهربائي.

لا يمكن تعيين القيمة المطلقة للجهد الكهربائي المطلوب لنزع الكترون من ذرة عنصر. السبب في ذلك يعزى لإختلاف قابلية العناصر لفقد (أو اكتساب) الإلكترونات. لكن يمكن دمج نصفي خلية من عنصرين مختلفين في خلية واحدة ومن ثم قياس فرق الجهد بين نصفي الخلية. أيضاً لأن جهد الخلية يتأثر بعوامل مثل تركيز الإلكتروليت وضغط الغازات ودرجة الحرارة فإن مقارنة جهود الخلايا تُعتمَد بتعيين فرق الجهد في ظروف قياسية ويطلق عليه حينئذ'جهد الخلية القياسي' و رمزه (E^o).

يمثل جهد الخلية القياسي خاصية مميزة لتفاعل التأكسد والاختزال في الظروف القياسية المعتمدة والتي تشمل تراكيز المحاليل (1.0 مول \دسم3)، درجة الحرارة (298K) وضغط الغاز (1.0 ض.ج.) بالإضافة لإعتماد مواد نقية للأقطاب.

قطب الهيدروجين القياسي (شكل 14-2) عبارة عن نصف خلية مكونة من قطب بلاتين في إتصال بغاز هيدروجين [1.0 ض. ج] وأيونات هيدروجين [1.0 مولار]. هذه الخلية تمثل القطب المرجعي لتعيين الجهد في تفاعل نصفي خلية فولتية.

لجهد تفاعل التأكسد والاختزال في قطب الهيدروجين في الظروف القياسية قيمة متفق عليها تساوي صفر فولت (0.00V) وتمثل بنصف التفاعل التالي (يكتب بأي جهة) .



شكل 14-2
قطب الهيدروجين القياسي

① قطب بلاتين
② غاز هيدروجين(1 ض.ج.)
③ حمض هيدروكلوريك (1.0 مول\دسم3)

$$2H^+_{(aq,1\ M)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g,1atm)} \qquad E^o = 0.00V$$

$$H_{2(g,1atm)} \longrightarrow 2H^+_{(aq,1\ M)} + 2e^- \qquad E^o = 0.00V$$

هكذا يمكن قياس الجهد في أي نصف خلية بنسبتها لنصف خلية قطب الهيدروجين. القطب الذي يمنح إلكترونات لأيونات الهيدروجين يمثل العامل المختزِل في الخلية أو قطب التأكسد (المصعد)، والقطب الذي يكتسب الكترونات من الهيدروجين يمثل قطب الاختزال (المهبط).

تتكون 'سلسلة جهود الاختزال القياسية'بقياس جهود أنصاف الخلايا وترتيبها تنازلياً (القائمة 14-1).

جهد القطب القياسي (E°)

يمثل جهد القطب القياسي (E°) قابلية قطب (في إتصال مع أيوناته) لفقد أو اكتساب الكترونات في الظروف القياسية. هذا الجهد يتعلق بنصف التفاعل الممثِل لعملية الاختزال و يطلق عليه 'جهد الاختزال القياسي'. على سبيل المثال في خلية خارصين / نحاس (Zn/Cu) ، فإن جهد القطب القياسي لنصف تفاعل الخارصين في غرفة المصعد (E°_{Zn}) وكذلك بالنسبة لنصف تفاعل النحاس E°_{Cu} يشير إلى عمليات الاختزال التالية:

اختزال (مصعد) $\quad Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn^0_{(S)}$

اختزال (مهبط) $\quad Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(S)}$

لكلٍ من الأيون Cu^{2+} والأيون Zn^{2+} ميل محدد للإختزال باكتساب إلكترونات من من القطب المقابل، قابلية نصف تفاعل لمواصلة التقدم من اليسار إلى اليمين هي التي تحدد قيمة جهد الاختزال. وكلما كان جهد الاختزال أكبر كلما كانت فرصة الاختزال أكبر.

تعيين جهد القطب القياسي في خلية فولتية

يمكنك التنبؤ بمدى قابلية العناصر للإختزال بالإطلاع على قائمة جهود الاختزال القياسية. فكلما كانت قيمة جهد الاختزال القياسي أعلى كلما كانت هذه القابلية أكبر، أي كلما كانت صفة التأكسد أقوى. على سبيل المثال يوجد الفلور (F_2) في رأس القائمة بجهد يساوي 2.87+، وليثيوم (Li) في زيل القائمة بجهد 3.05- فولت. هذه القيم تتوافق مع قابلية الفلور القوية للإختزال (قدرته العالية كعامل مؤكسد)، كما تتوافق مع قابلية ليثيوم الكبيرة للتأكسد (فاعليته كمادة مُختزِلة).

جهد الاختزال القياسي للخارصين Zn^{2+} يساوي 0.76 - فولت، ويمكن أكسدته بواسطة قطب آخر بجهد إختزال قياسي أكبر من 0.76 - فولت، مثل H^+ أو Cu^{2+} أو F_2 :

H^+: 0.00 V Cu^{2+}: 0.16 V F_2 : 2.87 V

كما يمكن إختزاله بواسطة أي قطب بجهد إختزال قياسي أدنى من 0.76 - فولت مثل H_2 ، Na^+ أو Li^+ :

H_2 : −2.23 V Na^+ : −2.71 V Li^+: −3.05 V

من ناحية أخرى، ودون الحاجة لحساب قيم جهود الاختزال، يمكن التنبؤ بتلقائية العديد من تفاعلات التأكسد – إختزال بمجرد النظر إلى القائمة وتحديد موقع المادة المطلوبة. هكذا فإن أي صنف من مادة يسار نصف تفاعل في القائمة سوف يتفاعل تلقائياً مع مادة موجودة يمين نصف تفاعل أسفل منه. على سبيل المثال يتفاعل بروم (Br_2) تلقائياً مع أيون يوديد (I^-) ويتكون أيون البروميد (Br^-) واليود (I_2)، لكنه لا يتفاعل تلقائياً مع أيون الكلوريد (Cl^-).

حساب جهد الخلية القياسي

يمكن تعيين الجهد القياسي في خلية فولتية (E°_{cell}) بحساب:

(أ) الفرق بين جهد الاختزال القياسي للمادة التي تُختَزَل فعلاً وجهد الاختزال القياسي للمادة التي تتأكسد:

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{\text{المادة المختزَلة}} - E^\circ_{\text{المادة المؤكسَدة}}$$

(ب) حاصل جمع جهد الاختزال + جهد التأكسد

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{\text{إختزال}} + E^\circ_{\text{تأكسد}}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{\text{مهبط}} + E^\circ_{\text{مصعد}}$$

- في جميع الحالات القيمة الموجبة لجهد الخلية تعني أن التفاعل تلقائي.
- في قطبي الخلية الفولتية: القطب بأعلى قيمة موجبة لجهد الاختزال يمثل المهبط بينما يمثل القطب الآخر المصعد.

(أ) حساب جهد الخلية القياسي (E^0) من الفرق بين جهدي الاختزال

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{\text{المادة المختزَلة}} - E^\circ_{\text{المادة المؤكسَدة}}$$

بالنسبة لخلية خارصين\نحاس (شكل 14-1):

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{Cu^{2+}|Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}|Zn}$$

حيث

E°_{cell} ≡ الجهد القياسي في الخلية الفولتية

$E^\circ_{Cu^{2+}|Cu^0}$ ≡ جهد الاختزال القياسي للنحاس = $+0.340\ V$

$E^\circ_{Zn^{2+}|Zn^0}$ ≡ جهد الاختزال القياسي للخارصين = $-0.76\ V$

يتضح من قيم جهود الاختزال أن $E^\circ_{Cu^{2+}|Cu}$ أكبر من $E^\circ_{Zn^{2+}|Zn}$ ، وحينئذٍ تكون قيمة E°_{cell} موجبة ويكون التفاعل تلقائي (النحاس يُختزَل والخارصين يُؤكسَد).

$$E^\circ_{cell} = +0.340\ V - (-0.76\ V) = 1.101V$$

جهد الخلية القياسي في خلية خارصين \ نحاس (E°_{cell}) = 1.101 فولت

(ب) حساب جهد الخلية القياسي من حاصل جمع جهدي الاختزال و التأكسد

يمكنك حساب جهد الخلية القياسي (E^0) من حاصل جمع جهدي الاختزال و التأكسد:

أعكس إشارة جهد إختزال المادة المؤكسِدة (الخارصين) للحصول على جهد التأكسد:

$$Zn^0_{(S)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad , \quad E^0_{\text{تأكسد}} = +0.76\ V$$

جهد الخلية القياسي = جهد الاختزال + جهد التأكسد

$$E^0_{cell} = E^0_{\text{إختزال}} + E^0_{\text{تأكسد}}$$

$$E^0_{cell} = 0.340V + 0.76V = +1.10\ V$$

مرة أخرى يتضح أن حاصل جمع جهد الاختزال ($E^\circ_{Cu^{2+}|Cu}$) + جهد التأكسد ($E^\circ_{Zn|Zn^{2+}}$) أيضاً قيمة موجبة وأن التفاعل تلقائي.

4-14 معادلة نيرنست وحساب الجهد غير القياسي

تختلف ظروف الخلايا الفولتية الحقيقية، بصورة عامة، عن الظروف القياسية. الإختلافات في تركيز الأنيونات والكاتيونات يمكن أن تسبب فرق واضح بين الجهد في الخلية وجهد الخلية القياسي. كما أن الاختلاف في تركيز المحاليل يجعل جهد الخلية أكثر تأثراً بدرجات الحرارة.

للوصول لصيغة علاقة حسابية بين جهد الخلية القياسي والجهد في الظروف غير القياسية بالنسبة للتفاعل $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ ، يمكن تطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - (RT/nF)LnQ$$

حيث

E_{cell}	جهد الخلية في الظروف غير القياسية
E°_{cell}	جهد الخلية في الظروف القياسية
R	ثابت الغاز (8.31 جول\مول.كلفن)
T	درجة الحرارة المطلقة (K)
F	ثابت فراداي (96,485 كولوم\مول إلكترون)
n	عدد مولات الإلكترونات في المعادلة الموزونة لتفاعل الخلية.
Q	ثابت التفاعل الحراري ويساوي رائز التفاعل (الفصل 16).

عند درجة حرارة ثابتة عند $25^{\circ}C$ وبالتحويل للوغاريثم عشري تختزل معادلة نيرنست في الصيغة البسيطة التالية:

$$E_{cell} = E_{cell} - \left(\frac{0.0592}{n}\right)\log Q$$

مثال 14-3

احسب جهد الخلية المتوقع من التفاعل التالي حيث تركيز أيون الهيدروجين وأيون البروميد يساوي 0.10 و 0.25 مول\سم^3 على التوالي، وحيث الضغط الجزئي للأكسجين يساوي 2.50 ض.ج.

$$O^0_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4Br^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + 2Br^0_{2(l)}$$

الإجابة

استخدم قائمة جهود الأقطاب القياسية لتعيين جهد الخلية القياسي ($E°_{cell}$) للتفاعل:

تأكسد $4Br^-_{(aq)} \rightarrow 2Br^0_{2(l)} + 4e^-$ $\quad E^\circ_{ox} = -(+1.077) = -1.077\ V$

اختزال $O^0_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ $\quad E^\circ_{red} = +0.152\ V$

التفاعل الكامل:

$$O^0_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4Br^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + 2Br_{2(l)} \qquad E^\circ_{cell} = +0.1529\ V$$

استخدم معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية في الظروف المتغيرة. استخدم تراكيز المحاليل والضغط الجزئي للغاز لتعيين قيمة Q (الماء والبروم سوائل لا تشملها الحسابات).

$$Q = \frac{1}{P_{O2}[H^+]^4[Br^-]^4} = \frac{1}{(2.50\text{ض.ج})(0.10M)^4(0.25M)^4}$$

$$Q = 1.02 \times 10^6$$

عدد مولات الإلكترونات (n) في معادلة التفاعل = 4 مول e^-

بالتعويض في معادلة نيرنست والحل لإيجاد قيمة جهد الخلية في الظروف غير القياسية (E_{cell})

$$E_{cell} = +0.152\ V - (0.0257/4)\ \ln(1.02 \times 10^6)$$

$$E_{cell} = 0.063\ V$$

تمرين 14-2

احسب قيمة جهد الخلية الفولتية (E_{cell}) التالية:

$$Pt(s)|Fe^{2+}(0.1M),Fe^{3+}(0.2M)||Ag^+(0.1M)|Ag(s)$$

مثال 14-2

في خلية مؤسسة على التفاعل التالي، هل يكون التفاعل تلقائي ؟ إذا كان كذلك احسب جهد الخلية.

$$2NO_3^- + 8H^+ + 3Cu^0 \rightarrow 2NO + 4H_2O + 3Cu^{2+}$$

الإجابة

التفاعل مكون من نصفي التفاعل التاليين:

1- $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$ $\quad E^0 = 0.96V$

2- $Cu^{2+} + 2e^0 \rightarrow Cu^0$ $\quad E^0 = 0.34V$

يمكن استخدام المعادلة التالية لحساب جهد الخلية:

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{\text{المادة المختزَلة}} - E^\circ_{\text{المادة المؤكسَدة}}$$

قيمة جهد الاختزال للمادة المختَزلة $(E^\circ_{\text{المادة المختزَلة}})$ = 0.96

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{\text{المادة المختزَلة}} - E^\circ_{\text{المادة المؤكسَدة}}$$

قيمة جهد الاختزال للمادة المختَزلة $(E^\circ_{\text{المادة المختزَلة}})$ = $0.96V$

قيمة جهد الاختزال للمادة المؤكسَدة $(E^\circ_{\text{المادة المؤكسَدة}})$ = $0.34V$

$$E^\circ_{cell} = 0.96 - 0.34 = 0.62\ V$$

جهد الخلية (E°_{cell}) = 0.62 فولت

تمرين 14-1

احسب قيم جهود الاختزال ووضح هل يكون التفاعل الممثل بالمعادلة التالية تفاعل تلقائي.

$$Fe^{2+}_{(aq)} + Ni^0_{(S)} \rightarrow Fe^0_{(S)} + Ni^{2+}_{(aq)}$$

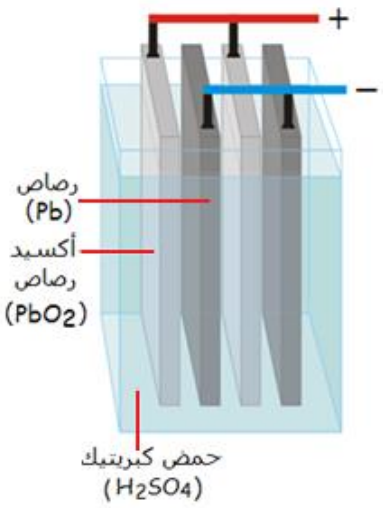
5-14 الاستخدامات التجارية للخلايا الكهربائية: الخلايا الفولتية

الخلايا الأولية والخلايا الثانوية

تعمل الخلايا الأولية كمصدر للتيار الكهربائي دون أن يسبق شحنها من مصدر خارجي . هذه الخلايا تستهلك مادتها الفعالة في عملية التفريغ حيث يتحول محتواها من طاقة كيميائية إلى طاقة كهربائية. هذه الخلايا لا يمكن إعادة شحنها.
الخلايا الثانوية قابلة لإعادة الشحن. يتحقق ذلك بسريان تيار كهربائي خلال الخلية حيث تتحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية وتصبح الخلية صالحة للاستخدام مجدداً.

مركم الرصاص (مركم السيارة)

يتكون مركم الرصاص (شكل 3-14) من 3 أو 6 خلايا ثانوية موصولة بالتوالي. كل خلية مكونة من زوج ألواح معزولة بلوح من مادة خاملة. أحد الألواح مصنوع من الرصاص (Pb) ويمثل مصعد الخلية. اللوح الآخر مكون من أكسيد الرصاص (PbO_2) ويمثل المهبط. الألواح مغمورة في محلول من حمض الكبريتيك مخفف و جهد الخلية الواحدة يبلغ 2.2 فولت عقب الشحن.



شكل 3-14
مركم الرصاص

التفريغ

التفاعلات التالية تبدأ تلقائياً مع قفل الدائرة

(1) تفاعل المصعد

$$pb^0_{(S)} + SO^{2-}_{4(aq)} \longrightarrow PbSO_{4(aq)} + 2e^-$$

(2) تفاعل المهبط :

$$PbO_{2(S)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + \longrightarrow PbSO_{4(aq)} + 2H_2O$$

(3) التفاعل الكامل:

$$pb^0_{(S)} + PbO_{2(S)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow PbSO_{4(S)} + 2H_2O$$

تستخدم الإلكترونات الخارجة من مصعد الرصاص كطاقة كهربائية وتعود للمهبط خلال الدائرة الخارجية.
يتحول كلا القطبين (الرصاص وأكسيد الرصاص) إلى كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) مع إستمرار التفاعل من اليسار إلى اليمين (معادلة 3)، وينخفض تركيز حمض الكبريتيك (الذي يتحول إلى ماء).
تكون كثافة محلول الحمض في المركم المشحون في حدود 1.3 جم\سم^3 وتنخفض مع التشغيل لتصل 1.05 جم\سم^3 حيث يفقد المركم فعاليته.
تقاس فعالية المركم بتعيين كثافة المحلول باستخدام الهيدروميتر (الفصل2).

إعادة الشحن

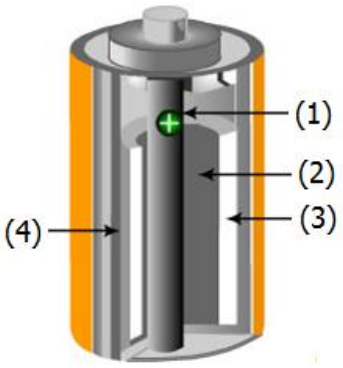
يتكون مركم الرصاص من خلايا ثانوية يمكن إعادة شحنها في عملية تُدفع فيها الإلكترونات من مصدر خارجي في الإتجاه المعاكس لمسارها أثناء التشغيل. يتحقق ذلك بدفع التفاعل العكسي - غير التلقائي- ليستمر حتى تكتمل إعادة الشحن:

$$2PbSO_{4(S)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow pb^0_{(S)} + PbO_{2(S)} + 2H_2SO_{4(aq)} \quad (4)$$

المركم الجاف (خلية خارصين-منغنيز)

خلية كهربائية إخترعها العالم لوكلانشي عام 1866. الخلية غير قابلة للشحن (خلية أولية)، تتميز بخفة الوزن ويُسر الحركة وتستخدم في المعدات الكهربائية المحمولة. الخلية (شكل 14-4) تتكون من وعاء من الخارصين يمثل مصعد الخلية (القطب السالب) وعمود من الجرافيت في مركز الخلية يعمل كمهبط (القطب الموجب). التفاعل يجري على سطح قطب الجرافيت (الخامل كيميائياً). وعاء الخارصين معبأ بعجينة مائية تحتوي على كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) وثاني أكسيد المنغنيز (MnO_2) ومسحوق كربون(C).

يتركز غاز الهيدروجين حول قطب الخلية الموجب (المصعد) ويتكون قطب جانبي يُحدِث قوة دافعة معاكسة تؤدي لوقف التفاعل في عملية تعرف بالإستقطاب. أكسيد المنغنيز (MnO_2) يستخدم كمزيل للإستقطاب وذلك بأكسدة الهيدروجين وتحويله إلى ماء قبل أن يتركز حول المهبط.



شكل 14-4 المركم الجاف

(1) عمود جرافيت(مهبط)

(2) كربون +أكسيد المنغنيز

(3) كلوريد النشادروخارصين (إلكتروليت)

(4) غطاء خارصين (مصعد).

تولد خلية لوكلانشي جهداً كهربائياً بين قطبيها يساوي 1.5 فولت والتفاعل الكيميائي أثناء التفريغ يمكن تمثيله بالخطوات التالية:

1. تأكسد مصعد الخارصين

$$Zn^0_{(5)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

2. إختزال المخلوط MnO_2/NH_4Cl عند مهبط الجرافيت

$$2NH^+_{4(aq)} + 2MnO_{2(S)} + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_{3(S)} + 2NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

خلية الوقود

خلية جلفانية تولد طاقة كهربائية من حرق وقود عضوي أو هيدروجين. خلية هيدروجين – أكسجين (شكل 14-5) تتكون من ثلاث غرف مفصولة بأقطاب من الجرافيت. الغرفة الوسطى تحتوي على محلول إلكتروليتي (عادة هيدروكسيد الصوديوم)

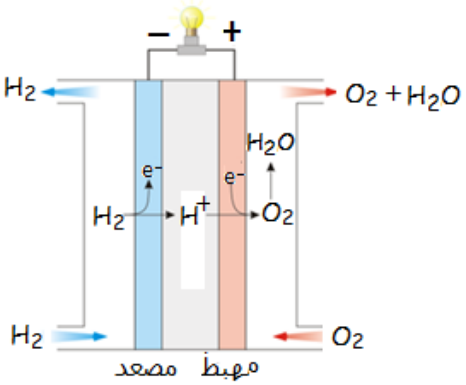
تفاعل الخلية:

المصعد $H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$

المهبط $O^0_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)}$

التفاعل الكامل

$$2H_{2(g)} + O^0_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O$$



شكل 14-5
خلية الوقود تنتج طاقة كهربائية من الأكسجين والهيدروجين.

خلية الوقود صديقة للبيئة حيث تقتصر المخلفات على غاز ثاني أكسيد الكربون والماء. كما أنها مناسبة للعمل في المناطق النائية أو المركبات الفضائية حيث توفر طاقة مستمرة دون الحاجة لرعاية.

مركم نيكل- كادميوم

خلية ثانوية (قابلة لإعادة الشحن) مكونة من أقطاب نيكل وكادميوم في عدد من الصور الكيميائية.
يتمثل التكوين الأساسي للخلية في مصعد من الكادميوم (Cd) ومهبط من أكسيد-هيدروكسيد النيكل (NiO(OH)) مع محلول إلكتروليتي من هيدروكسيد البوتاسيوم.
يتحول كلا القطبين أثناء التفريغ إلى هيدروكسيد، و الخلية قادرة لمنح جهد بمقدار 1.2 فولت

تفاعل الخلية أثناء التفريغ

المصعد يتأكسد في الوسط القاعدي:

$$Cd^0_{(S)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Cd(OH)_{2(S)} + 2e^-$$

المهبط يُختَزَل:

$$2NiO(OH)_{(S)} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_{2(S)} + 2OH^-_{(aq)}$$

التفاعل الكامل:

$$Cd^0_{(S)} + 2NiO(OH)_{(S)} + 2H_2O \rightarrow 2Cd(OH)_{2(S)} + 2Ni(OH)_{2(S)}$$

عند إعادة الشحن يجري التفاعل في الإتجاه المعاكس (من اليمين إلى اليسار).



شكل 14-6
مركم نيكل- كادميوم

خلية أيون الليثيوم

يتكون مركم أيون الليثيوم (شكل 14-7) من مجموعة خلايا ثانوية (قابلة لإعادة الشحن). يتراوح الجهد في الخلية من 3 الى 6 فولت ويستخدم المركم عادة في المعدات المحمولة. قطب الخلية الموجب (المهبط) مكون من أكسيد الليثيوم، والقطب السالب (المصعد) يتكون عادة من الكربون المسامي.

يسري التيار الكهربائي أثناء التفريغ وتتجه أيونات الليثيوم (Li^+) داخل الخلية من المصعد إلى المهبط خلال محلول الكتروليتي (لامائي) يحتوي على أيونات ليثيوم مع مركبات عضوية.
تكتمل إعادة شحن المركم بواسطة تيار خارجي بعد وصل القطب الموجب للمصدر بمهبط البطارية ويسري تيار من أيونات الليثيوم (موجبة الشحنة) في إتجاه المصعد لتستقر في مادته المسامية.



شكل 14-7
خلية أيون الليثيوم

14-6 التحليل الكهربائي

عند غمر لوح من الحديد في محلول من أيونات الكروم (Cr^{3+}) أو لوح من الخارصين (Zn) في محلول ملح النيكل، فإنك (بالرجوع للقائمة 14-1) لن تتوقع أن يكتسي فلز الحديد بطبقة من الكروم ولا فلز الخارصين بطبقة من النيكل.
لكن إذا توفرت طاقة كهربائية مناسبة من مصدر خارجي يصبح من الممكن تحقيق مثل هذه التفاعلات غير التلقائية. بعبارة أخرى يمكن عكس تفاعلات التأكسد والاختزال التلقائية في الخلية الفولتية ودفعها في مسار معاكس. الخلايا المتعلقة بتحويل الطاقة الكهربائية في تفاعل تأكسد- إختزال غير تلقائي إلى طاقة كيميائية تسمى خلايا التحليل الكهربائي. خلية التحليل الكهربائي تتكون من:

(1) مصدر لتيار كهربائي مباشر (D.C)
(2) مصهور مادة أيونية أو محلولها في مذيب مناسب
(3) أقطاب من فلزات أو جرافيت أو أشباه موصلات

في خلية التحليل الكهربائي المهبط هو القطب السالب والمصعد هو القطب الموجب.

بفعل التيار الكهربائي تهاجر الأيونات الى أقطاب الخلية. الأيونات الموجبة (كاتيونات) تتجه نحو القطب السالب (المهبط) و الأيونات السالبة (أنيونات) نحو القطب الموجب (المصعد).
كما جاء في توصيف أقطاب الخلايا (14-2) فإن مكان الاختزال هو المهبط و مكان التأكسد هو المصعد . هكذا يكون المهبط في خلية التحليل الكهربائي هو القطب السالب والمصعد هو القطب الموجب (عكس الحال في الخلية الكهروكيميائية).

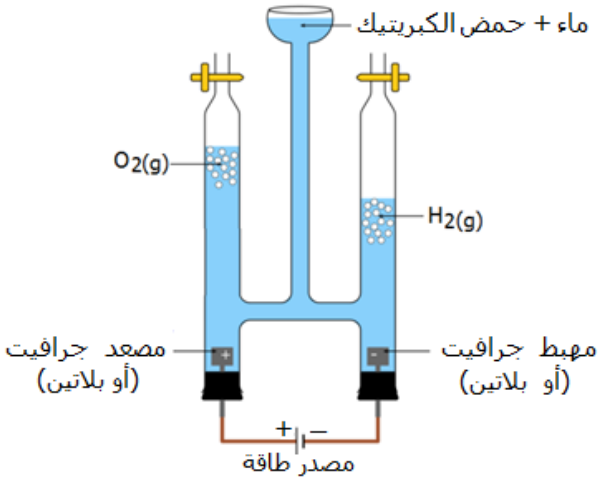
14-7 الاستخدامات التجارية للتحليل الكهربائي

يستخدم التحليل الكهربائي لمصهور الأملاح في المجال الصناعي لإستخلاص الفلزات القلوية والقلوية الترابية من أملاحها.
يُستخلص فلز الصوديوم بالتحليل الكهربائي في خلية داونز و ينتج غاز الكلور كناتج عرضي ، و يُستخلص الألومنيوم في خلية هول. أيضاً تُستخلص فلزات النحاس والرصاص والخارصين في خلايا التحليل الكهربائي بدرجات عالية من النقاء . وفي خلية التحليل الكهربائي لمصهور فلوريد الهيدروجين أو فلوريد البوتاسيوم يتصاعد غاز الفلور عند المصعد والهيدروجين عند المهبط. كما تستخدم تقنية التحليل الكهربائي في إنتاج هيدروكسيد وكلورات الصوديوم من محلول كلوريد الصوديوم. إضافة إلى ذلك يستخدم عدد من أنظمة خلايا التحليل الكهربائي في أغراض الطلاء الكهربائي للمنتجات الصناعية المختلفة بفلزات مثل النيكل والكروم والذهب والفضة. كما يستخدم التحليل الكهربائي للماء

في الإنتاج التجاري لغاز الهيدروجين والماء الثقيل (أكسيد الديوتيريوم D_2O) المستخدم في المفاعلات النووية (الفصل 19).

خلية تحليل الماء

تمثل خلية تحليل الماء (شكل 14- 8) أبسط خلايا التحليل الكهربائي، وتتكون من محلول الكتروليتي مثل محلول كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4) وقطبين من الجرافيت يسري خلالهما تيار مباشر. تفاعل الخلية ينتهي بتحليل الماء إلى عنصريه (أكسجين وهيدروجين) عند أقطاب الخلية:



شكل 14- 8
التحليل الكهربائي للماء
يتكون حجم من الأكسجين نتيجة تأكسد الماء في غرفة المصعد و يتكون ضعف هذا الحجم من الهيدروجين بإختزال الماء عند المهبط.

نصف تفاعل التأكسد عند المصعد:

$$2H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O^0_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$$

نصف تفاعل الاختزال عند المهبط:

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$$

التفاعل الكامل:

$$H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O^0_{2(g)} + 2H_{2(g)}$$

$$H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O^0_{2(g)} + 2H_{2(g)}$$

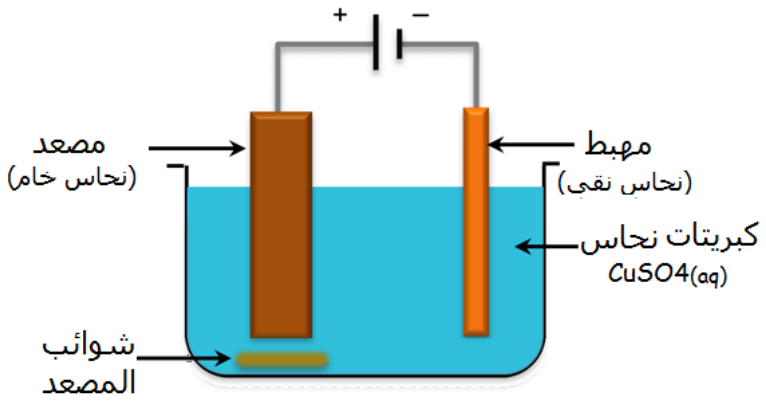
تنقية فلز النحاس

يتكون المصعد في خلية تنقية النحاس من الفلز الخام، و يتكون المهبط من قضيب من النحاس النقي. ينتقل النحاس من المصعد إلى المهبط مخلفاً وراءه الشوائب (شكل 14-9).

تتأكسد ذرات النحاس في المصعد وتتجه الأيونات Cu^{2+} من المصعد إلى المهبط

خلال محلول كبريتات النحاس الثنائي الحمضي لتفرغ الشحنة وتتحول إلى نحاس صلب يترسب على سطح المهبط. أثناء ذلك تهبط الشوائب إلى قاع الخلية مكونة محلول مائي يحتوي على خليط من أكاسيد و هيدروكسيدات فلزية.

تجري عملية التحليل تحت فولت منخفض (0.15 – 0.30 فولت) حتى لا تتأكسد شوائب الفلزات النفيسة مثل البلاتين (Pt)،الذهب (Au) والفضة (Ag) عند المصعد فتذهب مع شوائب المصعد وتستخلص في خطوات لاحقة.



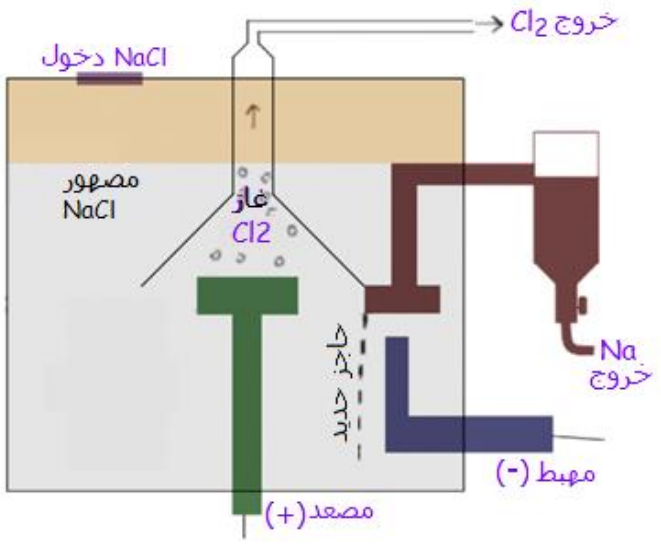
شكل 14- 9
تنقية فلز النحاس بالتحليل الكهربائي

إنتاج فلز الصوديوم في خلية داونز

يُستخلص فلز الصوديوم (Na) بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم الخام في خلية داونز عند درجات حرارة في حدود $600^{\circ}C$.
(تضاف مواد مثل كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) أو كلوريد البوتاسيوم (KCl) لخفض نقطة الإنصهار).

تتكون الخلية من أسطوانة مجهزة بمهبط (قطب سالب) من الحديد أو النحاس، ومصعد (قطب موجب) من الجرافيت. والخلية مصممة بحيث لا يلتقي فلز الصوديوم (Na) و عنصر الكلور (Cl) (شكل 14-10).

تتجه أيونات الصوديوم (Na^+) إلى المهبط مع سريان التيار الكهربائي حيث تُختزَل إلى ذرات الصوديوم (Na) التي تطفو و تتجه إلى الخارج من فتحة جانبية.
أيونات الكلوريد (Cl^-) تتجه إلى المصعد حيث تتأكسد إلى ذرات الكلور (Cl) التي تتحد لتكون جزيئات (Cl_2) تتجمع وتتجه إلى مخرج الغاز أعلى الخلية.



شكل 14- 10
خلية داونز و إنتاج فلز الصوديوم

التفاعلات عند الأقطاب

تأكسد $2Cl^-_{(\ell)} \longrightarrow Cl^0_{2(g)} + 2e-$ القطب الموجب

إختزال $Na^+_{(\ell)} + e \longrightarrow Na_{(\ell)}$ القطب السالب

التفاعل الكامل

$$2NaCl_{(l)} \longrightarrow Cl^0_{2(g)} + 2Na_{(l)}$$

يحدث التأكسد عند المصعد و الاختزال عند المهبط في جميع أنواع الخلايا.

إنتاج هيدروكسيد الصوديوم

يُنتَج هيدروكسيد الصوديوم تجارياً بالتحليل الكهربائي لمحلول مشبع من كلوريد الصوديوم باستخدام أقطاب من الجرافيت.
في المحلول المائي يتفكك جزيئ كلوريد الصوديوم لأيونات صوديوم وكلور:

$$NaCl_{(S)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

تتجه أيونات الصوديوم نحو القطب السالب (المهبط) فيما يتجه الكلور نحو القطب الموجب (المصعد).

عند المهبط

يُختَزَل الماء حيث أنه أكثر ميلاً لإكتساب الإلكترونات (حسب قيم جهود الاختزال القياسية).

$$2H_2O_{(\ell)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad -0.83V$$

ويبقى أيون الصوديوم في المحلول

$$Na^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Na^{0}_{(S)} \qquad -2.71V$$

عند المصعد

جهد التأكسد القياسي للماء (H_2O) وأيون الكلوريد (Cl^-) يساوي 1.23- و1.36- فولت على التوالي. ذلك يعني إتاحة تأكسد الماء قبل أيون الكلوريد، لكن ما يحدث فعلياً هو تأكسد أيون الكلوريد (Cl^-). يفسر ذلك بأن الفرق بين قيم الجهد ضئيل نسبياً ويمكن تجاوزه بزيادة الجهد الكهربائي (الفولت) في الخلية وذلك بالتحكم في مكونات الأقطاب وتركيز المحلول (الإلكتروليت).

إذن تتأكسد أيونات الكلوريد (Cl^-) وتتحد الذرة الناتجة (Cl) مع ذرة أخرى لتكون غاز الكلور (Cl_2) الذي يتصاعد من الخلية خلال مخرج الغازات.

$$2Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow Cl^{0}_{2(g)} + 2e^{-}$$

الحصيلة النهائية لعملية التحليل الكهربائي تصاعد غاز الكلور (من غرفة المصعد) وتصاعد غاز الهيدروجين من غرفة المهبط وبقاء أيونات Na^+ و OH^- (هيدروكسيد الصوديوم) في المحلول:

$$2H_2O_{(l)} + 2Na^{+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow Cl^{0}_{2(g)} + H_{2(g)} + 2Na^{+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$$

يمثل وجود شوائب من كلوريد الصوديوم في المنتج النهائي أحد عوائق هذه الطريقة. إستدعى ذلك استبدال مهبط الكربون بمهبط من الزئبق في طريقة بديلة لمُنتَج نقي وخالي من الكلوريد.

تتكون سبيكة صوديوم-زئبق (ملغم Na/Hg) في خلية الزئبق (شكل14-11). التفاعل الطارد للحرارة يؤدي إلى رفع جهد إختزال الصوديوم من ناحية، وخفض جهد إختزال الماء من الناحية الأخرى. نتيجة لذلك تُختَزَل كاتيونات الصوديوم (Na^+) (وليس جزيئات الماء) إلى ذرات الصوديوم (Na).

ينتقل ملغم الزئبق من الخلية ليتفاعل مع الماء في أحواض مجاوره ويتكون هيدروكسيد الصوديوم والهيدروجين ثم يعاد فلز الزئبق للاستخدام في دورة جديدة.

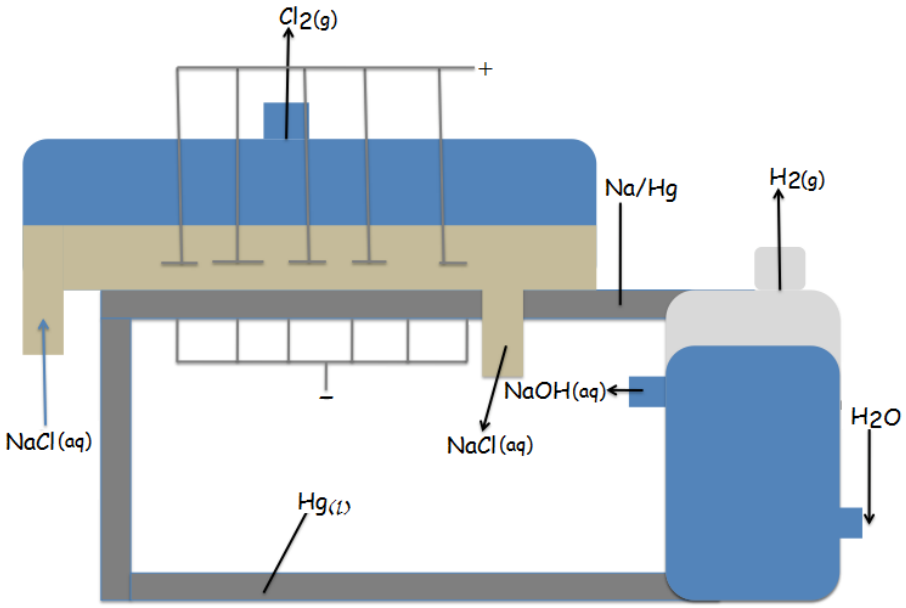
$$2Na/Hg + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2NaOH_{(aq)} + H^{0}_{2(g)} + Hg^{0}_{S}$$

يجفف محلول الهيدروكسيد في أحواض من الحديد للحصول على هيدروكسيد الصوديوم الصلب في حالة نقية.

التفاعل الكلي لإنتاج هيدروكسيد الصوديوم في خلية الزئبق:

$$2H_2O_{(l)} + 2Na^{+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow Cl^{0}_{2(g)} + H^{0}_{2(g)} + 2Na^{+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$$

ممارسة هذه التقنية - بالرغم من الإحتياطات المستخدمة حديثاً - تتعارض مع قوانين مكافحة تلوث البيئة والوائح الخاصة بسلامة العاملين. السبب يرجع لإحتمالات تسرب الزئبق وما يتبع ذلك من آثار بيئية ضارة.



شكل 14- 11 خلية الزئبق وإنتاج هيدروكسيد الصوديوم

إستخلاص الألومنيوم في خلية هول

يستخلص الألومنيوم تجارياً بالتحليل الكهربائي لخام البوكسيت ($Al_2O_3.xH_2O$) في خلية هول (شكل 14- 12). تسبق التحليل عمليات تنقية خام البوكسيت من الحديد والسليكا والشوائب الأخرى للحصول على أكسيد ألومنيوم نقي.

يضاف الكريوليت (خليط من فلوريد الصوديوم وفلوريد الألومنيوم) إلى أكسيد الألومنيوم النقي للحصول على مصهور عند درجة حرارة في حدود $1000^{\circ}C$.

$$2Al_2O_{3(S)} \xrightarrow{1000^{\circ}C} 4Al^{3+}_{(l)} + 6O^{2-}_{(l)}$$

يجري التحليل الكهربائي للمصهور تحت جهد كهربائي ضعيف لا يتجاوز 4 أو 5 أمبير، وتيار كهربائي عالي في حدود 50,000 إلى 150,000 أمبير.

يتكون المصعد (القطب الموجب) من أقطاب الجرافيت بينما يمثل وعاء الخلية (جرافيت) مهبط الخلية (القطب السالب).

تتأكسد أيونات الأكسيد (O^{2-}) عند المصعد إلى أكسجين (O_2)

$$6O^{2-}_{(aq)} \longrightarrow 3O^{0}_{2(g)} + 12e^{-}$$

مادة المصعد تتاكسد أيضاً فيتحتم تجديد الجرافيت من حين إلى آخر

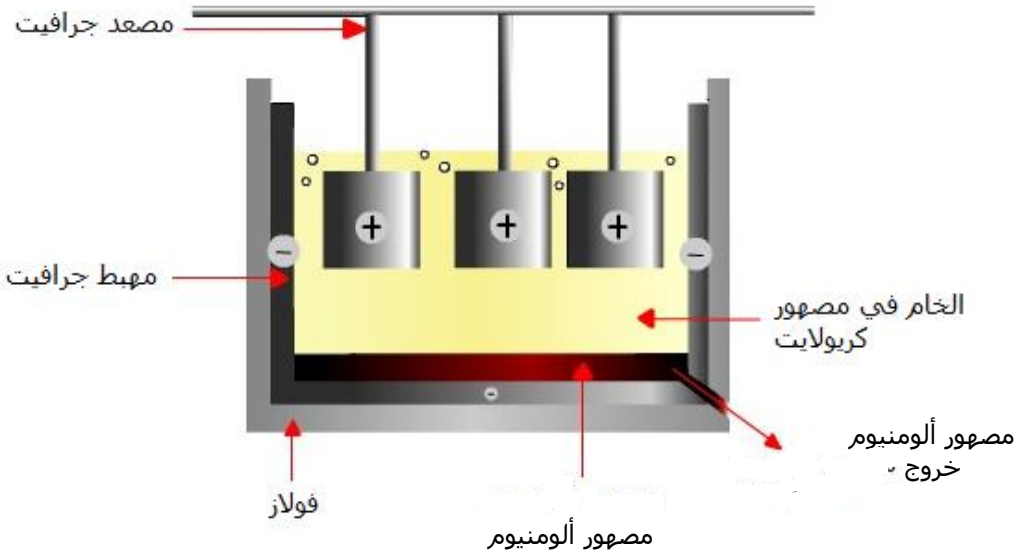
$$3C^{0}_{(S)} + 3O^{0}_{2} \longrightarrow 3CO_{2(g)}$$

تُختَزَل أيونات الألومنيوم (Al^{3+}) عند المهبط إلى Al

$$4Al^{3+}_{(aq)} + 12e^{-} \longrightarrow 4Al^{0}_{(S)}$$

ويكون التفاعل الكامل:

$$2Al_2O_{3(S)} \longrightarrow 4Al^{0}_{(l)} + 3O_{2(g)}$$

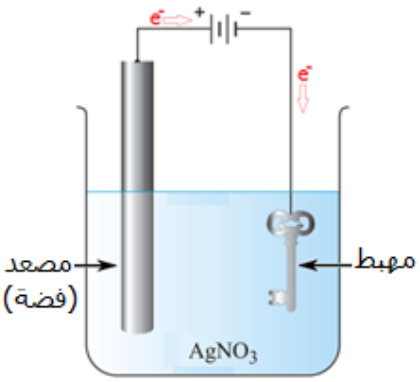


شكل 14- 12 خلية هول وإنتاج الألومنيوم

الطلاء بالتحليل الكهربائي

في تقنية الطلاء بالتحليل الكهربائي يستخدم قضيب أو صفيحة من فلز الطلاء (مثل فلز الفضة) كمصعد للخلية، وتستعمل المادة التي يراد طلاؤها (أواني أو معدات حديدية مثلاً) قطباً سالباً للخلية (مهبط). في الطلاء بالفضة يغمر قطبا الخلية في محلول الكتروليتي يحتوي على أيونات فضة (Ag^+).

تغلق الدائرة فيسري التيار الكهربائي وتتأكسد ذرات الفضة في سطح المصعد لتتحول إلى أيونات موجبة (Ag^+) تنتشر في المحلول وتطلق إلكترونات تتجه صوب المهبط عبر الدائرة الخارجية. أيونات الفضة تُختَزَل عند المهبط (باكتساب الإلكترونات القادمة من المصعد) وتترسب لتكون طبقة رقيقة من الفلز على سطح المهبط (شكل 14- 13).



شكل 14- 13
الطلاء بالكهرباء

$$(\text{مصعد}) \qquad Ag^0_{(S)} \longrightarrow Ag^+_{(aq)} + e^-$$

$$(\text{مهبط}) \qquad Ag^+_{(aq)} + e^- - Ag^0_{(S)}$$

الصدأ

يقصد بمصطح الصدأ، بصورة عامة، صدأ الحديد الذي يتألف أساسًا من أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد المائية:

$$Fe_2O_3.nH_2O$$
$$FeO(OH), Fe(OH)_3$$

هذه الأكاسيد ذات طبيعة مسامية و هي تتكون فتحتل حجماً أكبر من الحجم الأساسي للفلز مما يتسبب في ضعف وهشاشة الحديد وتخريب بنية المنشأة.

يُفسر الصدأ في الكيمياء بعملية كهروكيميائية تتكون فيها خلية جلفانية يعمل فيها الحديد كمصعد، و الأكسجين (في وجود H^+) كمهبط، بينما تمثل الرطوبة التي تتواجد على سطح الحديد إلكتروليت الخلية:

تفاعل المصعد $Fe^0_{(S)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

تفاعل المهبط $O^0_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \longrightarrow 2H_2O_{(l)}$

تفاعل الخلية:

$2Fe^0_{(S)} + O^0_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} \longrightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)}$ $\quad 1.67V$

تُعزز عملية الصدأ عوامل مثل وجود أملاح ذائبة في الماء و شوائب مثل أكاسيد الكبريت والكربون وكبريتيد الهيدروجين.



شكل 14- 14
فعل الصدأ في تآكل جسر حديدي على نهر ناندو.
(الصين)

أهم تقنيات الحماية من الصدأ

1. استخدام سبائك الحديد المشكّلة بخلط الفلز بعناصر فلزية ولافلزية للحصول على سبائك مقاومة للصدأ مثل سبيكة الصلب غير القابل للصدأ.
2. التشحيم أو الطلاء بفلزات غير قابلة للصدأ مثل الكروم (Cr) والنيكل (Ni) والقصدير(Sn).
3. الجلفنة: وهي الطلاء بفلز أعلى موجبية كهربائية من الحديد بحيث تكون له الأفضلية على الحديد في فقد الإلكترونات. الفلز المناسب لهذا الغرض هو فلز الخارصين (Zn).
4. الحماية الكهربائية: و يطلق عليها الحماية المهبطية (الكاثودية) وفيها تكون المنشأة الحديدية موصولة بفلز يتميز بجهد إختزال أدنى من فلز الحديد أي بفلز أنشط وأكثر قابلية للتأكسد من الحديد.
الفلز (الضحية) يعمل كمصعد يفقد الإلكترونات ويتآكل عوصاً عن الحديد. أهم الفلزات المناسبة لهذا الغرض فلز المغنيزيوم (Mg).
هذا النظام عبارة عن خلية جلفانية يعمل فيها فلز المغنيزيوم كمصعد وتعمل الرطوبة (الموجودة في التربة حيث يغمر الفلز) كإلكتروليت بينما يعمل غاز الأكسجين في وجود الهيدروجين كمهبط ، ويكون نصفي الخلية:

مصعد $Mg^0_{(S)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ $\quad 2.37\ V$

مهبط $O^0_{(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\quad 1.23\ V$

تُمثل تقنية الحماية المهبطية عاملاً مهماً في دراسات الجدوى الإقتصادية المتعلقة بالمنشآت الحديدية العملاقة مثل الجسور وخزانات المياه وخطوط أنابيب الغاز وغيرها.

قائمة 2-14 | مقارنة بين الخلية الكهروكيميائية وخلية التحليل الكهربائي

الخلية الكهروكيميائية (الجلفانية)	خلية التحليل الكهربائي
تُحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية.	تُحول الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية.
تُولد الكهرباء من تفاعل (تأكسد –إختزال) تلقائي.	تُوفر طاقة من الخارج لدفع تفاعل (تأكسد –إختزال) غير تلقائي.
يتكون النظام من نصفي خلية مفصولتين وموصولتين بجسر ملحي.	يتكون النظام من نصفي خلية مفصولتين وموصولتين بجسر ملحي.
يُوجد قطب مغمور في محلول الكتروليتي موصول بدائرة خارجية تسمح بسريان الإلكترونات بين القطبين في كل نصف خلية.	يُوجد قطب مغمور في محلول الكتروليتي موصول بدائرة خارجية تسمح بسريان الإلكترونات بين القطبين في كل نصف خلية.
يحدث تفاعل التأكسد عند المصعد والاختزال عند المهبط . المصعد يشكل القطب السالب والمهبط القطب الموجب.	يحدث تفاعل التأكسد عند المصعد والاختزال عند المهبط. المصعد يشكل القطب الموجب والمهبط القطب السالب.
تتوفر الإلكترونات من الوحدات التي تتأكسد. الإلكترونات تتجه من المصعد الى المهبط خلال الدائرة الخارجية.	تتوفر الإلكترونات من مصدر خارجي(مركم). الإلكترونات تتجه من المهبط الى المصعد خلال الدائرة الخارجية.

نصف تفاعل التأكسد $X \rightarrow X^{+} + e^{-}$	نصف تفاعل التأكسد $A^{-} \rightarrow A^{0} + e^{-}$
نصف تفاعل الاختزال $e^{-} + Y^{+} \rightarrow Y$	نصف تفاعل الاختزال $e^{-} + B^{+} \rightarrow B$
إجمالي تفاعل الخلية $A + Y^{+} \rightarrow X^{+} + Y$	إجمالي تفاعل الخلية $A^{-} + B^{+} \rightarrow A^{0} + B^{0}$

8-14 الاعتبارات الكمية للتحليل الكهربائي

قانون فاراداي الأول للتحليل الكهربائي

ينص قانون فاراداي على أن: كمية المادة المترسبة أو المتحررة عند القطب تتناسب تناسباً طردياً مع كمية الشحنة الكهربائية السارية خلال مادة إلكتروليتية.

$$W \propto Q$$

حيث W كمية المادة المترسبة و Q كمية الكهرباء (الشحنة) السارية

- الشحنة الكهربائية رمزها (Q أو q) وتعين بوحدة كولوم (C)
- الكولوم (C) وحدة عالمية (SI) مشتقة ويعادل كمية الشحنة الكهربائية التي تعبر نقطة معينة في دائرة كهربائية عند سريان تيار ثابت بقيمة واحد أمبير (1A) لمدة 1.0 ثانية.
- 1 كولوم ≈ شحنة 6.241×10^{18} إلكترون

كمية الشحنة (Q) = التيار بالأمبير (I) × الزمن بالثانية (s)

$$Q = I \times t$$

وحيث $W \propto Q$ ، يكون $W \propto I \times t$

$$W = z \times I \times t$$

حيث **z** ثابت يعرف بالمكافئ الكهروكيميائي و يمثل قيمة مميزة للمادة المترسبة.

عند سريان أمبير واحد من التيار (I=1) لمدة ثانية واحدة (t=1)، عندها يكون Q =1

ويكون:

$$W = z$$

يُعرّف المكافئ الكهروكيميائي بأنه: كتلة المادة المترسبة أو المستهلكة عندما يسري خلالها تيار شدته واحد أمبير لمدة ثانية واحدة، أي عندما يسري خلالها كولوم واحد من الشحنة الكهربائية.

- يترسب المكافئ الكهروكيميائي من عنصر عند سريان واحد كولوم.
- يترسب المكافئ الكيميائي (الكتلة المكافئة الجرامية) من العنصر عند سريان واحد فارادى.
- المكافئ الكيميائي يساوي 96,500 مكافئ كهروكيميائي.
- عند سريان واحد كولوم من الشحنة خلال محلول من نترات الفضة يترسب 0.001118 جم من فضة ، وهو المكافئ الكهروكيميائي للفضة.
- عند سريان واحد فارادى خلال محلول فضة يترسب:

96,500 × 0.001118 = 107.87 جم من الفضة وهي الكتلة المكافئة الجرامية (الوزن المكافئ الجرامي) للفضة.

قانون فاراداي الثاني للتحليل الكهربائي

عند سريان نفس القيمة من تيار كهربائي مباشر (D.C) خلال عدد من الإلكتروليتات فإن الكتل المترسبة أو المستهلكة من المواد المختلفة عند الأقطاب المقابلة تتناسب مع أوزانها المكافئة:

$$\frac{\text{كتلة المادة } A}{\text{كتلة المادة } B} = \frac{\text{الوزن المكافئ للمادة } A}{\text{الوزن المكافئ للمادة } B}$$

- الوزن المكافئ لعنصر أو مركب يساوي الكتلة المولية مقسومة على التكافؤ (التغير الحادث في حالة التأكسد).
- الوزن المكافئ لعنصر هو الكمية التي تتحد أو تزيح 1.00797 جم هيدروجين أو 7.9997 جم أكسجين، أو هو كتلة العنصر التي تتحرر في عملية تحليل كهرو-كيميائي بسريان 9.64853399×10^4 كولوم من الكهرباء.
- يتطلب ترسيب 1 مول من مادة كمية محددة من الكهرباء (بالفارادى). على سبيل المثال يتطلب ترسيب واحد مول من الصوديوم 1 فارادى، وترسيب واحد مول من المغنيزيوم 2 فارادى . . . وهكذا.

حسب قانون فارادى الأول:

$$W = z \times Q$$

ثابت فاراداي يساوي مقدار الشحنة الكهربائية المحمولة بواحد مول من الإلكترونات وتساوي 96,485 كولوم (96,500 كولوم لثلاث أرقام معنوية)

هكذا إذا كانت الشحنة (Q) = 96,500 كولوم (1 فارادى)، فإن كمية المادة المترسبة (W) تساوي الوزن المكافئ الجرامي (E) ويكون:

$$z = E/96,500$$

$$z1/\ z2 = E1/E2$$

وتكون الصيغة الحسابية للقانون:

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right)\left(\frac{M}{z}\right)$$

حيث:

m كتلة المادة بالجرام التي تحررت عند القطب

Q الشحنة الكلية التي مرت خلال المادة

F ثابت فاراداي ويساوي 96,500 كولوم\مول

M الكتلة المولية للمادة

z عدد التكافؤ للأيونات (الإلكترونات المنتقلة من أيون واحد)

Z وF و M قيم ثابتة في قانون فارادى . إذن كلما ترتفع قيمة (Q) تزداد قيمة (m).

بالنسبة لقانون فارادى الثاني فإن z و F و Q قيم ثابتة. إذن كلما كانت قيمة M/z (الوزن المكافئ) أكبر كلما إرتفعت قيمة (m).

في حالة تحليل كهربائي بتيار ثابت ومستمر:

Q = It

ومنها:

$$m = \left(\frac{It}{F}\right)\left(\frac{M}{z}\right)$$

ومنها:

$$n = \left(\frac{It}{F}\right)\left(\frac{1}{z}\right)$$

حيث:

m كمية المادة (عدد المولات) المتحررة (n = m/M)

t الزمن المستغرق لسريان التيار المستقر

ثابت فاراداي = مقدار الشحنة الكهربائية في واحد مول من الإلكترونات

ثابت فاراداي = 1 مول e^- = 96,485كولوم ≈ 96,500 كولوم

لحساب عدد مولات الإلكترونات المشاركة في تفاعل تحليل كهربائي يمكنك استخدام المعادلة التالية:

عدد مولات الإلكترونات = التيار (C/s) × الزمن (s) × (1مول e^- \ 96,500 C).

مثال 14-4

احسب كتلة النحاس المترسبة من محلول كبريتات النحاس ($CuSO_4$) في خلية تحليل كهربائي باستخدام تيار شدته 1.2 أمبير لمدة 4 ساعات

الإجابة

1. معادلة التفاعل الكيميائي (إختزال Cu^{2+} ألى Cu):

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(S)}$$

باكتساب 2 مول من الإلكترونات من المهبط ينتج 1 مول من النحاس

1 مول Cu ⇔ 2 مول إلكترون

2. الشحنة الكهربائية بوحدة كولوم (C)، تساوي حاصل ضرب التيار (أمبير) × الزمن (ث)

$$1.2 \text{ أمبير} \times 4.0 \text{ ~~ساعة~~} \times \left(\frac{3600 \text{ ث}}{1 \text{ ~~ساعة~~}}\right) = 17,280 \text{ أمبير.ث} = 17,280 \text{ كولوم}$$

3. عدد مولات الإلكترونات (1 مول e^- = 96,485كولوم)

$$17,280 \text{ ~~كولوم~~} \times \left(\frac{1 \text{ مول إلكترون}}{96,485 \text{ ~~كولوم~~}}\right) = 0.179 \text{ مول إلكترون}$$

4. عدد مولات النحاس وكتلة العنصر المترسبة:

$$0.179 \text{ ~~مول إلكترون~~} \times \left(\frac{1 \text{ ~~مول~~ } Cu}{2 \text{ ~~مول~~ إلكترون}}\right) \times \left(\frac{63.55 \text{ جم } Cu}{1 \text{ ~~مول~~ } Cu}\right) = 5.69 \text{ جم } Cu$$

مثال 14-5

احسب الزمن اللازم لترسيب 15.0 جم من الكروم (Cr) من محلول $CrCl_3$ بتيار شدته 1.8 أمبير

الإجابة

1. معادلة التفاعل:

$$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Cr_{(S)}$$

باكتساب 3 مول من الإلكترونات من المهبط ينتج 1 مول من الكروم

1 مول Cr ⇔ 3 مول إلكترون

2. عدد مولات الإلكترون المطلوبة

$$15 \text{ جم } Cr \times \left(\frac{1 \text{ ~~مول~~ } Cr}{52.0 \text{ جم } Cr}\right) \times \left(\frac{3 \text{ مول إلكترون}}{1 \text{ ~~مول~~ } Cr}\right) = 0.865 \text{ مول إلكترون}$$

3. الشحنة الكهربائية المطلوبة بوحدة كولوم (C)

$$0.865 \text{ مول إلكترون} \times \left(\frac{96,485 \text{ كولوم}}{1 \text{ مول إلكترون}}\right) \Leftrightarrow 83,460 \text{ كولوم}$$

4. الزمن (1 كولوم يعادل 1 أمبير.ثانية)

$$83,460 \text{ ~~كولوم~~} \times \left(\frac{1 \text{ ~~أمبير~~ ث}}{1 \text{ ~~كولوم~~}}\right) \times \left(\frac{1}{1.8 \text{ ~~أمبير~~}}\right) = 46,367 \text{ ث} = 12.88 \text{ساعة}$$

مثال 14-6

خليتان موصولتان على التوالي، تحتوي إحداهما على ملح من الذهب والأخرى على محلول من كبريتات نحاس ($CuSO4$) . بعد سريان تيار كهربائي لمدة 5 ساعات خلال الخليتين ترسب 9.85 جم من الذهب في الخلية الأولى.

إذا كان عدد التأكسد للذهب يساوي +3 . كم تكون كتلة نحاس المترسبة على المهبط في الخلية الثانية؟

الإجابة

(كتلة Au المترسبة)\ (كتلة Cu المترسبة) = (الوزن المكافئ لعنصر Au)\(الوزن المكافئ لعنصر Cu)

الوزن المكافئ لعنصر Au = 197\3 الوزن المكافئ لعنصر Cu = 63.5\2

كتلة نحاس المترسبة = 9.85 × 63.5 \ 2 × 197\3 جم = 4.7625 جم Cu

14-9 العلاقة بين جهد الخلية ($E°_{cell}$) ثابت الإتزان (K) والطاقة الحرة (ΔG)

العلاقة بين جهد الخلية، ثابت الإتزان و الطاقة الحرة يمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:

$$\Delta G^{O} = -RT\mathrm{Ln}K = -nFE^{O}_{cell}$$

حيث

ΔG^{O}	التغير في الطاقة الحرة في الظروف القياسية (كيلوجول\مول) وتساوي الفرق في طاقة المتفاعلات والنواتج
R	ثابت الغاز (8.314 جول.مول\كلفن)
K_{eq}	ثابت الإتزان
n	عدد الإلكترونات من معادلة الاختزال الموزونة
F	ثابت فاراداى (96,485 جول. فولت$^{-1}$ مول$^{-1}$)
E^{O}_{cell}	جهد الخلية القياسي
T	درجة الحرارة المطلقة

تكمن إهمية هذه العلاقة في التمييز بين التفاعلات التلقائية و التفاعلات غير التلقائية أو التفاعلات في حالة الإتزان، كما يتضح من القائمة (3-14)

قائمة 3-14 | الحالات الثلاث في تفاعل تأكسد – إختزال

الخلاصة	ΔG^O	E°_{cell}	K
تفاعل تلقائي في الخلية	قيمة سالبة	قيمة موجبة	>1
حالة إتزان	0	0	= 1
تفاعل غير تلقائي (التفاعل العكسي تلقائي)	قيمة موجبة	قيمة سالبة	< 1

تتيح المعادلة تعيين حساب الطاقة الحرة (ΔG^O) من قيمة جهد الخلية (E°_{cell}).

مثال 7-14

احسب الطاقة الحرة للتفاعل:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn^0_{(S)} \rightarrow Cu^0_{(S)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

الحل:

أولاً: حساب عدد الإلكترونات والجهد الكلي في الخلية

إختزال $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu^0_{(S)}$

تأكسد $Zn^0_{(S)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn^0_{(S)} \longrightarrow Cu^0_{(S)} + Zn^{2+}_{(aq)}$ $\quad E^O_{cell} = 1.10V$

الآن يمكن حساب الطاقة الحرة من المعادلة

$$\Delta G^O(KJ) = -96.5nE^\circ_{cell}$$

$$n = 2$$

$$E^O_{cell} = 1.10V$$

$\Delta G^O(KJ) = -96.5 \times 2 \times 1.10 = 0.212kJ$ (الطاقة الحرة)

تتيح المعادلة أيضاً تعيين حساب ثابت الإتزان (K) من قيمة جهد الخلية ($E^{\ominus}_{cell}$).

مثال 14-8

إذا كانت جهود الاختزال للسيريوم (Ce) والكوبولت (Co) تساوي 1.61+ و 1.84+ فولت على التوالي، احسب ثابت الإتزان (K) عند $25^{o}C$ للتفاعل التالي:

$$Ce^{3+}_{(aq)} + Co^{3+}_{(aq)} \rightarrow \quad Ce^{4+}_{(aq)} + Co^{2+}_{(aq)}$$

الإجابة

$$\Delta G^{O} = -RTLnK \quad = -nFE^{O}_{cell}$$

بإعادة ترتيب المعادلة ليكون K موضوع القانون:

$$E^{o} = \frac{RT}{nF} \ lnK$$

$$K = e\text{^}(nFE/RT)$$

حساب الفولت في الخلية:

$$E = +1.84 - 1.61 = 0.23V$$

$$T = 273 + 25 = 298\ K$$

بالإضافة لمعلومية القيم التالية وتعويض كل القيم في المعادلة يمكن إيجاد قيمة K

$$n = 1$$

$$F = 96{,}485\ C/mol$$

$$R = 8.314\ J/mol.K$$

$$K = e\text{^}((1)\ (96{,}485C/mol)(0.23V)/(8.314J/mol.K)(298\ K))$$

$$K = e\text{^}(8.956)$$

ثابت الإتزان (K) $= 7.76\times10^{3}$

مختصر الفصل

- شحنة 1 مول من الإلكترونات تسمى ثابت فارادى (F) وتساوي شحنة 1 إلكترون مضروبة في عدد أفوجادرو.
- 1 فاراداى يساوي 9.648×10^4 كولوم\فاراداى (كولوم\مول)
- حسب قانون فاراداى الثاني: وحدات الفاراداى التي يجب أن تسري خلال دائرة كهربائية لإنتاج أو إستهلاك واحد مول من مادة تكون دائماً عدد صحيح. عدد الوحدات هذه يعتمد على طبيعة المادة والتفاعل. على سبيل المثال:

2 فاراداى تنتج 1 مول من H_2

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

1 فاراداى ينتج 1 مول من Ag

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

3 فاراداى تنتج 1 مول من Al

$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

- يتطلب ا مول من الذرات أو الجزيئات عدد صحيح من الفارادى. يؤكد ذلك حقيقة وجود وحدة من الشحنة الطبيعية هي شحنة الإلكترون.

تمارين الفصل

1-14 عيّن حالة التأكسد في الذرات التالية:

أ- $Ag+$

ب- F_2

ج- $Cr_2O_7^{2-}$

(د) VO_2^-

2-14 عيّن حالة التأكسد في الذرات التالية:

(أ) CH_3OH

(ب) $HMnO4$

(ج) $CaC2$

3-14 عيّن تفاعلات التأكسد - إختزال في المعادلات التالية مع بيان العامل المختزل والعامل المؤكسد:

(أ) $4Ag^0 + 8CN^- + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 4Ag(CN)_2^- + H_2O$

(ب) $Na^+ + Cl^- \longrightarrow NaCl$

(ج) $CH_3OH + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

4-14 عيّن تفاعلات التأكسد - إختزال في المعادلات التالية مع بيان العامل المختزل والعامل المؤكسد:

(أ) $HSO^{3-} + H^+ \longrightarrow H2SO_3$

(ب) $Na + Cl \longrightarrow NaCl$

(ج) $O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2$

5-14 جهد الخلية القياسي لخلية (خارصين – نحاس) = 1.1 فولت ، ولخلية (خارصين – فضة) = 1.56 فولت. إذا كان الخارصين هو المصعد في الخليتين، أيهما يكون أكثر ميلاً للإختزال، أيونات النحاس (Cu^{+2}) أم أيونات الفضة(Ag^+) ؟

6-14 جهد الخلية القياسي لخلية جلفانية تستخدم 2 مول من الإلكترون في تفاعل الاختزال يساوي 0.59 V ، يكون ثابت الإتزان لتفاعل التأكسد والاختزال :

أ. 10^5 ب. 10^{20} ج. 10^5 د. 10

7-14 ارسم مخطط الخلية الفولتية التي يمثلها التفاعل التالي. وضح أنصاف تفاعل التأكسد والاختزال، أقطاب الخلية،إتجاه سريان الإلكترونات في الدائرة الخارجية وإتجاه سريان الأيونات الموجبة خلال الحاجز المسامي. رتب مكونات كل نصف خلية. وضح في كل حالة التفاعل التالي. أفترض أن التفاعلات تسير الى الأمام كما تشير المعادلة:

$$H_2O_2 + 2H^+ + Ba \longrightarrow 2H_2O + Ba^{2+}$$

8-14 ارسم الخلية الفولتية التي يمثلها التفاعل التالي. وضح المهبط والمصعد ونصف خلية التأكسد ونصف خلية الاختزال . كذلك وضح القطب الموجب والقطب السالب:

$$3Mg + 2Cr^{3+} \longrightarrow 3Mg^{2+} + 2Cr$$

9-14 ارسم الخلية الفولتية التي يمثلها التفاعل التالي. وضح المهبط والمصعد ونصف خلية التأكسد ونصف خلية الاختزال . كذلك وضح القطب الموجب والقطب السالب:

$$Zn + 2Ag^{+} \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag$$

10-14 أدنى قيمة لفرق الجهد اللازم لإختزال Al_2O_3 عند $500^{\circ}C$ تساوي :

(أ) 0.59 V

(ب) 2.5V

(ج) 2.90 V

(د) 1.59 V

11-14 جهد قطب الهيدروجين عند pH =10 يساوي:

(أ) 0.59 V

(ب) 0.00 V

(ج) -0.59 V

(د) -0.059 V

12-14 أعلى قوة توصيل كهربائي في المحاليل التالية توجد في:

(أ) 0.10 مولار حمض الإيثانويك

(ب) 0.10 مولار حمض كلوروإيثانويك

(ج 0.10 مولار حمض فلوروإيثانويك

(د) 0.10 مولار حمض ثنائي فلورو إيثانويك

13-14 احسب الفولت في الخلية المؤسسة على التفاعل التالي. هل يكون التفاعل تلقائي؟

$$5Ni + 2MnO_4^{-} + 16H^{+} \rightarrow 3Mn^{2+} + 8H_2O + 5Ni^{2+}$$

14-14 احسب الكتلة بالجرام للفلز المترسب بالتحليل الكهربائي للأملاح التالية لكل مول من الإلكترونات:

أ. $AlCl_3$

ب. $MgCl_2$

ج. $FeCl_3$

15-14 احسب حجم غاز الكلور (Cl_2) في الظروف القياسية من الضغط والحرارة الناتج عن تحليل محلول من $MgCl_2$ باستخدام تيار قوته 12.4 أمبير لمدة 60 دقيقة.

16-14 احسب كتلة $PbO2$ التي تُختزل بتفريغ تيار شدته 5.0 أمبير لمدة ساعتين من مركم الرصاص.

17-14 بين المنتج المتوقع عند كل من أقطاب الخلية عند التحليل الكهربائي للمحاليل التالية:

أ. $AgNO_3$

ب. $MgBr_2$

ج. $Hg(CH_3CO_2)_2$

د. $Al_2(SO_4)_3$

18-14 التحليل الكهربائي لأيون الكروم الثلاثي ($Cr^{3+}(aq)$) ينتج الكروم الثنائي ($Cr^{2+}(aq)$) .
احسب الزمن اللازم لإختزال الكروم الثلاثي إلى الكروم الثنائي في 500 مل من محلول الكروم الثلاثي تركيزه 0.15 مول\دسم3 باستخدام تيار قوته 0.158 أمبير.

19-14 اجب على الأسئلة التالية:

1- عرّف التحليل الكهربائي

2- ماهو الإختلاف بين خلية تحليل كهربائي وخلية فولتية؟

3- أي العنصرين يتطلب جهد أكبر ليحدث تحليل كهربائي: الأكسجين ($O_{2(g)}$) أم القصدير ($Sn_{(s)}$)

4-أين يحدث الاختزال في الخلية الفولتية و أين يحدث في خلية التحليل الكهربائي؟

20-14 نصف التفاعل (الاختزال) للخارصين هو:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^0 \longrightarrow Zn_{(S)}$$

احسب كتلة الخارصين المترسبة بتمرير تيار شدته 1.5 أمبير لمدة ساعة من الزمن ؟

21-14 (أ) احسب شحنة 1 جم - أيون من N^{3-} .

(ب) احسب الشحنة المطلوبة لإختزال 1 مول Al^{3+} إلى Al .

22-14 احسب الشحنة الكهربائية اللازمة لتأكسد 1 مول من FeO إلى Fe_2O_3.

23-14 بتمرير 0.20 فارادى من الشحنة الكهربائية خلال خليتي تحليل كهربائي تحتوي الأولى على كبريتات النحاس ($CuSO_4$) والثانية على نترات الفضة ($AgNO_3$) . بإفتراض تفاعل مهبطي فقط، احسب الكتلة (بالجرام) المترسبة من الفلز في كل من الخليتين.

24-14 احسب الزمن اللازم لطلاء سطح فلزي مساحته 80 سم^2 بطبقة من الفضة سمكها 0.005 سم باستخدام محلول من نترات الفضة ($AgNO_3$) و تيار شدته 3 أمبير.
(كثافة الفضة = 10.5 جم\سم^3)

25-14 احسب شدة التيار (بالأمبير) المطلوبة لتحرير 20 جرام من الكلور (Cl_2) من كلوريد الصوديوم ($NaCl$) في 45 دقيقة؟

26-14 إذا ترسب 0.2964 جم من النحاس نتيجة سريان تيار شدته 0.5 أمبير لمدة 30 دقيقة خلال محلول من كبريتات النحاس($CuSO_4$) احسب الكتلة المولية لعنصر النحاس.

$$Zn(S) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(S)$$

27-14 مستعيناً بمعادلة التفاعل أعلاه وبقيم جهود الاختزال القياسية لعنصري الخارصين والنحاس، احسب الجهد القياسي في خلية دانيال:

تفاعل (الاختزال) النصفي في المهبط	الجهد القياسي ($E°$) (فولت)
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.76
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.340 +

28-14 خلية كهربائية مكونة من قطب خارصين في محلول حمضي يحتوي على أيون الخارصين بتركيز 0.80 مول\سم^3 ، في إتصال (بواسطة جسر ملحي) مع محلول من أيونات الفضة تركيزه 1.30 مول\سم^3 يحتوي على قطب فضة. احسب جهد الخلية عند 298K.

29-14 احسب قيمة الطاقة الحرة ($\Delta G°$) في تفاعل تأكسد-إختزال ، حيث n=2 وثابت الإتزان (K) يساوي 5.7×10^{-2}.

30-14 احسب ثابت الإتزان في التفاعل التالي:

$$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15V$$

$$2Hg^0 \rightarrow Hg^{2+}_{2(aq)} + 2e^- \qquad -0.79V$$

الفصل 15 الحركية الكيميائية:

سرعة وميكانيكية التفاعلات الكيميائية

15-1 العوامل المؤثرة على سرعة التفاعلات الكيميائية

15-2 معدل سرعة التفاعل الكيميائي

15-3 قانون السرعة

15-4 قانون السرعة التكاملي

15-5 تأثير الحرارة على معدل سرعة التفاعل

15-6 نظرية التصادم

15-7 نظرية الحالة الإنتقالية (TST) و طاقة التنشيط (E_o)

15-8 عوامل الحفز وسرعة التفاعل



تتعلق الديناميكا الحرارية بدراسة تلقائية التفاعلات (أن يحدث تغير أو لا يحدث) وإلى أي جهة تتجه. لكنها لا تتعلق بشروط بدء التفاعل ولا بسرعته، ولا توفر معلومات بشأن الخطوات التى تمر بها المتفاعلات. من ناحية أخرى، الحركية الكيميائية تتعلق بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية وبالآلية (الخطوات) التي تمر بها المتفاعلات في طريق تحولها لمواد ناتجة، دون أن تشير إلى تلقائية التفاعل ولا لكونه طارد أو ماص للحرارة.

تشمل دراسة حركية التفاعلات تعيين تغير تركيز المتفاعلات -أو النواتج- بدلالة الزمن، بحيث يمكن تحديد سرعة تفاعل ما في لحظة معينة،كما تشمل دراسة العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل في ما يلي تركيز المكونات ودرجة الحرارة والضغط وغيرها.

تتباين سرعة التفاعلات الكيميائية حسب إختلاف التركيب الكيميائي وحسب المؤثرات الخارجية في الأنظمة المتفاعلة. وتتراوح سرعة التفاعلات من سريعة جداً (لحظية) كما هو الحال في التفاعلات الأيونية إلى بطيئة و إلى بطيئة جداً بحيث تصعب دراسة حركيتها حيث لا يمكن ملاحظة التغير الحادث إلا بعد مرور فترات زمنية طويلة.



(أ) إشتعال الخشب (ب) تخسُر الحليب (ج) صدأ الحديد (د) تحوُل الماس إلى جرافيت

شكل 15-1

التباين الكبير في معدلات سرعة التفاعلات التي تتدرج من تفاعلات سريعة جداً (أ) إلى تفاعلات بطيئة نسبياً (ب) إلى تفاعلات بطيئة (ج) إلى تحولات تكتمل خلال ملايين السنين (د)

1-15 العوامل المؤثرة على سرعة التفاعلات الكيميائية

تتأكسد (أو تنفجر) قطعة من فلز البوتاسيوم (K) فور تعرضها للهواء الرطب، في حين أت عنصراً نبيلاً مثل الذهب أو البلاتين يظل مغموراً في الماء أو تحت التراب على مر الزمن دون أن يطاله تغيير. أيضاً الهيدروجين الذي ينفجر في جو من غاز الفلور لا يبدو عليه تغيير يذكر في جو من غاز النيتروجين.

طبيعة المادة من أهم العوامل التي تحدد سرعة التفاعل، وفي ظروف معينة يكون لكل تفاعل سرعته المميزة التي يحددها التكوين الكيميائي للمادة المتفاعلة.

تشمل العوامل الخارجية التي يمكن التحكم فيها للسيطرة على سرعة تفاعل كيميائي: تركيز المتفاعلات و الحالة الطبيعية للمتفاعلات و درجة الحرارة ووجود عامل حفز، بالإضافة لتأثيرات الضغط في الأنظمة الغازية.

1. تركيز المتفاعلات ليحدث تفاعل يجب أن تتقارب جزيئات المتفاعلات (تتصادم). زيادة التركيز تعني إرتفاع وتيرة التصادمات بين الجزيئات ومن ثم زيادة معدل سرعة التفاعل. بتعبير آخر، كلما ازداد تركيز أحد المتفاعلات أو كليهما في حجم محدد يزيد معدل التصادمات وبالتالي تزيد سرعة التفاعل .

2. الحالة الطبيعية تُؤثر حالة المادة الطبيعية على معدل تردد التصادم. إذا كانت المتفاعلات في حالة تجانس – في محلول مائي مثلاً- فإن ذلك يعني فرص أكثر للإلتقاء والتصادم . و في حالة المواد الصلبة يُشكل حجم دقائق المتفاعلات العامل الرئيس في سرعة التفاعل، فكلما كانت الدقائق صغيرة كلما كانت مساحة السطح أكبر و كان التفاعل أسرع .

قد يستغرق حرق قطعة صماء من الخشب أياماً بينما تشتعل برادة الخشب وتتحول إلى رماد في لحظات. أيضاً عنصر مثل البيريليوم (Be) لا يتفاعل إلا ببطء، بينما تشتعل برادة العنصر تلقائياً في الهواء الطلق.

3. درجة الحرارة يتناسب معدل سرعة التفاعل طردياً مع الطاقة الحركية للجزيئات المتفاعلة. وحيث أن الحرارة تتعلق بمتوسط الطاقة الحركية فكلما ارتفعت درجة الحرارة كلما ارتفع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات وكلما ارتفعت وتيرة التصادمات وازدادت سرعة التفاعل.

قطعة من الخبز أو اللحم في البراد تقاوم التلف بضعة أسابيع أو عدة شهور، لكن تركها خارج البراد في يوم حار قد يؤدي الى تلفها ربما خلال ساعات. مفعول الفطريات والتفاعلات التي تؤدي إلى تلف المواد يبطيء مع خفض الحرارة. وفي الحقيقة كل التغيرات الكيميائية تبطئ في درجات الحرارة المنخفضة وتتسارع مع إرتفاع الحرارة .

4. عامل الحفز مادة توفر مساراً للتفاعل بطاقة تنشيط أقل. أو هي المادة التي توفر ميكانيكية بديلة للتفاعل بطاقة تنشيط أقل. العامل الحفاز يزيد من سرعة التفاعل دون أن يستهلك في عملية التغيير.

تتعلق دراسة هذه العوامل بمعرفة أفضل الظروف للتفاعلات الكيميائية المختلفة و بمعدلات سرعاتها والخطوات التي تكتمل فيها (ميكانيكية التفاعلات). بالإضافة إلى ذلك تاتي أهمية دراسة هذه العوامل مجتمعة في إمكانية الوصول للظروف المناسبة للحصول على أعلى مُنتج في أسرع وقت.

والأخير يمثل أحد أهم العومل بالنسبة لدراسات الجدوى الإقتصادية في المجال الصناعي. من ناحية أخرى تستخدم الدراسة لمعرفة أفضل الطرق لتسبيط (إعاقة) التفاعلات في مجال الصناعات الغذائية والصيدلانية للإحتفاظ بالمنتج لأطول فترة ممكنة.

2-15 معدل سرعة التفاعل الكيميائي

يُعبر عن سرعة التفاعلات الكيميائية بدلالة التغير في تركيز أحد المتفاعلات (أو النواتج) ونسبته للتغير في الزمن. وعادة يعبر عن معدلات السرعة بوحدة التركيز على الزمن، مثلاً : مول\دسم^3.ثانية (يمكن إستخدام أي وحدة زمن مناسبة .... دقيقة أو ساعة أو يوم). و بعد الحصول على المعلومات التجريبية يمكن حساب معدلات السرعة في تفاعل كيميائي بطرق جبرية أو من منحنيات بيانية.

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{الزمن}}$$

$$\text{(مثلاً)} \quad \frac{\text{مول\ دسم3}}{\text{ثانية}} = \left(\text{مول دسم}^{-3}\text{ث}^{-1}\right)$$

أبسط الحالات يكون فيها متفاعل واحد ومنتج واحد:

$$aA \longrightarrow bB$$

يساوي متوسط معدل السرعة النقص في تركيز A (المتفاعل) أو الزيادة في تركيز B (الناتج) في وحدة الزمن.

في الدراسة العملية لمعدل سرعة تفاعل كيميائي يمكن متابعة التغيير في تركيز أحد المتفاعلات أو النواتج وذلك بتعيين التركيز في فترات زمنية محددة. مثلاً في التفاعل الإفتراضي أعلاه وفي لحظة الصفر يكون تركيز النواتج (المكون B) = صفر. يبدأ التفاعل و في أثناء سيره يزداد تركيز B بينما يتناقص تركيز المكون A (شكل 15-2).

ينخفض معدل تغير التراكيز في النظام مع مرور الوقت فينخفض معدل سرعة التفاعل. هذا هو المنحى العام في جميع التفاعلات الكيميائية.

معدل السرعة (r) = (التغير في قيمة معينة)\ (الزمن اللازم للتغير)

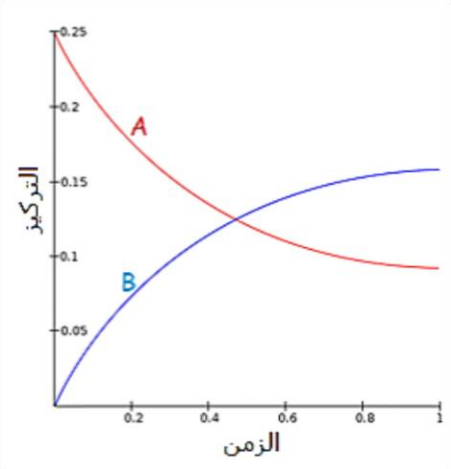
$$\text{معدل السرعة } (r) \quad = \quad \Delta \times/\Delta t$$

حيث:

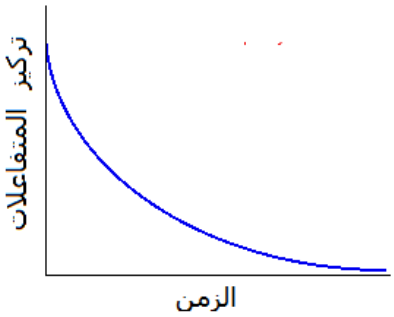
r ≡ معدل سرعة التفاعل

ΔX ≡ التغير في قيمة معينة (مثلاً في تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة)

Δt ≡ التغير في الزمن



شكل 15 -2
تغير تركيز المتفاعلات والنواتج بدلالة الزمن للتفاعل A → B



ينخفض تركيز المتفاعلات فينخفض معدل سرعة التفاعل.

معدل سـرعة التفاعل الكيميـائي يسـاوي الـتـغـيـر فـي التركيز \ الزمن.

يمكن قياس الزمن في تعيين السرعة بواسطة ساعة إيقاف و تعيين التغير في التركيز عن طريق:

(1) متابعة إستهلاك متفاعل مع الوقت أو
(2) متابعة تكوين منتج مع الوقت

يوجد إختلاف في العلامة لكن بالإتفاق تعين السرعة النهائية كرقم موجب.

يمكن كتابة صيغة عامة لأي تفاعل:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

حيث: a, b, c و d معاملات في المعادلة الموزونة.

يمثل التفاعل الإفتراضي أعلاه حالة أكثر تعقيداً تكون فيها معدلات تكوين النواتج أو إستهلاك المتفاعلات بسرعات متباينة. في هذه الحالات يمكن حساب معدل سرعة التفاعل بالصيغة العامة التالية:

$$r = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

حيث:

معدل سرعة التفاعل	≡	r
عدد المولات	≡	a,b,c,d
المتفاعلات و النواتج	≡	A ,B,C,D
التغير في الزمن	≡	Δt

تتغير تراكيز A و B و C و D بمعدلات مختلفة، لكن يوجد متوسط معدل سرعة واحد فقط للتفاعل.
يمكن الحصول على قيمة متوسط معدل السرعة بإختيار أي معدل سرعة وقسمته على المعامل في المعادلة الموزونة.
تمثل المعادلة التالية تفاعل اليود مع الهيدروجين وإنتاج يوديد الهيدروجين:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

يُستهلك جزيئ من H_2 فيقابله إستهلاك جزيئ من I_2 و تكوين 2 جزيئ من HI. ذلك يعني أن معدل إستهلاك $[H_2]$ يساوي معدل إستهلاك $[I_2]$ وكل منهما يعادل نصف معدل تكوين [HI] .
يمكن حساب معدل السرعة (r) كما يلي:

$$r = -\Delta[H_2]/\Delta t = \Delta[I_2]/\Delta t = 1/2\ \Delta[HI]/\Delta t$$

يمكن إعادة ترتيب المعادلة بنسب التغير في $[H_2]$ و $[I_2]$ للتغير في [HI] :

$$r = \Delta[HI]/\Delta t = -2\Delta[H_2]/\Delta t = -2\Delta[I_2]/\Delta t \quad \text{(معدل السرعة)}$$

تمثل المعادلة التالية تفاعل أول أكسيد الكربون (CO) مع ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) وانتاج ثاني أكسيد الكربون(CO_2) و أول أكسيد النيتروجين (NO):

$$CO_{(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + NO_{(g)}$$

يمكن تعيين متوسط سرعة التفاعل بإعتبار التناقص في تركيز أحد المتفاعلات (CO أو NO_2) أو الزيادة في تركيز أحد النواتج (CO_2 أو NO)

$$-\Delta[CO]/\Delta t = -\Delta[NO_2]/\Delta t = \Delta[CO_2]/\Delta t = \Delta[NO]/\Delta t$$

مثال 15-1

في فترة زمنية محددة كان معدل سرعة تفكك N_2O_5 يساوي 1.8×10^{-3} مول \دسم^3 دقيقة، كم يكون معدل سرعة تكوين كل من NO_2 و O_2 في نفس الفترة الزمنية؟

الإجابة

$$2\ N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

(i) سرعة تفكك N_2O_5 (r_1)

$$r_1 = -\Delta[N_2O_5]/\Delta t = \tfrac{1}{2}\Delta[NO_2]/\Delta t = 2\Delta[O_2]/\Delta t$$

(ii) سرعة تكوين NO_2 (r_2)

$$r_2 = \Delta[NO_2]/\Delta t = 2\times \Delta[N_2O_5]/\Delta t = 2 \times 1.8 \times 10^{-3}$$

$$= 3.6 \times 10^{-3}\ \text{mol litre}^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

(iii) سرعة تكوين O_2 (r_3)

$$r_3 = \Delta[O_2]/\Delta t = 1/2\ \Delta[N_2O_5]/\Delta t = 1/2 \times 1.8 \times 10^{-3}$$

$$= 0.9 \times 10^{-3}\ \text{mol litre}^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

تمرين 15-1

المعادلة التالية توضح احتراق غاز الأمونيا في الأكسجين :

$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4NO_{(g)} + 6\ H_2O_{(g)}$$

إذا كان معدل سرعة تفاعل الأمونيا (r_1) = 0.24 مول \ دسم^3 .ث

(أ) احسب معدل سرعة تفاعل الأكسجين O_2 (r_2)

(ب) احسب معدل سرعة تكوين الماء H_2O (r_3)

مثال 15-2

$$2A + B \longrightarrow 2C + D$$

للتفاعل أعلاه:

(أ) اكتب صيغة معدل السرعة

(ب) احسب معدل السرعة باستخدام النتائج التجريبية التالية:

$\Delta[A]$ = 0.012 مول\دسم3

Δt = 60 ث

الإجابة

(أ) $r = -\frac{1}{2}\Delta[A]/\Delta t = -\Delta[B]/\Delta t = +\frac{1}{2}\Delta[C]/\Delta t = +\Delta[D]/\Delta t$

(ب) معدل إستهلاك A $= -\Delta[A]/\Delta t$ = -0.012 مول.دسم$^{-3}$ \ 60 ث$^{-1}$ = -0.0002 مول.دسم$^{-3}$ ث$^{-1}$

معدل السرعة = $-\frac{1}{a}$ (معدل إستهلاك A)

= $-\frac{1}{2}$ (-0.0002 مول.لتر$^{-1}$\ث$^{-1}$) = 0.0001 مول.لتر$^{-1}$ ث$^{-1}$

- قيمة معدل السرعة تكون دائماً قيمة موجبة، لذلك تعامل كل القيم كقيم موجبة

تعيين سرعة التفاعل

يمكن استخدام نتائج التجارب العملية لتعيين (1) متوسط سرعة التفاعل (2) معدل السرعة اللحظية أو (3) معدل السرعة الأولية أو السرعة في الزمن صفر(t = 0).

الصيغة العامة لمعدل سرعة تفاعل هي (تغير التركيز\ تغير الزمن) ومعدلات السرعة تختلف لأنها تعتمد على التركيز الذي بدوره يتناقص مع الوقت.

1. يُعيّن متوسط معدل السرعة بقسمة تغير التركيز على فترة زمنية محددة.

على سبيل المثال 0.2 مول.دسم$^{-3}$\ 15 دقيقة و يرمز له بالصيغة العامة:

$$\frac{\triangle [\text{التركيز}]}{\triangle t}$$

يُوضح الشكل (3-15) مخطط (تركيز– زمن) في تفاعل إفتراضي ($A \rightarrow B$) حيث المحور السيني يمثل الزمن والمحور الصادي يمثل تركيز المادة المتفاعلة (A) بوحدة مول\دسم3. متوسط معدل السرعة خلال مرحلة معينة من التفاعل يساوي ميل الخط الموصل بين نقطتين على المخطط ، (الخط (أ) والخط (ب)).

2. يُعرف معدل السرعة اللحظية بتغير التركيز خلال فترة زمنية قصيرة جداً، وعادة ينتهي بقيم أكثر دقة لمعدلات السرعة و يرمز له بالصيغة العامة:

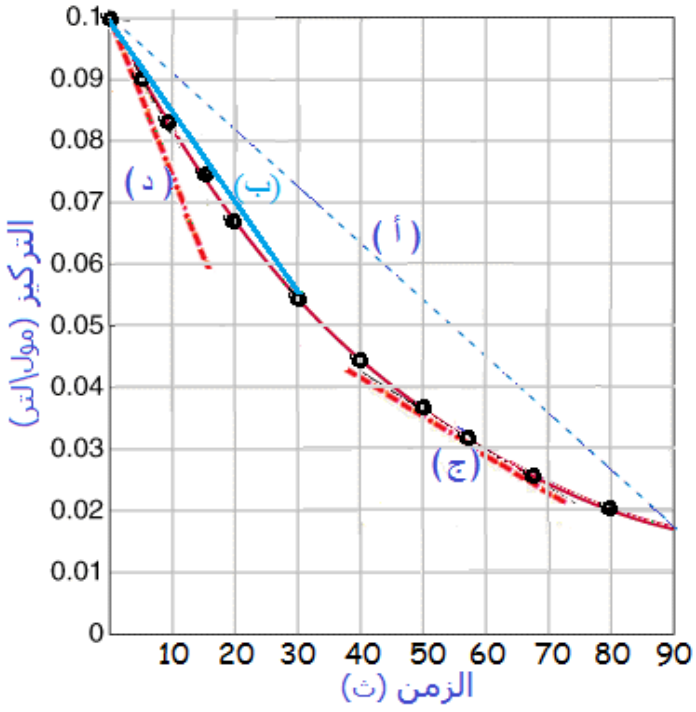
$$\frac{\delta [\text{التركيز}]}{\delta t}$$

يُعيَّن معدل السرعة اللحظية من معطيات التجارب العملية في مخطط (تركيز – زمن). ذلك بحساب ميل المماس عند نقطة محددة في المخطط تتعلق بالزمن المناسب (الخط (ج)). يمكن أيضاً إجراء عدد من التجارب لتعيين تغير التركيز خلال فترات زمنية محددة والحصول على سرعة التفاعل من ميل خطوط المماس لهذه النقاط حيث يكون متوسط القراءات قريباً جداً من معدل السرعة اللحظية.

3. معدل السرعة الأولية لتفاعل يساوي معدل السرعة اللحظية عند الزمن صفر (t = 0). أي أنه يساوي سرعة التفاعل في لحظة الصفر (لحظة تواجد الكواشف مع بعضها). هكذا يمكن تعيين السرعة الأولية بوضع المتفاعلات في وعاء التفاعل وقياس السرعة في نفس اللحظة.

لكن عادة تعين السرعة اللحظية عدد من المرات و يُعين معدل السرعة الأولية من ميل المماس على مخطط (تركيز – زمن) عند الزمن صفر (t = 0) ، (الخط (د)).

الطرق المتبعة عادة في تعيين التركيز تشمل التحليل الكيميائي المباشر (مثلاً تعيين التركيز بمعايرة أحد المكونات) حيث تؤخذ عينة محسوبة من خليط التفاعل، يتم وقف التفاعل (بالتبريد السريع مثلاً، أو بإضافة مادة مثبطة) فيما يترك النظام ليتواصل التفاعل وتتاح الفرصة لتحاليل لاحقة. في حالات أخرى يمكن متابعة سير التفاعل بتعيين خاصية طبيعية مثل التوصيل الكهربائي أو قياس امتصاصية الضوء في حالة وجود مكوّن ملوّن في محلول التفاعل، كما يمكن تعيين ضغط الغاز في حالة تفاعلات يتغير فيها عدد مولات غاز وذلك عند درجة حرارة معينة وحجم ثابت.



شكل 3-15

مخطط تغير السرعة خلال تفاعل كيميائي

متوسط السرعة خلال فترة زمنية معينة يساوي ميل الخط الموصل بين نقطتين على المخطط . ميل الخط (أ) يمثل متوسط سرعة التفاعل خلال 90 ثانية من بداية التفاعل. ميل الخط (ب) يساوي متوسط السرعة خلال أول 30 ثانية في التفاعل. السرعة اللحظية عند الثانية 57 تساوي ميل الخط (ج) الذي يمثل المماس على المنحنى عند الزمن (t = 57 ثانية). السرعة الأولية تساوي ميل الخط (د) وهو المماس على المنحنى عند الزمن صفر (t=0).

3-15 قانون السرعة

يمثل قانون السرعة لتفاعل العلاقة العملية للسرعة مع التركيز ودرجة الحرارة، ويُعيّن بدراسة تأثير التركيز على السرعة عند درجة حرارة ثابتة.

مثال

في التفاعل الإفتراضي التالى:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

تتناسب السرعة (r) طردياً مع تركيز المتفاعلات (A و B)، و تكون صيغة قانون السرعة:

$$\text{r (معدل السرعة)} = k[\mathrm{A}]^{\mathrm{m}}[\mathrm{B}]^{\mathrm{n}}\ldots$$

حيث:

* [A] و [B] تمثل تراكيز المتفاعلات
* k ثابت السرعة ويمثل قيمة خاصة بتفاعل محدد عند درجة حرارة معينة ولا تتغير قيمته مع إستمرار التفاعل.
* المعاملات m و n تمثل 'رتبة التفاعل' وتوضح تأثير التركيز على السرعة.

هكذا إذا تضاعفت السرعة بمضاعفة [A] فذلك يعني ان السرعة تعتمد على [A] مرفوعة للقوة الأولى أي $[A]^1$ ، و m=1 . ولو تضاعف معدل السرعة 4 مرات نتيجة لمضاعفة [B] فذلك يعنى أن السرعة تعتمد على [B] مرفوعة للقوة الثانية ، $[B]^2$ وتكون رتبة التفاعل (m) =2.

إذا لم تتغير السرعة بمضاعفة [A] أي إذا لم تتأثر السرعة بالتغير في قيمة [A]، فإنها تعتمد على [A] مرفوعة للقوة صفر ، $[A]^0$ وتكون رتبة التفاعل بقيمة الصفر

$$m = 0$$

معدل سرعة التفاعل في تراكيز أحادية للمتفاعلات يساوي ثابت السرعة، مثلاً إذا كان التركيز يساوي 1 مول \ دسم^3 لكل من A و B ([B] = [A])، فإن معدل السرعة (r) يساوي ثابت السرعة (k):

$$\mathrm{r} = k$$

* لا توجد بالضرورة علاقة بين المعاملات a و b في المعادلة و رُتب التفاعل m و n
* تُعيَّن جميع مكونات قانون السرعة والتي تشمل سرعة التفاعل ورتبة التفاعل و ثابت السرعة بالتجربة العملية ولا يمكن استنتاجها من معادلة التفاعل.

يمكن الحصول على هذه القيم عملياً عن طريق:

1. قياس التركيز لإيجاد السرعة الأولية
2. استخدام قيم السرعة الأولية لعدد من التجارب لايجاد رتبة التفاعل.
3. استخدام النتائج في (1) و (2) في حساب ثابت السرعة.

بعد معرفة قانون السرعة، يمكن استنتاج معدل السرعة من أي قيم تراكيز أولية لمتفاعل.

4-15 قانون السرعة التكاملي

يمكن معرفة السرعة (أو التراكيز) المتعلقة بمدى معين من الزمن باستخدام صيغ متكاملة.

بالنسبة للتفاعل الإفتراضي التالي:

$$A \rightarrow B$$

يمكن التعبير عن السرعة بقسمة التغير في تركيز A على التغير في الزمن:

$$\text{(السرعة)}\ r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

يمكن أيضاً التعبير عن السرعة بدلالة قانون السرعة:

$$\text{(السرعة)}\ r = k[A]$$

الآن يمكن كتابة:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

بعد إجراء خطوات من التكامل يمكن الوصول لقانون السرعة التكاملي لتفاعل من الرتبة الأولى

$$\mathrm{Ln}\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_\mathrm{t}} = kt$$

حيث :

$[\mathrm{A}]_0$ ≡ تركيز A في الزمن t=0

$[\mathrm{A}]_\mathrm{t}$ ≡ تركيز A في أي زمن t خلال التجربة

و بإعادة الترتيب:

$$\mathrm{Ln}[\mathrm{A}]_0 - \mathrm{Ln}[\mathrm{A}]_\mathrm{t} = \mathrm{kt}$$

يمكن كتابة القانون التكاملي لتفاعل من الرتبة الثانية بإفتراض تفاعلاً يشتمل فيه قانون السرعة على متفاعل واحد:

$$(\text{السرعة})\ r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^{2}$$

بعد إجراء خطوات من التكامل يمكن الوصول لقانون السرعة التكاملي لتفاعل من الرتبة الثانية متعلق بمتفاعل واحد:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

بالنسبة لتفاعل برتبة صفرية يكون قانون السرعة:

$$(\text{السرعة})\ r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^{0}$$

وبإجراء التكامل يمكن الحصول على قانون السرعة التكاملي لتفاعل من الرتبة الصفرية

$$(\text{السرعة})\ r = k[A]^0 = k$$

تعيين رتبة التفاعل

- في أبسط الحالات (متفاعل واحد، A) يكون التفاعل من الرتبة الأولى إذا كان معدل الزيادة في السرعة يساوي معدل الزيادة في التركيز. أي اذا كانت السرعة تتناسب طردياً مع [A]:

$$(\text{السرعة})\ r = k[A]$$

- يكون التفاعل من الرتبة الثانية إذا كانت مضاعفة التركيز مرة واحدة يصاحبها مضاعفة معدل السرعة 4 مرات (2^2)، ومضاعفته مرتين يصاحبها مضاعفة المعدل 9 مرات (3^2) أي اذا كانت السرعة تتناسب طردياً مع مربع التركيز [A]

$$(\text{السرعة})\ r = k[A]^2$$

التفاعل يكون من الرتبة الصفرية اذا كانت السرعة (r) لا تتأثر بالتغير في التركيز [A]:

$$r = k[A]^0 = k[(1) = k$$

تعيين الرتبة في تفاعل الأكسجين(O_2) و أول أكسيد النيتروجين (NO)

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$$

في القائمة (1-15) توجد نتائج عملية للسرعة الأولية لمجموعة من التجارب لتفاعل O_2 و NO، حيث يتم تغيير تركيز أحد المتفاعلات في حين يبقى تركيز المتفاعل الآخر ثابتاً.

قائمة 1-15 | السرعة الأولية في مجموعة من التجارب لتفاعل O_2 و NO

رقم التجربة	التركيز الإبتدائي للمتفاعلات (مول\دسم3) O_2	NO	السرعة الأولية (مول\لتر.ث)
1	1.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.21×10^{-3}
2	2.20×10^{-2}	1.30×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.10×10^{-2}	2.60×10^{-2}	12.8×10^{-3}
4	3.30×10^{-2}	1.30×10^{-2}	9.60×10^{-3}
5	1.10×10^{-2}	3.90×10^{-2}	28.8×10^{-3}

يمكن مقارنة التجارب 1 و 2 حيث تركيز NO ثابت بينما يتضاعف تركيز $[O_2]$:
النسبة بين قانوني السرعة:

$$\frac{r2}{r1} = \frac{k[O2]_2^m[NO]_2^n}{k[O2]_1^m[NO]_1^n}$$

حيث $[O_2]_2$ هو تركيز O_2 في التجربة 2 ، و $[NO]_1$ تركيز NO في التجربة 1 . . . وهكذا.

و لأن k ثابت و $[NO]$ قيمة ثابتة، فيمكن إختصار التعبير أعلاه ، حيث $[O_2]_2$ هو تركيز O_2 في التجربة 2 ، و $[NO]$ تركيز NO في التجربة 1 :

$$\frac{r2}{r1} = \frac{[O_2]_2^m}{[O_2]_1^m} = \left(\frac{[O_2]_2}{[O_2]_1}\right)^m$$

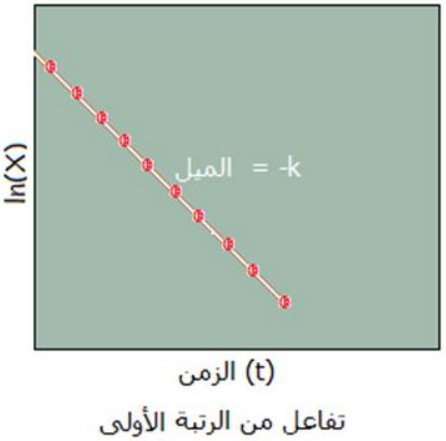
بتعويض القيم من القائمة (1-15):

$$\frac{6.4 \times 10^{-3} \text{ مول\لتر.ث}}{3.21 \times 10^{-3} \text{ مول\لتر.ث}} = \left(\frac{2.20 \times 10^{-2} \text{ مول\لتر.ث}}{1.10 \times 10^{-2} \text{ مول\لتر.ث}}\right)^m$$

وبالقسمة: $1.99 = (2.00)^m$

وبالتقريب لرقم معنوي واحد تكون النتيجة:

$$2 = 2^m$$
$$\therefore m = 1$$



تفاعل من الرتبة الأولى

التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للأكسجين (O_2): أي أن مضاعفة [O_2] تؤدي إلى مضاعفة معدل السرعة.

لتعيين الرتبة بالنسبة لأكسيد النيتروجين (NO) يمكن مقارنة النتائج في التجربة 3 و 1 حيث يظل تركيز [O_2] ثابت ويضاعف [NO] :

$$\frac{r3}{r1} = \frac{k[O2]_3^m[NO]_3^n}{k[O2]_1^m[NO]_1^n}$$

الخطوة التالية كما في السابق :

$$\frac{r3}{r1} = \left(\frac{[NO]_3}{[NO]_1}\right)^n$$

وبتعويض القيم:

$$\frac{12.8 \times 10^{-3} \text{ مول\لتر.ث}}{3.21 \times 10^{-3} \text{ مول\لتر.ث}} = \left(\frac{2.60 \times 10^{-2} \text{ مول\لتر.ث}}{1.30 \times 10^{-2} \text{ مول\لتر.ث}}\right)^n$$

وبالقسمة:

$$3.99 = (2.00)^n$$

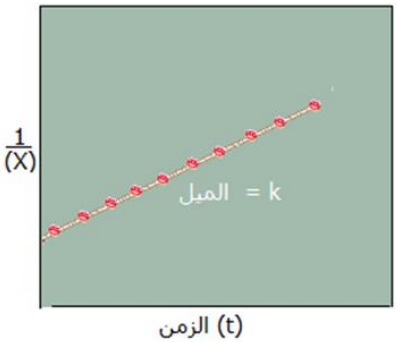
$$4 = 2^n$$

$$\therefore n = 2$$

التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة لأكسيد النيتروجين (NO): مضاعفة [NO] تضاعف السرعة 4 أضعاف.

قانون السرعة لتفاعل أكسيد النيتروجين و الأكسجين يكون:

$$r = k\,[O_2][NO]^2$$



تفاعل من الرتبة الثانية

تفكك الأمونيا (NH_3) عند درجات حرارة مرتفعة على سطح البلاتين، وتحلل يوديد الهيدروجين (HI) على سطح من الذهب من الأمثلة العملية لتفاعلات من الرتبة الصفرية، حيث معدل السرعة ثابت ولا يتأثر بتغيير تراكيز المتفاعلات.

رتبة تفاعل في قانون السرعة لا تتعلق ولا يمكن استنتاجها من المعادلة الموزونة وتعين فقط من حساب نتائج السرعة.

عادة تكون الرتب بقيم موجبة وأرقام بسيطة أو صفرية لكن في بعض الحالات قد تكون للتفاعلات رتب بقيم سالبة أو كسور، وهي الحالات التي تنخفض فيها سرعة التفاعل مع زيادة التركيز.

مثال 15-3

عين رتبة تفاعل أول أكسيد النيتروجين مع الأوزون

$$NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

الحل

من التجربة العملية قانون السرعة :

$$r = k\,[NO][O_3]$$

حيث r معدل السرعة و k ثابت السرعة.

التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لأكسيد النيتروجين NO . أي أن السرعة تتناسب من تركيز NO مرفوع للقوة 1. أيضاً التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للأوزون O_3، لكن الرتبة الكلية للتفاعل تساوي 1 + 1 = 2 (الرتبة الثانية).

تمرين 15-2

عين الرتبة الكلية لتفاعل أول أكسيد النيتروجين مع الهيدروجين:

$$2NO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

تعيين ثابت السرعة (k)

يمكن حساب قيمة ثابت السرعة بمعلومية معدل السرعة والتركيز بالإضافة لرتبة التفاعل.

في القائمة 15-1 نتائج عملية لتفاعل الأكسجين (O_2) مع أول أكسيد النيتروجين (NO).

يمكن استخدام هذه النتائج في حساب ثابت السرعة (k) للتفاعل:

$$k = \frac{\text{السرعة}\ \ 1}{[O_2]_1\,[NO]_1^2} = \frac{3.21 \times 10^{-3}\ \text{مول\لتر.ث}}{\left(1.10.21 \times 10^{-2}\ \text{مول\لتر}\right)\left(1{,}30 \times 10^{-2}\ \text{مول\لتر}\right)}$$

$$\frac{3.21 \times 10^{-3}\ \text{مول\لتر.ث}}{1.86 \times 10^{-6}\ \text{مول\لتر.ث}} = 1.37 \times 10^{3}\ \text{لتر}^{2}\text{\مول}^{2}\ .\text{ث}$$

ثابت السرعة (k) = 1.73×10^{3} لتر^{2} \ مول^{2} .ث

وحدات ثابت السرعة

تعتمد وحدات ثابت السرعة على رتبة التفاعل، و بإفتراض تركيز بوحدة مول\دسم3، وزمن بوحدة ثانية، يمكن التعبير عن ثابت السرعة:

- في التفاعلات بالرتبة الصفرية يعبر بوحدة مول\دسم^3.ث
- في التفاعلات أحادية الرتبة يعبر بوحدة 1\ث (ث$^{-1}$)
- في التفاعلات ثنائية الرتبة يعبر بوحدة دسم^3\مول.ث

وبصورة عامة بالنسبة لتفاعل بالرتبة n تكون وحدة ثابت السرعة k :

(التركيز)$^{n-1}$ × الزمن$^{-1}$

مثال 4-15

(أ) عبر عن السرعة في التفاعل التالي بدلالة التغير في تراكيز O_2 و H_2 و H_2O مع الزمن

(ب) احسب معدل الزيادة في [H_2O] عندما يكون معدل تناقص [O_2] يساوي 0.23 مول\دسم3.ث

الإجابة

يمكن إختيار O_2 كمرجع حيث أن معامله يساوي 1.كل جزيئ يختفي من O_2 يقابله إستهلاك 2 جزيئ من H_2 أي أن معدل تناقص [O_2] يساوي ½ معدل تناقص [H_2]، و معدل إستهلاك [O_2] يساوي ½ معدل تكوين [H_2O].

وحيث أن [O_2] يتناقص، يكون التغير في تركيزه بالسالب:

(أ) r (معدل السرعة) $= -\frac{1}{2}\Delta[H_2]/\Delta t = -\Delta[O_2]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[H_2O]/\Delta t$

(ب) $-\frac{1}{2}\Delta[H_2O]/\Delta t = -\Delta[O_2]/\Delta t = -(-0.23\ mol.L^{-1}.s^{-1})$

∴ معدل زيادة [H_2O] = 0.46 مول\دسم^3.ث

فترة عمر النصف [$t_{½}$]

عمر النصف ($t_{½}$) هو الفترة الزمنية اللازمة ليصل تركيز مادة متفاعلة إلى نصف قيمته الإبتدائية. عمر النصف قيمة مميزة للتفاعل وتعين بالوحدة لزمنية المناسبة للتغير. في تفاعل من الرتبة الأولى لمادة في ظروف محددة يكون عمر النصف قيمة ثابتة تساوي 0.693/k ولا تتأثر بالتركيز الإبتدائي ($[A]_0$). على سبيل المثال، خامس أكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_5 يتفكك في تفاعل من الرتبة الأولى عند درجة حرارة $45^{\circ}C$ بعمر نصف ثابت يساوي 24.0 دقيقة.

$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ (تفاعل أحادي الرتبة)

حيث $t_{1/2}$ عمر النصف و k ثابت السرعة. يمكن إثبات ذلك من قانون السرعة التكاملي:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

بعد عمر نصف واحد يكون:

$$[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$$

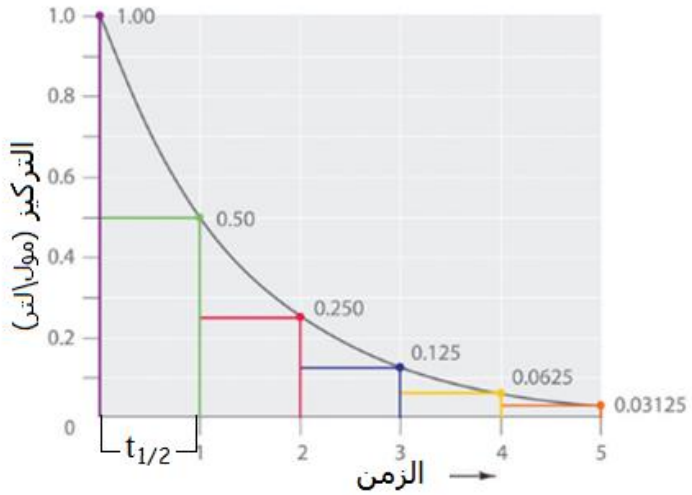
وبالتعويض :

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

$$\therefore \; t_{1/2} = \frac{ln\, 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

- لا تعتمد الفترة الزمنية اللازمة للوصول إلى نصف التركيز الإبتدائي في تفاعل من الرتبة الأولى على التركيز الإبتدائي (شكل 4-15).
- الإنحلال الإشعاعي يتم خلال تغير أحادي الرتبة وبالتالي يكون عمر النصف ($t_{1/2}$) لاضمحلال العناصر المشعة قيمة ثابتة (الفصل *20*).



شكل (4-15)

مخطط يوضح أن فترة عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى لا يتأثر بالتركيز الإبتدائي للمتفاعلات.

عمر النصف لتفاعل ثنائي الرتبة

على العكس من التفاعل أحادي الرتبة، عمر النصف في تفاعل ثنائي الرتبة يتغير مع تغير التركيز ويتناسب تناسباً عكسياً مع التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad \text{(تفاعل ثنائي الرتبة)}$$

يعني ذلك أن تركيز ابتدائي عالي لمتفاعل في تغير ثنائي الرتبة يتعلق بعمر نصف أقصر، و أن تركيز إبتدائي منخفض يعني عمر نصف أطول.

عمر النصف لتفاعل بالرتبة الصفرية

يتناسب عمر النصف لتفاعل من الرتبة الصفرية تناسباً طردياً مع التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة.

$$t_{½} = \frac{[A]_0}{2k}$$ (تفاعل بالرتبة الصفرية)

قائمة 15-2 | ملخص حركية التفاعلات

	الرتبة الصفرية	الرتبة الأولى	الرتبة الثانية
قانون السرعة التكاملي	$r = k[A]^0 = k$	$\ln\frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$
العلاقة الخطية لتعيين k	الزمن(t) ضد التركيز([A])	الزمن (t) ضد ln[A]	الزمن(t) ضد $\frac{1}{[A]}$
عمر النصف ($t_{½}$) =	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\ln(2)}{k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
وحدة ثابت السرعة (k)	$\frac{M}{s}$	$\frac{1}{s}$	$\frac{1}{M.s}$

15-5 تأثير الحرارة على معدل السرعة

للحرارة تأثير مباشر على معدل السرعة في معظم التفاعلات الكيميائية، حيث يرتفع معدل السرعة مع إرتفاع درجة الحرارة. العالم أرهينيوس (1889) اكتشف العلاقة بين درجة الحرارة المطلقة (T) وثابت السرعة (k).

الصيغة الحديثة لمعادلة أرهينيوس هي:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

حيث :

K = ثابت السرعة e = اساس اللوغاريزم الطبيعى (2.718)

T = درجة الحرارة المطلقة R = ثابت الغاز

Ea = طاقة التنشيط (أدني قيمة طاقة يجب أن تتوفر ليكتمل التفاعل)

A = تردد التصادمات وهي قيمة ثابتة لتفاعل معين في مدى واسع نسبياً من درجات الحرارة

طاقة التنشيط هي أدنى قيمة من الطاقة يجب أن تتوفر في نظام ليبدأ تفاعل كيميائي.

تعني العلاقة الأسية العكسية بين درجة الحرارة وثابت السرعة أن الأس السالب يتناقص بزيادة الحرارة فيزداد معدل السرعة. يمكن حساب قيمة طاقة التنشيط (E_a) من معادلة أرهينيوس باستخدام اللوغاريثم الطبيعي في جانبي المعادلة وإعادة الصياغة للوصول لمعادلة خط مستقيم (y = b + mx).

$$\text{Ln } k = \text{Ln } A - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

يمكن حساب قيمة طاقة التنشيط (E_a):

1. برسم Ln k ضد 1/T والحصول على خط مستقيم حيث الميل يساوي Ea/R ، و القاطع في المحور الصادي يساوي Ln A (شكل 15-5).

يمكن حساب قيمة طاقة التنشيط (E_a) باستخدام عدد من قيم ثابت السرعة في درجات حرارة مختلفة.

2. كتابة الصيغ التالية من الصيغة أعلاه:

$$\ln k_1 = Ln\, A - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{Ln } k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}\right)$$

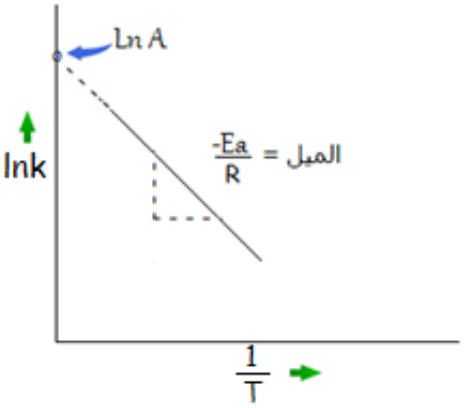
3. طرح Ln k_1 من Lnk_2 للوصول للصيغة التالية:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

4. تعويض قيم الحرارة وثابت السرعة بعد رصد قيمتين لثابت السرعة (k_1 و k_2) في درجات حرارة مختلفة (T_1 و T_2).



الشرر المنبعث من كشط حجر الصوان مع الحديد الصلب يوفر طاقة التنشيط اللازمة لبدء الإشتعال في الموقد.



شكل 15-5

طاقة التنشيط من مخطط (Ln k) مقابل (1/T).

6-15 نظرية التصادم

تمتلك جزيئات المادة طاقة حركية تجعلها في حركة دائمة تؤدي إلى تصادمات عشوائية في الأنظمة الغازية و المحاليل و السوائل. تفترض نظرية التصادم أن التفاعل الكيميائي يحدث نتيجة لهذه التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة . ففي أثنائها تتكسر الروابط الكيميائية وتتكون روابط جديدة بين الجزيئات التي تتحول إلى مواد ناتجة.

عدد التصادمات الحادثة في الثانية في وحدة حجم من مادة التفاعل يسمى معدل تردد التصادم . ويرمز له بالحرف Z .

$$\text{معدل تردد التصادم (Z)} = \frac{\text{عدد التصادمات}}{\text{ثانية}}$$

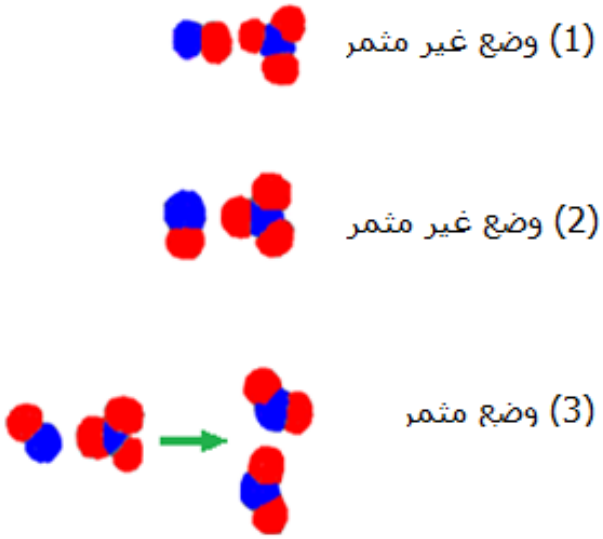
قيمة معدل التردد عالية جداً وفي التفاعلات الثنائية قد تصل إلى أعلى من 10^{25} تردد في الثانية. تتناسب سرعة التفاعل طرداً مع عدد التصادمات الحادثة في الثانية بين المتفاعلات.

تفسير نظرية التصادم العلاقة بين ثابت سرعة التفاعل و درجة الحرارة.

تحدث التصادمات ، لكن معظمها ينتهي دون حدوث تفاعل. فالتغير يكتمل فقط في حالة التصادمات الفعالة (المثمرة) التي يتوفر فيها شرطان أساسيان:

1. تحقق الوضع الهندسي والتوجه النسبي للجزيئات المتفاعلة لحظة التصادم.
2. حدوث التصادم بطاقة كافية لكسر الروابط ومن ثم تكوين روابط جديدة. الحد الأدنى لهذه الطاقة يسمى طاقة التنشيط .

تؤدي هذه العوامل الى تحجيم عدد التصادمات المثمرة التي تنتهي بتفاعل، وإذا لم يتوفر الشرطان فأن الجزيئات تعود كما هي دون أن يحدث إنتاج مواد جديدة .



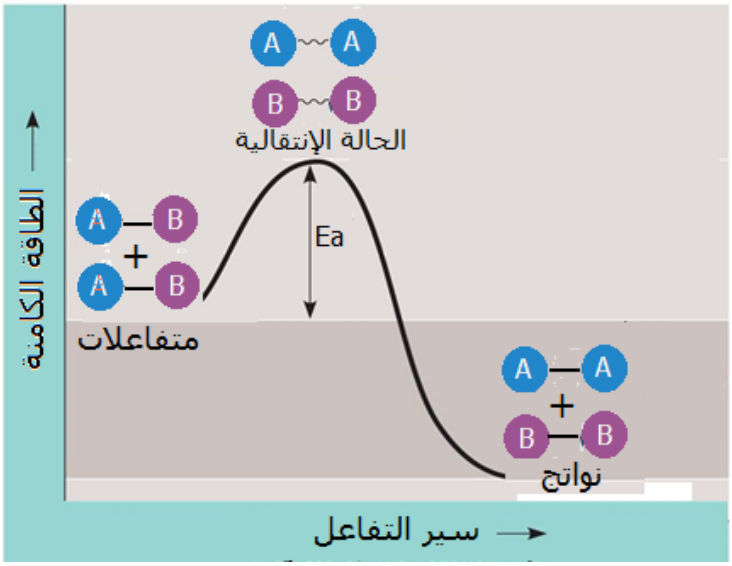
شكل 15-6
أوضاع الجزيئات المتصادمة

15-7 نظرية الحالة الإنتقالية (TST)

يوضح مخطط الطاقة الكامنة (شكل 15-7) تغيرات الطاقة (المحور الصادي) خلال سير تفاعل إفتراضي (المحور السيني).
الحالة الإنتقالية هي حالة تتقارب فيها دقائق المتفاعلات ويتكون ترتيب غير مستقر يطلق عليه 'المعقد المنشط'.
تتعلق نظرية الحالة الإنتقالية بالمرحلة التي يحدث فيها التصادم بين دقائق المتفاعلات، وتوضح الحركية الكيميائية المتعلقة بالطاقة والترتيب الفضائي في المعقد المنشط قبل أن تتحول مكوناته إلى نواتج أو تعود دون أن يحدث تفاعل.
الطاقة الحركية في الجزيئات تتحول تدريجياً إلى طاقة كامنة وتصل المتفاعلات إلى أعلى قمة في مخطط الطاقة الكامنة لتكوّن المعقد المنشط.

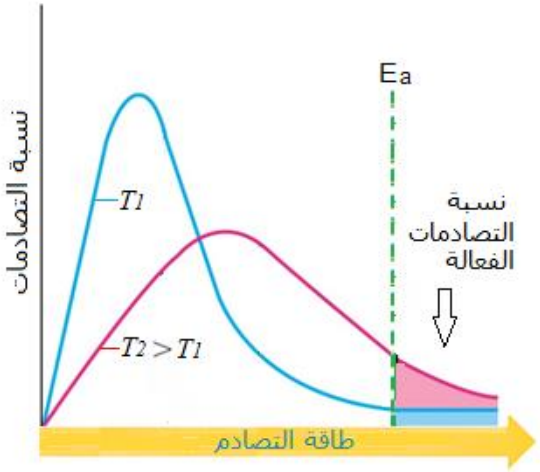
الحد الأدنى من الطاقة الحركية التي تتحول إلى طاقة كامنة يمثل طاقة التنشيط (E_a). إذا كانت الظروف متاحة لحدوث التفاعل، أي إذا كانت طاقة التنشيط كافية للتغلب على التنافر بين السحب الإلكترونية في الذرات المتفاعلة.

ما يحدث هو كسر الروابط الكيميائية وتكوين روابط جديدة ومن ثم تحول المتفاعلات إلى نواتج. من ناحية أخرى إذا لم تكن للجزيئات السرعة (الطاقة الحركية) الكافية فإن كسر وبناء الروابط لا يتم وتعود الجزيئات إلى أصلها دون أن يحدث تفاعل.



شكل 15-7 نظرية الحالة الإنتقالية

طاقة التنشيط (E_a) بالنسبة للتفاعل الأمامي تساوي الفرق بين الطاقة الكامنة للمعقد المنشط (في قمة المنحنى) والمتفاعلات.



شكل 15-8

تأثير الحرارة في توزيع طاقة التصادمات

الجزيئات بطاقة أعلى من طاقة التنشيط المحددة بالخط الأخضر المتقطع نسبتها ضعيفة (المساحة الملونة في اليمين).الخط الأحمر يمثل درجة الحرارة الأعلى ($T2$) ونسبة التصادمات بطاقة تتخطى طاقة التنشيط (المساحة باللون الأحمر) أعلى بكثير من النسبة في الدرجة الأدنى ($T1$) (المساحة باللون الأزرق)

يُعبر عن طاقة التنشيط عادة بوحدة كيلوجول لكل مول من المتفاعلات:

- لطاقة التنشيط قيمة موجبة تعتمد على طبيعة التفاعل فتكون عالية في التفاعلات البطيئة بينما تنخفض في التفاعلات السريعة
- لا تتأثر طاقة التنشيط بدرجة الحرارة ولا بالتركيز، ولا تعتمد على المحتوى الحراري للمتفاعلات أو النواتج
- يظل حاصل جمع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة للجزيئات ثابتاً أثناء عمليات التصادم (قانون حفظ الطاقة)
- تكتمل معظم التفاعلات خلال عدد من الخطوات تستدعي كل منها تصادم وحدتين فقط.

ميكانيكية التفاعل

إذا لم يكن التصادم بين الجزيئات بمعدل كاف لإحداث التفاعل والوصول للنواتج، أو إذا لم تكن طاقة التنشيط بالقدر الكافي لتجاوز الحالة الإنتقالية فإن التفاعل لا يكتمل وتعود المتفاعلات دون أن تتفاعل.

بما أنه لا يمكن حدوث التقاء وتصادم بين أكثر من وحدتين فإن معظم التفاعلات لا تكتمل في خطوة واحدة. ما يحدث فعلياً هو تقارب أزواج من الدقائق خلال سلسلة من الخطوات البسيطة. تتابع الخطوات البسيطة الذي يقود في النهاية لتكوين النواتج يطلق عليه آلية أو ميكانيكية التفاعل. على سبيل المثال المعادلة التالية تمثل تفاعل الأكسجين مع بروميد الهيدروجين:

$$4HBr(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Br_2(g)$$

تمثل المعادلة الإجمالية الصورة النهائية للتفاعل الكيميائي وكأن كل المتفاعلات تلتقي ويكتمل التفاعل في خطوة واحدة. الا أن التجربة العملية تثبت إكتمال التفاعل خلال 3 خطوات:

(1) الخطوة الأولى: خطوة بطيئة يتحد فيها جزيئ O_2 مع جزيئ HBR

$$HBr + O_2 \rightarrow HOOBr$$

(2) الخطوة الثانية: خطوة سريعة يتحد فيها HOOBr و HBr

$$HOOBr + HBr \rightarrow 2HOBr$$

(3) الخطوة الثالثة: خطوة سريعة، يتحد فيها HOBr و HBr

$$2HOBr + 2HBr \rightarrow 2H_2O + 2Br_2$$

$$4HBr + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Br_2$$

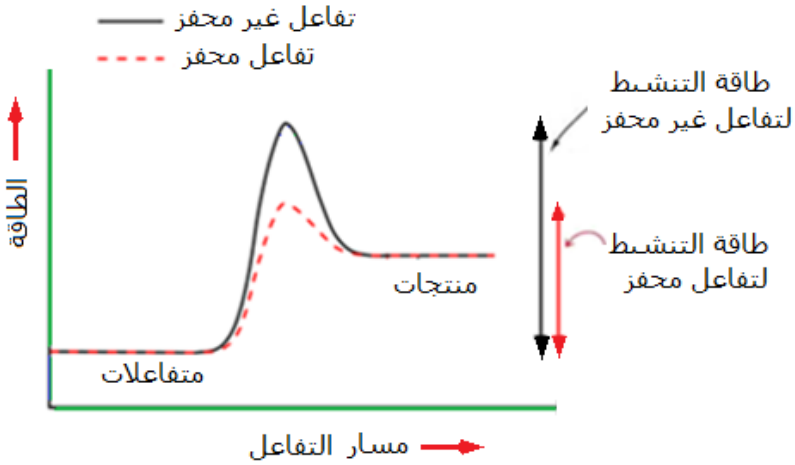
الخطوة الأولى (البطيئة) هي التي تحدد سرعة التفاعل ويطلق عليها خطوة تحديد السرعة، والخطوات الثلاث المتتابعة تشكل آلية التفاعل.

8-15 العوامل الحفازة وسرعة التفاعل

المادة الحفازة عبارة عن مادة توفر مسار (ميكانيكية بديلة) للتفاعل بطاقة تنشيط أقل. هذه المواد تزيد من سرعة التفاعل دون أن تُستهلك أو يطرأ عليها تغير كيميائي في عملية التغيير.

تنخفض طاقة التنشيط للتفاعل في وجود مادة حفازة مناسبة في حين تظل قيمة ΔH دون تغيير. انخفاض طاقة التنشيط يشمل التفاعل الأمامي (Ea_f) و والتفاعل العكسي (Ea_r) على حد سواء. وتنحصر أهمية المادة الحفازة في إختصار الوقت اللازم لبلوغ حالة الإتزان (الفصل 16).

على سبيل المثال، فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)يتفكك ليكون ماء وأكسجين في فترة تتجاوز عدة أعوام، لكن في وجود عامل حفاز مثل ثاني أكسيد المنغنيز (MnO_2) لا يستغرق تحول المادة إلا دقائق معدودة.



شكل 15 -9

مقارنة بين تفاعل مُحفز وآخر غير مُحفز

أعلى قمة في المنحنى (أعلى قيمة طاقة) تمثل الحالة الإنتقالية و في وجود عامل محفز تنخفض الطاقة اللازمة لبلوغ الحالة الإنتقالية ومن ثم تنخفض الطاقة المطلوبة لإستهلال التفاعل.

أيضاً يتأكسد الهيدروجين في الهواء ويتحول إلى ماء عند درجة الحرارة العادية في وجود مسحوق فلز البالاديوم (Pd).

عندما تكون المادة الحفازة ومواد التفاعل في نفس الطور تسمى العملية بالحفز المتجانس، ومن أمثلته حفز تفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت وغاز الأكسجين بواسطة غاز أكسيد النيتريك:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{NO(g)} 2SO_{3(g)}$$

من ناحية أخرى، عندما تتباين الأطوار في النظام يسمى الحفز بحفز غير متجانس ومن الأمثلة الشائعة حفز الحديد (الصلب) في تفاعل غازات النيتروجين والهيدروجين لإنتاج غاز الأمونيا:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{Fe} 2NH_{3(g)}$$

مختصر الفصل

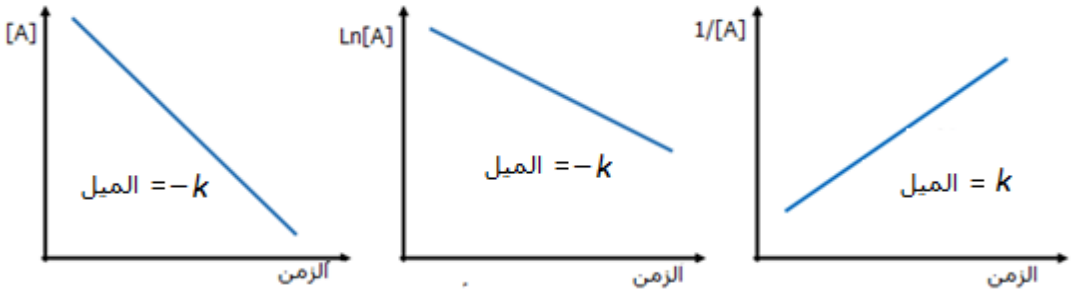
- تتعلق الحركية الكيميائية بدراسة سرعة التفاعلات ودراسة العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل مثل تركيز المواد ودرجة الحرارة والضغط .
- يوفر عامل الحفز مسار (أو ميكانيكية بديلة) للتفاعل بطاقة تنشيط أدنى. العامل الحفاز يزيد من سرعة التفاعل دون أن يُستهلك في عملية التغيير.
- يمكن التعبير عن السرعة في تفاعل كيميائي بدلالة التغير في تركيز أحد المتفاعلات (أو المنتجات) ونسبته للتغير في الزمن. وعادة يعبر عن معدلات السرعة بوحدة التركيز على الزمن، مثلاً : مول\دسم^3.ثانية
- يُعيَّن متوسط معدل السرعة بقسمة تغير التركيز على فترة زمنية معينة. على سبيل المثال 0.2 مول.لتر\ 15 دقيقة و يرمز له بالصيغة العامة:

$$\frac{\triangle [\text{التركيز}]}{\triangle t}$$

- يُعيَّن معدل السرعة اللحظية من نتائج التجارب العملية ويعرف بتغير التركيز خلال فترة زمنية قصيرة جداً، و يرمز له بالصيغة العامة:

$$\frac{\delta [\text{التركيز}]}{\delta t}$$

- يُعيَّن معدل السرعة اللحظية من معطيات التجارب العملية في مخطط تركيز – زمن وذلك بحساب ميل المماس عند نقطة محددة في المخطط تتعلق بالزمن المناسب. يمكن أيضاً إجراء عدد من التجارب لتعيين تغير التركيز خلال فترات زمنية محددة والحصول على سرعة التفاعل من ميل خطوط المماس لهذه النقاط حيث يكون متوسط القراءات قريباً جداً من معدل السرعة اللحظية.
- معدل السرعة الأولية للتفاعل يساوي معدل السرعة اللحظية عند الزمن صفر ($t = 0$).
- العلاقة الخطية لتعيين ثابت السرعة (k):



تفاعل من الرتبة الصفرية | تفاعل من الرتبة الأولى | تفاعل من الرتبة الثانية

تمارين الفصل

$$A + B \longrightarrow \text{نواتج}$$

1-15 في التفاعل الإفتراضي أعلاه : بمضاعفة تركيز B يتضاعف معدل السرعة، وعند مضاعفة كلا الكاشفين (A و B) يتضاعف معدل السرعة 8 أضعاف. أكتب قانون السرعة للتفاعل .

2-15 في تفاعل يتضاعف معدل السرعة مع كل ارتفاع 10°C في درجة الحرارة. أين يصل المعدل بعد إرتفاع درجة الحرارة من 10°C الى 100°C ؟

3-15 في تفاعل يتضاعف معدل السرعة مع كل ارتفاع 10°C في درجة الحرارة . أين يصل المعدل بعد إرتفاع درجة الحرارة بمقدار 50°C ؟

4-15 تركيز المتفاعلات (R) في التفاعل $R \longrightarrow P$ تم تعيينه بدلالة الزمن (t) وكانت النتائج حسب القائمة أدناه احسب رتبة التفاعل :

[R] مول\دسم3	1.0	0.75	0.40	0.10
t(دقيقة)	0.0	0.05	0.12	0.18

$$2A + B \rightarrow C + D$$

5-15 في دراسة حركية التفاعل أعلاه كانت النتائج المدونة في القائمة التالية:

رقم التجربة	تركيز [A] (مول\دسم3)	تركيز [B] (مول\دسم3)	معدل السرعة الأولية لتكوين D (مول\دسم3.دقيقة)
1	0.1	0.1	6.0×10^{-3}
2	0.3	0.2	7.2×10^{-2}
3	0.3	0.4	2.88×10^{-1}
4	0.4	0.1	2.40×10^{-2}

الصيغة الصحيحة لقانون السرعة تكون:

(أ) معدل السرعة (rate) = $k[A]^2[B]^2$

(ب) معدل السرعة (rate) = $k\,[A]\,[B]^2$

(ج) معدل السرعة (rate) = $k\,[A]^2[B]$

(د) معدل السرعة (rate) = $k\,[A]\,[B]$

$$N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$

6-15 للتفاعل أعلاه اذا كانت قيمة معدل إستهلاك N_2O_5 تساوي $6.25 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

كم يكون معدل تكوين كل من NO_2 و O_2 ؟

$$NH_{4\,(aq)} + NO_{2\,(aq)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

7-15 حدد رتبة التفاعل أعلاه بإعتبار البيانات الموضحة في القائمة التالية:

التجربة	السرعة الأولية (مول\دسم3.ث)	[NO_2]	[NH_4]
1	1.3×10^{-7}	0.005 M	0.10 M
2	2.7×10^{-7}	0.01 M	0.10 M
3	5.4×10^{-7}	0.01 M	0.10 M

$$2C_2H_{6(g)} + 7O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

8-15 المعادلة أعلاه تمثل احتراق الإيثان. في هذا التفاعل:

(أ) معدل سرعة إستهلاك الإيثان 7 أضعاف سرعة إستهلاك الأكسجين.

(ب) معدل سرعة تكوين ثاني أكسيد الكربون يساوي معدل تكوين الماء.

(ج) معدل سرعة إستهلاك الأكسجين يساوي معدل تكوين الماء.

(د) معدل سرعة تكوين ثاني أكسيد الكربون يساوي ضعف معدل تكوين الإيثان.

9-15 في التفاعل التالي:

$$4\ NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O$$

إذا كانت سرعة تكوين N_2 تساوي 0.27 مول\دسم3.ث .

1- احسب سرعة تكوين الماء.

2- احسب سرعة إستهلاك الأمونيا.

10-15 المعادلة التالية لتفاعل الزئبق الثنائي مع أيون الأكسالات:

$$HgCl_{2(aq)} + C_2O_{4(aq)}^{2-} \longrightarrow 2Cl_{(aq)}^{-} + 2CO_{2(g)} + Hg_2Cl_{2(S)}$$

إذا كان قانون السرعة للتفاعل كما يلي:

$$r = k[HgCl_2]^1\ [C_2O_4^{2-}]^2$$

احسب رتبة التفاعل بالنسبة للمتفاعل $HgCl_2$ ، وبالنسبة لأيون الأكسالات. ثم احسب رتبة التفاعل الكلية.

11-15 يتفكك مركب كلوريد الإيثيل (C_2H_5Cl) عند درجة حرارة 200°C وينتج الإيثلين (C_2H_4) وكلوريد الهيدروجين (HCl) في تفاعل من الرتبة الأولى:

$$C_2H_5Cl_{(g)} \longrightarrow H_2C = CH_{2(g)} + HCl_{(g)}$$

إذا كان عمر النصف بالنسبة للتفاعل يساوي 90 دقيقة.احسب :

(أ) ثابت السرعة (k) للتفاعل

(ب) الزمن اللازم لتفكك 75% من المركب

12-15 إذا كان ثابت السرعة (k) لتفكك المادة (AB) يساوي 3.2×10^{-2} ث$^{-1}$ احسب الزمن اللازم لخفض تركيز المادة إلى النصف بوحدة ث$^{-1}$.

13-15 يتفكك الفوسفين (PH_3) في تفاعل من الرتبة الأولى:

$$4PH_{3(g)} \longrightarrow P_{4(S)} + 6H_{2(g)}$$

إذا كان الزمن المستغرق لتفكك نصف عينة من الفوسفين يساوي 35 ثانية، احسب :

(أ) ثابت سرعة التفكك

(ب) الزمن اللازم لتفكك 25% من العينة في نفس الظروف

14-15 إذا كان ثابت السرعة (k) لتفكك غاز ثنائي النيتروجين خماسي الأكسجين (N_2O_5) يساوي 8.1×10^{-3} دقيقة$^{-1}$ كم يكون الزمن اللازم لخفض تركيز المادة من 0.03 مول\دسم^3 إلى 0.003 مول\دسم3؟

15-15 وضح تاثير الضغط على سرعة التفاعل في نظام غازي.

16-15 في تفاعل يجري في وسط مائي وضح تأثير إضافة المزيد من الماء على سرعة التفاعل.

17-15 وضح تأثير إرتفاع درجة الحرارة في سرعة التفاعل ؟

18-15 وضح الفرق بين:

(أ) متوسط السرعة والسرعة اللحظية (ب) السرعة الأولية والسرعة اللحظية:

$$2A_{(g)} \longrightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$$

19-15 (أ) عبر عن سرعة التفاعل أعلاه بدلالة التغير في تركيز كل متفاعل ومنتج.

(ب) إذا كان التركيز $[C]$ يتزايد بسرعة 2مول\دسم3.ث كم تكون سرعة تناقص $[A]$ ؟

20-15 ثاني كبريتيد الكربون يتفكك في تفاعل من الرتبة الأولى حيث ثابت السرعة (k) يساوي $2.8\times10^{-7}s^{-1}$ عند $1000°C$.

$$CS_2 \rightarrow CS + S$$

عمر النصف للتفاعل يكون بقيمة :

(أ) 6.0×10^{4} s (ب) 6.0×10^{-4} s (ج) 5.0×10^{6} s (د) 2.5×10^{6} s

21-15 وضح علاقة معدل السرعة لكل مادة في التفاعلات التالية بكلٍ من المواد الأخرى.

(أ) $Fe^{3+}_{(aq)} + 6CN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe(CN)^{3-}_{6(aq)}$

(ب) $N_2H_{4(g)} + 2F_{2(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 4HF_{(g)}$

(ج) $2C_4H_{10(g)} + 13O_{2(g)} \rightleftharpoons 8CO_{2(g)} + 10H_2O_{(g)}$

22-15 ما هو قانون السرعة التكاملي؟ وما هي أهميته؟

أكتب قانون السرعة التكاملي

(أ) لتفاعل من الرتبة الأولى متعلق بمتفاعل واحد

(ب) لتفاعل من الرتبة الثانية متعلق بمتفاعل واحد

(ج) لتفاعل من الرتبة الصفرية متعلق بمتفاعل واحد

23-15 عرّف (أ) معدل سرعة التفاعل (ب) رتبة التفاعل (ج) وحدات ثابت معدل السرعة

الفصل 16 الإتزان الكيميائي

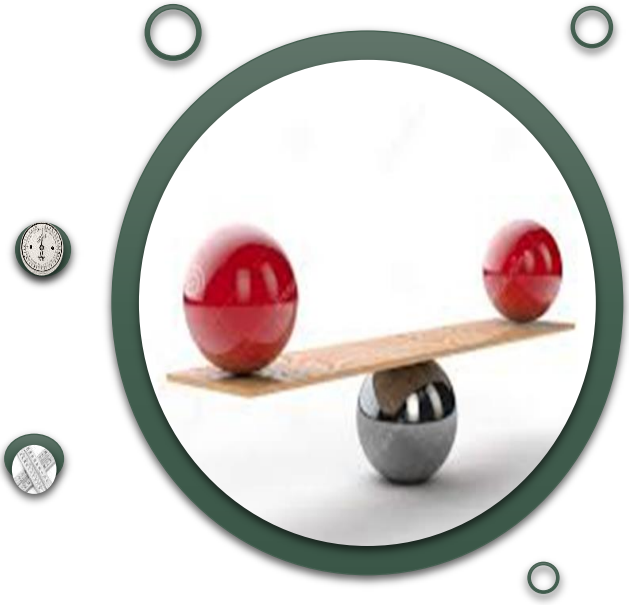
16-1 التفاعلات التامة والتفاعلات الإنعكاسية

16-2 حالة الإتزان

16-3 قانون فعل الكتلة وثابت الإتزان

16-4 حالة الإتزان والتغيرات التي تطرأ من الخارج: مبدأ لوشاتيليه

16-5 رائز التفاعل (حاصل القسمة) وثابت الإتزان



في حين أن حركية التفاعلات الكيميائية تتعلق بسرعة التفاعلات أو التغير في تركيز المتفاعلات (أو النواتج) في وحدة الزمن (الفصل 15)، فإن الإتزان الكيميائي (حيث تجري التفاعلات في كلا الإتجاهين) يتعلق بمدى التفاعل (أو تراكيز المنتجات المتكونة) بعد فترة محددة من الزمن لا يحدث بعدها تغيير.

1-16 التفاعلات التامة و التفاعلات الإنعكاسية

تتجه جميع الأنظمة الكيميائية (والطبيعية) صوب الإتزان، لكن سرعاتها تتباين وتختلف في ميلها للوصول إلى مرحلة الإكتمال فيكون هناك:

تفاعلات تامة تسير في إتجاه واحد لتكتمل وتتحول كل المواد المتفاعلة إلى مواد منتجة (الشكل 16-1)، ومن الأمثلة:

1. تفاعل تعادل بين حمض قوي و قاعدة قوية.

$$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$$

$(aq) \equiv$ محلول مائي

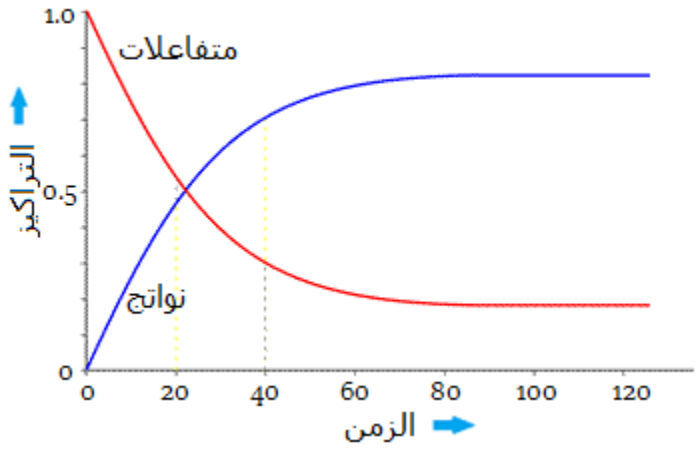
$(l) \equiv$ حالة سيولة

2. تفكك نترات الأمونيوم وتكوين غاز أكسيد النيتروجين (I) وبخار ماء

$$NH_4NO_{3(S)} \longrightarrow N_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

$(s) \equiv$ حالة صلبة

$(g) \equiv$ حالة غازية



شكل 16-1 منحنى التركيز ضد الزمن في تفاعل تام

تفاعلات إنعكاسية لا تبلغ مرحلة التمام ولايكتمل تحول المواد المتفاعلة إلى مواد منتجة وتنتهي بحالة يسير فيها التفاعل في إتجاهين متعاكسين (أمامي وعكسي). يبدأ التفاعل وتكوين النواتج ثم يبدأ تحول النواتج إلى المتفاعلات في تفاعل عكسي تتزايد سرعة ويتزامن ذلك مع تباطؤ التفاعل الطردي حتى يصل النظام إلى 'نقطة الإتزان' حيث يصبح معدل سير التفاعل الطردي مساوياً لمعدل سير التفاعل العكسي.

يمكن تمثيل التفاعل الإنعكاسي بمعادلة عامة يتوسطها سهمان متعاكسان في إشارة لتفاعل طردي وآخر عكسي.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

من أمثلة التفاعلات الإنعكاسية:

1. تفاعل غاز الميثان مع الماء المستخدم في المجال الصناعي لإنتاج غاز الإصطناع (أول أكسيد الكربون + هيدروجين):

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

2. تفاعل غاز الهيدروجين والنيتروجين المستخدم في الإنتاج الصناعي لغاز الأمونيا (طريقة هابر) :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

3. تفكك ثاني أكسيد النيتروجين في نظام مغلق عند درجة حرارة 25°C،حيث يصل التفاعل مرحلة الإتزان بعد أن يتكون خليط يحتوي على 7.8 % NO_2 و 92.2 % N_2O_4 :

$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

4. تكوين محلول مائي مشبع من كلوريد الصوديوم حيث تحدث حالة إتزان بين بلورات الملح الصلب وأيونات الصوديوم والكلوريد الذائبة ويصبح معدل ذوبان الملح في المحلول مساوياً لمعدل ترسيب الملح خارج المحلول.

$$NaCl_{(S)} \rightleftharpoons Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

2-16 حالة الإتزان : نقطة الإتزان

تُمثل التفاعلات السابقة أمثلة عملية لحالات إتزان حركي (ديناميكي) حيث يبدو النظام في حالة سكون بعد الوصول إلى ' نقطة الإتزان'.
مايحدث فعلياً هو أن التفاعل مستمر وأن معدلات السرعة في التفاعل الطردي والعكسي تصبح متساوية بعد نقطة الإتزان (الشكل 2-16)
بعد بلوغ الإتزان تظل تراكيز مكونات النظام ثابتة ويظل إنتاج المتفاعلات والمنتجات مستمر بنفس المعدل (الشكل 3-16)

يتكون عند نقطة الإتزان خليط من المواد المتفاعلة والمنتَجة، لكل منها تركيز خاص بحالة الاتزان يعتمد جزئياً على:

1. التركيز الإبتدائي للمواد المتفاعلة
2. النسب المولية لمكونات النظام

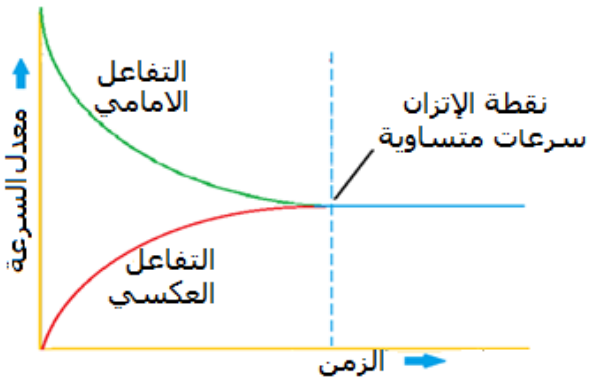
- تظل تراكيز المكونات في حالة الاتزان ثابتة وترتبط بعلاقة تعرف بقانون فعل الكتلة.
- تجرى دراسة حالات الإتزان بالضرورة في أنظمة مغلقة. في نظام مغلق يكون التفاعل في حالة إتزان أو في طريقه لبلوغ الإتزان.
- الإتزان حركي بمعنى أن يصبح لكمية المتفاعلات والمنتجات قيم ثابتة (القيم غيرمتساوية لكنها ثابتة) وأن التفاعلين الطردي والعكسي مستمران.

3-16 قانون فعل الكتلة وثابت الإتزان

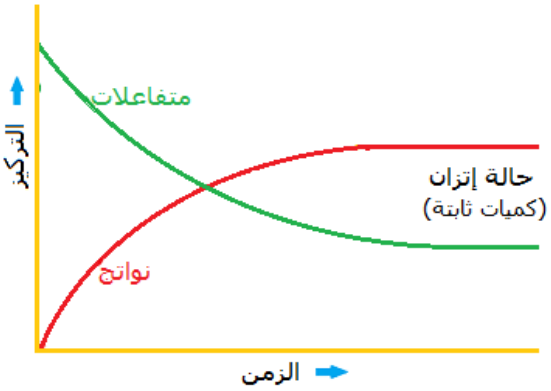
يُعبر قانون فعل الكتلة أو قانون الإتزان الكيميائي عن العلاقة الرياضية بين سرعة التفاعل وتراكيز المتفاعلات، وينص على أن معدل السرعة لأي تفاعل كيميائي يتناسب تناسباً طردياً مع حاصل ضرب تراكيز مكونات النظام مرفوعة لقوى تساوي المعاملات في المعادلة الموزونة.
يمكن تعيين كمية كل مكون في النظام عند الإتزان باستخدام قانون الإتزان بعد تحديد:

1. الحالة الطبيعية (صلب، سائل، غاز أو محلول) لكل مكون في النظام.
2. معادلة التفاعل الموزونة:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$



شكل 16-2
منحنى السرعة ضد الزمن في تفاعل انعكاسي



شكل 16-3
كمية المكونات ضد الزمن في تفاعل انعكاسي

يكتب قانون الإتزان للتفاعل الإفتراضي أعلاه كما يلي:

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

K_c هو ثابت الإتزان وقيمته تظل ثابتة عند درجة حرارة معينة.

تسمى النسبة في اليمين بصيغة فعل الكتلة أو صيغة ثابت الإتزان، والأقواس [ ] تعني أن تراكيز المكونات بوحدة مول \ دسم^3.
تمثل الحروف (*a, b, c, d*) المعاملات المستخدمة في وزن المعادلة (عدد مولات المكونات في المعادلة الموزونة) والحرف c في ثابت الإتزان (K_c) يشير إلى أن قيمة *K* تعين من تراكيز كل مكونات النظام.

يتفاعل النيتروجين وهيدروجين في عملية إنتاج الأمونيا حسب المعادلة اتالية:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

يكتب قانون فعل الكتلة للتفاعل كما يلي :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$$

ويتفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون ومحلول هيدروكسيد الصوديوم :

$$CO_{2(g)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaHCO_{3(aq)}$$

وتكون صيغة فعل الكتلة:

$$K_c = \frac{[NaHCO_3]}{[CO_2]\,[NaOH\ ]}$$

بالنسبة لحالات الإتزان المتعلقة بمكونات غازية يستخدم تعبير ثابت إتزان الضغوط الجزئية (K_p) حيث تستبدل الضغوط الجزئية بالتراكيز المولارية. العلاقة بين K_c و K_p علاقة طردية. يتضح ذلك من قانون الغاز المثالي (*PV = nRT*) (الفصل 9) حيث:

$$P/RT = n/V$$

من المعادلة ، وحيث R ثابت ودرجة الحرارة T أيضاً ثابتة، يتضح أن الضغط يتناسب طردياً مع التركيز المولاري (n/V).
تكتب صيغة فعل الكتلة باستخدام الضغوط الجزئية لتفاعل الأمونيا كما يلي:

$$K_p = \frac{P^2_{(NH3)}}{P_{(N2)}P^3_{(H2)}}$$

يُعين ثابت الإتزان (K_c أو K_p) عملياً بحساب التراكيز المولارية (أو الضغوط الجزئية) لمكونات التفاعل في حالة الإتزان ومن ثم تُعوّض القيم في قانون فعل الكتلة. المواد الصلبة والسائلة النقية لا يتغير تركيزها في درجة حرارة ثابتة فلا تظهر في صيغة قانون الإتزان.

مثال 16-1

يتفاعل خليط من الهيدروجين (H_2) واليود (I_2) ويصل النظام إلى حالة الإتزان إذا ما أتيحت الظروف الملائمة والزمن الكافي، حيث يحتفظ كل مكون بتركيز ثابت :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

عبر عن حالة الإتزان باستخدام التراكيز المولارية والثابت K_c ثم باستخدام الضغوط الجزئية والثابت K_p

الإجابة

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} \qquad K_p = \frac{P^2_{(HI)}}{P_{(H_2)}P_{(I_2)}}$$

تمرين 16-1

كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) تتفكك بالحرارة وتنتج أكسيد الكالسيوم و ثاني اكسيد الكربون. اكتب معادلة التفاعل وصيغة فعل الكتلة

تتعلق لقيمة العددية لثابت الإتزان بدرجة حرارة معينة وتكون دالة على مدى التفاعل عند نقطة الإتزان. فمثلاً قيمة كبيرة للثابت K_c تعني أن البسط في صيغة الإتزان أكبر من المقام، أي أن تركيز المنتجات أعلى من تركيز المتفاعلات (لاحظ أن معدلات سرعة التفاعل الطردي والعكسي هي التي تتساوى في حالة الإتزان وليس التراكيز).

توضح المعادلات التالية قيم ثابت الإتزان لأكسدة النيتروجين وتفكك كلوريد البروم عند 1000 كلفن. قيمة ثابت الإتزان K_c في التفاعل الأول تشير إلى تفاعل بطيئ جداً وناتج ضئيل بينما تشير في التفاعل الثاني إلى تغير سريع وناتج بنسبة 100 %.

(1) $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$ $\quad K_c = 1\times10^{-30}$

(2) $BrCl_{(g)} \rightleftharpoons Br_{2(g)} + Cl_{2(g)}$ $\quad K_c = 2.2\times10^{22}$

- لحساب ثابت الإتزان (K) من كميات إتزان معلومة

1. اكتب قانون الإتزان للتفاعل.
2. عين التراكيز المولارية (أو الضغط الجزئي) لكل مكون في النظام.
3. عوض القيم في صيغة الإتزان واستنتج قيمة k.

- لحساب ثابت الإتزان من التراكيز الإبتدائية وأحد تراكيز الإتزان

1. اكتب قانون الإتزان للتفاعل.
2. عين التراكيز المولارية (أو الضغط الجزئي) لكل المكونات.
3. عين جميع تراكيز الإتزان (أوالضغوط الجزئية)باستخدام مخطط التركيز في تفاعل إتزان.
4. عوض في قانون الإتزان وأوجد قيمة *K*.

وحدات ثابت الإتزان (K_C)

تحتوي صيغة ثابت الإتزان على التراكيز (أو الضغوط الجزئية) للمتفاعلات والنواتج، و الوحدة تعتمد على عدد مولات المتفاعلات والنواتج.
إذا تساوى عدد مولات المتفاعلات والنواتج يكون الثابت بلا وحدة. في حالات أخرى يكون للثابت وحدة مناسبة مثل ض.ج. مول، مول^{2} ، مول$^{-1}$ . . . الخ.

على سبيل المثال في تفاعل نيتروجين + هيدروجين:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

تكون صيغة ثابت الإتزان (K_p):

$$K_p = \frac{P^2_{(NH3)}}{P_{(N2)}P^3_{(H2)}}$$

تُعيَّن الضغوط الجزئية للغازات بوحدة ض. ج. ويُميَز الثابت (K_p) بوحدة (ض.ج.)$^{-2}$:

$$K_p = \frac{^{2}(ج.ض.)}{(ج.ض.)\ ^{3}(ج.ض.)} = {}^{-2}(ج.ض.)$$

تمثل المعادلة التالية تفاعل النيتروجين و الأكسجين في الهواء الجوي أثناء عملية البرق و تكوين أكسيد النيتريك(NO):

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

صيغة ثابت الإتزان للتفاعل:

$$K_C = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

تُعيَّن تراكيز المكونات بوحدة مول\لتر، و لا تشتمل قيمة ثابت الإتزان (*Kc*) على وحدات:

$$Kc = \frac{(\text{مول\لتر})\ (\text{مول\لتر})}{(\text{مول\لتر})\ (\text{مول\لتر})}$$

تمرين 16-2

احسب قيمة ثابت الإتزان K_c في نظام يحتوي على 1.6 مول أمونيا (NH_3)،
0.80 مول نيتروجين (N_2) و 1.20 مول هيدروجين (H_2) في إناء سعة 1.0 دسم3.

مثال 16-2

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

احسب قيمة ثابت الإتزان (K_c) للنظام أعلاه علماً بأن التفاعل جرى في وعاء سعة 2.0 دسم3

وأن كميات المكونات (بوحدة مول) في حالة الإتزان كانت كما يلي:

المكوِن	الكمية (مول)
ثاني أكسيد الكربون (CO_2)	0.1908
الهيدروجين (H_2)	0.0908
أول أكسيد الكربون (CO)	0.0092
بخار الماء (H_2O)	0.0092

الإجابة

قانون الإتزان للتفاعل :

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]}$$

تعيين التراكيز بوحدة مول\دسم^3

المكون	التركيز (مول\دسم^3)
ثاني أكسيد الكربون CO_2	0.0954
الهيدروجين H_2	0.0454
أول أكسيد الكربون CO	0.0046
بخار الماء H_2O	0.0046

التعويض في قانون الإتزان

$$K_c = \frac{[0.0046][0.0046]}{[0.0954\ ]\,[0.0454]} = 0.0049$$

ثابت الإتزان (K_c) = 0.0049

مثال 3-16

خليط يحتوي على :

أكسيد النيتريك (0.100 M NO)

هيدروجين (0.050 M H_2)

ماء (0.100 M H_2O)

تفاعل الخليط حسب المعادلة أدناه، وبعد الوصول لحالة الإتزان وتحليل عينة كان تركيز أكسيد النيتريك يساوي 0.062M. احسب قيمة ثابت الإتزان K للتفاعل

$$2NO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

الإجابة

1. قانون الإتزان

$$K_c = \frac{[N_2]\,[H_2O]^2}{[NO]^2[H_2]^2}$$

2. التراكيز جميعها بوحدة مول\دسم^3 (تراكيز مولارية)

ارسم مخطط التركيز و بمعرفة التركيز الإبتدائي والتغير في التركيز عيّن تركيز الإتزان لكل مكون في النظام (لاحظ أن تغيرات التركيز تتوافق مع المعاملات في المعادلة الموزونة)

NO	H_2	N_2	H_2O	
0.100	0.0500	0	0.100	التراكيز الإبتدائية (مول\دسم^3)
-0.038	-0.038	+0.019	+0.038	التغير في التراكيز (مول\دسم^3)
0.062	0.012	0.019	0.138	تراكيز الإتزان (مول\دسم^3)

3. عوض في قانون الإتزان وأوجد قيمة K_C

$$K_c = \frac{[0.019][0.138]^2}{[0.062]^2[0.012]^2} = 650$$

ثابت الإتزان (K_c) = 650

تمرين 3-16

فيما يلي معادلة تفكك حمض الإيثانويك . اكتب صيغة ثابت الإتزان وعين وحدة الثابت (K_C)

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO^- + H_3O^+$$

4-16 حالة الإتزان والتغيرات التي تطرأ من الخارج : مبدأ لوشاتيليه

ينص مبدأ لوشاتيليه على أنه: إذا تعرض نظام في حالة إتزان حركي لحالة من الإضطراب أو الإجهاد نتيجة عوامل خارجية، فإن النظام سيستجيب بإتخاذ حالة إتزان جديدة و تغيير إتجاه التفاعل في الجهة التي تقاوم الصدمة وتعيد النظام (بقدر الإمكان) لحالته الأولى.

حسب قاعدة لو شاتيلية هناك ثلاثة عوامل خارجية يمكن أن تؤثر على حصيلة الإتزان

1. تغيير التراكيز بإضافة أو سحب متفاعلات أو منتجات من إناء التفاعل
2. تغيير الضغوط الجزئية لمكونات غازية
3. تغيير درجة الحرارة

لدراسة تأثير التغيرات الخارجية في نظام في حالة إتزان يمكن دراسة تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين المستخدم في صناعة حمض الكبريتيك. التفاعل طارد للحرارة ويمكن كتابة معادلة التفاعل التي توضح إنتاج ثالث أكسيد الكبريت + طاقة :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)} + \text{طاقة}$$

يعتبر إنتاج حمض الكبريتيك من أهم الصناعات الثقيلة، وللحصول على أعلى نسبة إنتاج يجب أن يميل الإتزان ناحية اليمين (تكوين SO_3) أقصى ما يمكن. لتحقيق ذلك يجب مراعاة الحالات الثلاث السالفة الذكر:

تغيير تراكيز المواد المتفاعلة أو المنتَجة

1. إضافة مقدار إضافي من الأكسجين لنظام في حالة إتزان يزيد من إنتاج المكون SO_3. ذلك لأن زيادة تركيز O_2 تسبب إجهاد (أو إضطراب) في النظام المتزن فيميل النظام إلى الجهة التي تستهلك هذه الزيادة أي بتوجيه التفاعل إلى الأمام والعودة – بقدر الإمكان - لحالة الإتزان .

- تؤدي زيادة تركيز أحد المواد المتفاعلة أوالمنتجة إلى زيادة تركيز المواد في في الجهة الأخرى من المعادلة.
  من ناحية أخرى، خفض تركيز مادة متفاعلة أو منتجة يؤدي إلى زيادة انتاج هذه المادة.

2. تغيير الضغط

المكونات غازية ، وفي معادلة التفاعل ينخفض الضغط ناحية المنتجات حيث تتفاعل 3 مولات لتنتج 2 مول. إذن فإن الزيادة في ضغط النظام تؤدي إلى توجيه التفاعل إلى اليمين للتخلص من الضغط الزائد ومن ثم إلى زيادة إنتاج SO_3.

- تُوجه زيادة الضغط في نظام غازي نقطة الإتزان في إتجاه عدد المولات الأقل. ذلك للتخلص من الضغط الزائد (التغير في الضغط لا يؤثر في نظام من مكونات سائلة أو صلبة).

3. تغيير درجة الحرارة

التفاعل طارد للحرارة، وزيادة الحرارة تدفع نقطة الإتزان إلى الجهة التي تخفض الحرارة. أي إلى جهة المتفاعلات وذلك للتخلص من الحرارة الزائدة.

- تؤدي زيادة الحرارة في تفاعل طارد للحرارة لتسريع التفاعل الماص للحرارة. من ناحية أخرى خفض درجة الحرارة يحفز التفاعل الطارد للحرارة. في هذا التفاعل فإن خفض درجة حرارة النظام يزيد من إنتاج SO_3 .

لكن الأمعان في تبريد النظام يحد من سرعة التفاعل مما يستدعي إستخدام عوامل مُحفِّزة حيث يسير التفاعل بسرعة مناسبة في درجة حرارة منخفضة نسبياً ($400°C \approx$ بالنسبة لتفاعل SO_2)

يوفر عامل الحفز في تفاعل إنعكاسي مساراً للتفاعل بطاقة تنشيط أقل (الفصل 15) فيزيد من سرعة التفاعل الأمامي والعكسي على السواء، لكنه لايؤثر على نقطة الإتزان وتبقى أهميته في تسريع الوصول لحالة الإتزان.

تمرين 16-4

حالة الإتزان التالية توضح تفكك الماء وتكوين غاز الأكسجين و الهيدروجين في تفاعل ماص للحرارة.

$$2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad \Delta H = +484\ kJ$$

في حالة الإتزان وضّح تأثير العوامل التالية على إنتاج الهيدروجين:

1- زيادة تركيز الماء

2- زيادة تركيز الأكسجين

3- سحب الهيدروجين حالة تكوينه

4- رفع درجة الحرارة

5- زيادة حجم أناء التفاعل

16-5 رائز التفاعل (حاصل القسمة) وثابت الإتزان

رائز التفاعل أو حاصل قسمة التفاعل (Q_c) عبارة عن نسبة التراكيز أو الضغوط الجزئية للمكونات بنفس صيغة ثابت الإتزان لكن في حالة تراكيز (أو ضغوط جزئية) لا تمثل بالضرورة ظروف الإتزان.

في التفاعل الإفتراضي التالي:

$$aA + bB \leftrightharpoons cC + dD$$

يكتب رائز التفاعل Q_c كما يلي:

$$Q_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

تشير الأقواس [ ] هنا إلى تراكيز المكونات في أي لحظة وليس بالضرورة عند الإتزان. تراكيز المواد تتغير مع سير التفاعل وتتغير القيمة العددية لرائز التفاعل حتى يصل النظام مرحلة الإتزان، وحينها – وعند درجة حرارة معينة- تصل قيمة Q_c لقيمة ثابتة تساوي قيمة ثابت الإتزان (K_c).

يمكن متابعة قيمة Q_c أثناء التفاعل للحصول على المعلومات المتعلقة بإتجاه سير التفاعل أو بلوغه مرحلة الإتزان.

في تعيين القيمة العددية لرائز التفاعل (Q_c) أثناء تفاعل كيميائي توجد 3 إحتمالات:

$$Q_c > K_c \quad (1)$$

$$Q_c < K_c \quad (2)$$

$$Q_c = K_c \quad (3)$$

- الحالة (1) تشير إلى أن تراكيز النواتج (C و D) أعلى من تراكيز المتفاعلات (A و B) وأن التفاعل يسير في الإتجاه العكسي كي تتناقص قيمة Q_c وتقترب من قيمة (K_c)
- الحالة (2) تعني تركيز عالي للمتفاعلات وأن التفاعل يسير من اليسار إلى اليمين (إتجاه النواتج) في طريقه إلى حالة الإتزان.
- الحالة (3) تعني أن التفاعل في حالة إتزان فلا يوجد تغير صافي.

في حالة الإتزان رائز التفاعل (Q_c) يساوي ثابت الإتزان (K_c).

مقارنة قيم K_c و Q_c لمعرفة إتجاه سير التفاعل

تستخدم النسبة Q/K (سواءً كانت 1 ، <1 أو >1) كمؤشر إلى مدى قرب أو بعد النظام عن بلوغ حالة الإتزان، والقيمة تدل على الجهة التي يسلكها التفاعل في طريقه للوصول إلى حالة الإتزان.

مثال 16-4

في التفاعل التالي قيمة ثابت الإتزان (K_c) تساوي 0.21 عند درجة حرارة 100°C.

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

إذا كانت قيم تراكيز المكونات في أحد مراحل التفاعل كما يلي:

$$[N_2O_4] = 0.12\ M$$

$$[NO_2] = 0.55\ M$$

أ- هل النظام في حالة اتزان؟ ب- إذا لم يكن كذلك حدد إتجاه التفاعل

الإجابة

أولاً عوض قيم التراكيز في صيغة رائز التفاعل واحسب قيمة Q_c

$$Qc = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.55)^2}{0.12} = 2.5$$

الآن قارن قيمة Q_c بقيمة K_c

$$2.5 > 0.21$$

$$\therefore \quad Q_c > K_c$$

أ- النظام ليس في حالة اتزان

ب- التفاعل متجه إلى اليسار (ناحية المتفاعلات) ويظل كذلك حتى يصل نقطة الإتزان ($Q_c = K_c$).

مثال 5-16

ثابت الإتزان *Kp* لتأكسُد ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) يساوي 0.14 عند 900 كلفن

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

إذا إحتوى إناء التفاعل على SO_3، O_2 و SO_2 . وكان الضغط الجزئي لثالث أكسيد الكبريت يساوي 0.05 ض.ج. ، والضغط الجزئي لكل من الأكسجين وثاني أكسيد الكبريت يساوي 0.30 ض.ج.

هل يحدث تغيير في تراكيز مكونات النظام ؟. إذا كانت الإجابة بنعم ففي أي إتجاه يحدث التغيير؟

الإجابة

أولاً أوجد قيمة Q بالنسبة للتفاعل:

$$Q = \frac{(P_{SO3})^2}{(P_{O2})(P_{SO2})^2} = \frac{(0.05\ atm)^2}{(0.30 atm)\ \ (0.30\ atm)^2} = 0.092\ atm^{-1}$$

∵ $K > Q$ فإن التفاعل ليس في حالة إتزان. سوف يحدث تغيير في الإتجاه الذي يخفض Q. يتحقق ذلك إذا إستمر التفاعل الطردي وتكونت كمية إضافية من SO_3 أي إذا إتجه التفاعل جهة اليمين.

مختصر الفصل

- يمكن أن يحدث إتزان حركي (ديناميكي) في حالة وجود تفاعل إنعكاسي في نظام مغلق. في هذه الحالة لا يوجد إحتمال زيادة أو أو نقصان إلا في طاقة النظام.
- تظل تراكيز جميع المكونات في حالة الإتزان ثابتة بالرغم من أن التفاعل مستمر ، ذلك نتيجة لسير التفاعل الأمامي والعكسي بنفس معدل السرعة.
- أي تدخل من الخارج يغير معدل سرعة التفاعل الطردي أو العكسي ويؤدي إلى تغيير نقطة الإتزان وبالتالي تغيير نسب مختلف المواد الموجودة في مكونات النظام.

عامل التأثير	نوع التغير	التاثير على نقطة الإتزان	التاثير على قيمة ثابت الإتزان
التركيز	زيادة متفاعل أو سحب منتج	تتجه إلى اليمين	لا يوجد
	زيادة منتج أو سحب متفاعل	تتجه إلى اليسار	لا يوجد
الضغط (أو الحجم)	زيادة الضغط أو تقليص الحجم	الإتجاه إلى الجانب بعدد مولات أقل.	لا يوجد
	خفض الضغط أو زيادة الحجم	الإتجاه إلى الجانب بعدد مولات أكثر.	لا يوجد
درجة الحرارة	زيادة الحرارة	الإتجاه يمين في تفاعل ماص للحرارة، و الإتجاه يسار في تفاعل ماص للحرارة.	الإرتفاع في تفاعل ماص للحرارة ، و الانخفاض في تفاعل طارد للحرارة.
	خفض الحرارة	الإتجاه يسار في تفاعل ماص للحرارة، والإتجاه يمين في تفاعل طارد للحرارة.	الإرتفاع في تفاعل طارد للحرارة ، و الانخفاض في تفاعل ماص للحرارة.
عامل حفز	إضافة أو سحب عامل حفز	لا يوجد	لا يوجد

تمارين الفصل

1-16 (أ) اكتب قانون فعل الكتلة للتفاعلين التاليين:

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} \quad (1)$$

$$Zn_{(S)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(S)} \quad (2)$$

(ب) اكتب قانون فعل الكتلة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء:

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^{+}_{(aq)} + CH_3COO^{-}_{(aq)}$$

2-16 اكتب قانون فعل الكتلة بدلالة (أ) K_c (ب) K_p للتفاعل التالي:

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$$

3-16 المعادلة أعلاه توضح تفاعل غاز الهيدروجين وغاز الكلور. بعد الوصول لحالة الإتزان، ماهو تأثير:

أ - إضافة مزيد من كلوريد الهيدروجين لوسط التفاعل.

ب- زيادة وقت التفاعل.

ج- زيادة الضغط.

4-16 خليط من اليود والهيدروجين تفاعل في درجة حرارة معينة بعد وضع 0.200 مول من I_2 و 0.200 مول من H_2 في دورق سعة 2.0 دسم3 طبقاً للمعادلة التالية:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

بتعيين تركيز اليود (بمتابعة تغير اللون) إتضح أن التركيز قد إنخفض ليصل إلى 0.020 مول\ لتر في حالة الإتزان. احسب قيمة ثابت الإتزان *Kc* في هذه الدرجة من الحرارة.

5-16 المركب N_2O_4 يتفكك كما توضح المعادلة التالية:

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

في تجربة لحساب ثابت الإتزان وضعت 0.035 مول من N_2O_4 في دورق سعة 1.0 لتر في درجة حرارة 25°C وكانت تراكيز المواد في حالة الإتزان كما يلي:

$$[N_2O_4] = 0.0292 \text{ مول/لتر}$$

$$[NO_2] = 0.0116 \text{ مول/لتر}$$

احسب قيمة ثابت الإتزان K_c

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

6-16 قيمة K_c للتفاعل أعلاه = 1.0.بعد تعيين تراكيز المكونات في أحد مراحل التفاعل كانت القيم التالية :

المكون	التركيز
CO_2	2.0M
H_2	2.0M
CO	1.0 M
H_2O	1.0M

هل التفاعل في حالة إتزان؟ إذا كانت الإجابة بالنفي حدد إتجاه سير التفاعل؟

7-16 كلوروميثان يتكون حسب التفاعل التالي:

$$CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)}$$

عند درجة حرارة 1500 K كانت النتائج التالية

P_{CH4} = 0.13 ض.ج.

P_{Cl2} = 0.035 ض.ج.

P_{CH3Cl} = 0.24 ض.ج.

P_{HCl} = 0.47 ض.ج.

هل يتكون $CH3Cl$ أم $CH4$ ؟

$$CH_{4(g)} + 2H_2S_{(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)} + 4H_{2(g)}$$

8-16 المعادلة أعلاه لتفاعل غاز الميثان مع غاز كبريتيد الهيدروجين. في تجربة لدراسة هذا التفاعل وضعت المكونات في دورق سعة 250 مل عند درجة حرارة 960 . عند هذه الدرجة كانت قيمة ثابت الإتزان K_c تساوي 0.036. وضح في أي إتجاه يكون سير التفاعل لتتحقق حالة الإتزان.

المكون	عدد المولات
CH_4	1.0
H_2S	2.0
CS_2	1.0
H_2	2.0

9-16 اكتب صيغة رائز الإتزان للتفاعل التالي:

$$SnO_{2(S)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons Sn_{(S)} + 2H_2O_{(g)}$$

10-16 اكتب صيغة رائز الإتزان للتفاعل التالي:

$$H_2SO_{4(l)} + SO_{3(g)} \rightleftharpoons H_2S_2O_{7(l)}$$

11-16 اكتب صيغة رائز الإتزان للتفاعل التالي:

$$NaHCO_{3(S)} \rightleftharpoons Na_2CO_{3(S)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

12 -16 المعادلة أعلاه تمثل التفاعل الإنعكاسي لأكسيد النيتروجين مع الأكسجين. إذا علمت أن التفاعل الطردي حيث يتكون ثاني أكسيد النيتروجين ($NO_{2(g)}$) تفاعل طارد للحرارة ، وضح تأثير التغيرات التالية التي يمكن أن تطرأ على النظام من الخارج.

(1) إضافة المزيد من غاز NO

(2) إضافة المزيد من غاز O_2

(3) إضافة غاز NO_2

(4) زيادة حجم الإناء

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

13-16 التفاعل أعلاه وصل إلى حالة الإتزان عند درجة حرارة 107°C، تحت ضغط 1.59 ملي باسكال في وجود 1.22 مول من أول أكسيد الكربون و 2.98 مول هيدروجين في وعاء سعة 1.04 دسم3. أفترض غاز مثالي واحسب عدد المولات الكلي في النظام ومن ثم عدد مولات الميثانول في خليط الإتزان.

14-16 في السؤال (13-16) احسب قيمة ثابت الإتزان (K_c) للتفاعل ووضح وحداته.

15-16 في حالات الإتزان التالية اكتب صيغة ثابت الإتزان (K_c) مع مراعاة إلحاقه بالوحدات المناسبة.

(أ) $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$

(ب) $SO_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2SO_{3(g)}$

16-16 في حالات الإتزان التالية اكتب صيغة ثابت الإتزان(K_c) مع مراعاة إلحاقه بالوحدات المناسبة

(أ) $2SO_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$

(ب) $H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2HI_{(g)}$

16-17 في الإتزان التالي:

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

إذا كانت تراكيز الإتزان بالنسبة للمركبات PCl_5 ، PCl_3 و Cl_2 تساوي 1.0 ، 0.205 و 0.205 مول\دسم3 على التوالي . احسب قيمة الثابت K_c .

$$K_c = \frac{[A\ ]^2[B]}{[C][D\ ]^3}$$

16-18 الصيغة أعلاه تمثل صيغة ثابت الإتزان (K_c) في تفاعل إتزان متجانس:

(أ) اكتب معادلة التفاعل الطردي

(ب) أستخلص وحدات الثابت K_c

16-19 وضح دلالة التغيرات التالية في نظام إتزان:

(أ) إتجاه نقطة الإتزان إلى اليسار دون تغير في درجة الحرارة.

(ب) إتجاه نقطة الإتزان ناحية اليسار مع زيادة الحرارة.

(ج) إتجاه نقطة الإتزان إلى اليسار مع خفض درجة الحرارة.

(د) إنزياح الإتزان ناحية العدد الأقل من المولات في نظام غازي.

16 -20 اكتب صيغة ثابت الإتزان لتفكك كلوريد اليود حسب المعادلة التالية:

$$2ICl_{(S)} \rightleftharpoons I_{2(S)} + Cl_{2(g)}$$

16-21 غاز كبريتيد هيدروجين $([H_2S])$ يتفكك عند درجة حرارة 1130 °C ليكون هيدروجين وكبريت حسب المعادلة التالية:

$$2H_2S_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + S_{2(g)}$$

احسب تركيز غاز الهيدروجين عند الإتزان إذا كانت قيم ثابت الإتزان وتركيز كبريتيد الهيدروجين و عنصر الكبريت كما يلي:

$$K_C = 2.27 \times 10^{-3}$$

$$[S_2] = 0.054 \text{ مول. دسم}^{-3}$$

$$[H_2S] = 0.184 \text{ مول. دسم}^{-3}$$

16-22 اكتب تعبير ثابت الإتزان للتفاعل التالي:

$$Fe_2O_{3(S)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 3H_2O_{(g)} + 2Fe_{(S)}$$

الفصل 17 إتزان الحموض والقواعد

17-1 قوة الحموض والقواعد في الماء

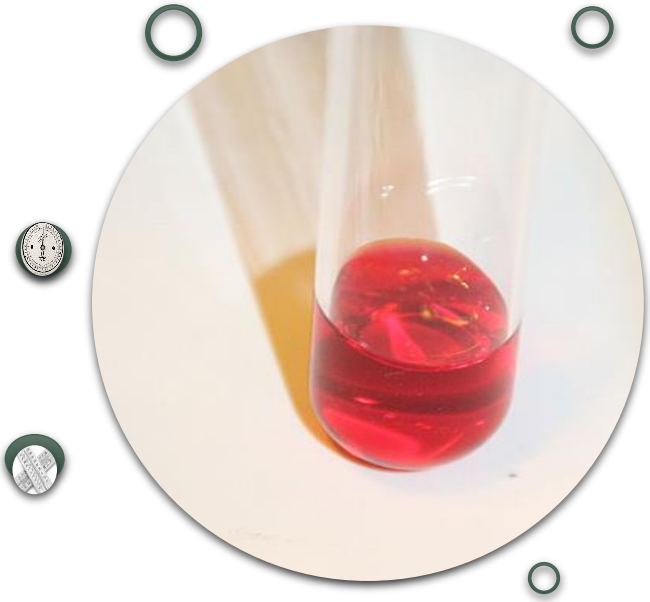
17-2 التأين الذاتي للماء والناتج الأيوني

17-3 مفهوم الأس الهيدروجيني (pH)

17-4 القوة النسبية للحموض والقواعد المرافقة

17-5 المحاليل المنظمة

17-6 منحنيات معايرات التعادل



في دراسة إتزان الحموض والقواعد (وأملاحها) في المحاليل المائية يمكن اعتماد تعريف برونشتد-لوري حيث يعرّف الحمض بأنه المصدر، والقاعدة هي المكتسب للأيون (H^+).

تتباين قوة الحموض والقواعد في المحاليل المائية. وبتعبير كمّي تختلف قدرة واحد مول من حمض أو قاعدة في إنتاج أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) أو أيونات الهيدروكسيد (OH^-) من مادة مذابة. ثابت التفكك (K_a أو K_b) يمثل المعيار المناسب لتقدير قوة الحموض والقواعد في المحاليل المائية.

يمكن أن يؤدي الماء دور الحمض في حالة معينة ، و يمكن أن يؤدي دور القاعدة في حالة أخرى. وكما سيتضح في هذا الفصل فإن إتزان الماء بأيون الهيدرونيوم وأيون الهيدروكسيد يمثل المعيار المرجعي للتعبير عن حموضة (أو قاعدية) المحاليل المائية.

17-1 قوة الحموض والقواعد في الماء

ثابت التفكك للحموض والقواعد (K_a و K_b)

تصنف الحموض والقواعد كمواد موصلة للكهرباء (إلكتروليتات)، وحسب هذا التصنيف فإن الإلكتروليتات القوية تتأين بالكامل في المحلول بينما لا تتأين الإلكتروليتات الضعيفة إلا جزئياً (الفصل 11).

ثابت التفكك للحموض (K_a)

تتفاعل الحموض- بصورة عامة- (في الماء) بمنوال محدد بصرف النظر عن كونها جزيئات متعادلة أو شقوق سالبة (أنيونات) أو شقوق موجبة (كاتيونات). ويمكن كتابة المعادلة العامة لتفاعل حمض في الماء:

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

يتفاعل الماء كقاعدة ويكتسب H^+ ويتكون الحمض المرافق للماء (H_3O^+) والقاعدة المرافقة للحمض (A^-). صيغة الإتزان لهذا التفاعل:

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} = K_c$$

لكن في المحاليل الضعيفة يظل تركيز الماء $[H_2O]$ ثابت فيضاف لثابت الإتزان للحصول على ثابت جديد يطلق عليه ثابت التفكك (أو ثابت التأين) للحمض ورمزه K_a. وتكتب صيغة قانون الإتزان كما يلي:

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_c \times [H_2O] = K_a$$

الصيغة المختصرة لتفكك الحمض:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

و يكون قانون الإتزان:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

تفكك حمض إيثانويك مثال لتأين الحموض في الماء :

$$HC_2H_3O_2\,(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_2H_3O_2^-\,(aq) + H_3O^+(aq)$$

تكون صيغة قانون الإتزان (بإفتراض أن تركيز الماء ثابت):

$$\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_a$$

في هذه الصيغ وبصورة عامة: إذا كانت قيمة الثابت K_a أعلى بكثير من 1.0، يكون التأين كبير، في إشارة لحمض قوي، وإذا كانت قيمة الثابت أدنى بكثير من 1 يكون التأين محدوداً ويكون الحمض ضعيفاً. دراسة إتزان الحموض والقواعد وأملاحها في المحاليل المائية تتعلق في الأساس بحساب درجة الحموضة في هذه المحاليل أو ما يعرف بالأس الهيدروجيني (pH) الذي يأتي شرحه خلال هذا الفصل.

ثابت التفكك للقواعد (K_b)

الصيغة العامة لتفاعل قاعدة في الماء:

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HB^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

يتفاعل الماء في هذه الحالة كحمض، ويمنح H^+ للقاعدة وتصبح النتيجة تكوين القاعدة المرافقة للماء (OH^-) والحمض المرافق للقاعدة (BH^+).

صيغة الإتزان :

$$\frac{[HB^+][OH^-]}{[B][H_2O]} = K_c$$

مرة أخرى، بإعتبار أن تركيز الماء $[H_2O]$ ثابت، تكتب المعادلة:

$$\frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} = K_c \times [H_2O] = K_b$$

حيث $K_b \equiv$ ثابت التفكك للقاعدة

الأمونيا تتأين في الماء حسب المعادلة التالية:

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ويكون قانون الإتزان للتفاعل:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_b$$

أيضاً ، إذا كانت قيمة ثابت التفكك K_b أكبر بكثير من 1 يكون التأين كبيراً وتكون القاعدة قوية، وإذا كانت قيمة الثابت أقل بكثير من 1 يكون التأين محدوداً وتكون القاعدة ضعيفة.

يمكن أن تكون القواعد جزيئات متعادلة كما في حالة تفكك الأمونيا، كما يمكن أن تكون أيونات سالبة تتفاعل مع الماء كقواعد وتنتج أيونات الهيدروكسيد. على سبيل المثال أيون الإيثانوات (CH_3COO^-) وهي القاعدة المرافقة لحمض الإيثانويك تتفاعل مع الماء كما يلي:

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \leftrightharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

وتكون صيغة الإتزان:

$$\frac{[HC_2H_3O_2\ ][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-\ ]} = K_b$$

لا تميل الكاتيونات للتفاعل كقواعد لأنها لا تميل لإكتساب بروتون (H^+).

2-17 التأين الذاتي للماء والناتج الأيوني

يُصنف الماء النقى كمادة غير موصلة للكهرباء، لكنه في الحقيقة يحتوي على أيونات حرة أمكن الكشف عنها وحسابها بدقة عالية. وجود أيونات في الماء النقي (بكميات ضئيلة جداً) ناتج عن عملية يطلق عليها 'التأين الذاتي للماء' ويُعبر عنها بالمعادلة التالية :

$$H_2O + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (1)$$

أو بصورة مبسطة:

$$H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^- \quad (2)$$

التفاعل إنعكاسي ونقطة الإتزان تميل بشدة ناحية اليسار. وقد أمكن عملياً حساب تركيز كل من أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) و أيونات الهيدروكسيد (OH^-) في درجة حرارة 25°C وحُدد تركيز كل منهما في الماء النقي بالقيمة 1.0×10^{-7} مول \ دسم^3

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ مول \ دسم}^3$$

أثبتت التجارب اللاحقة أن حاصل ضرب تركيز هذه الأيونات في درجة حرارة 25°C قيمة ثابتة تساوي 1.0×10^{-14}.

من المعادلة 2 يمكن إستنباط قانون الإتزان لتفكك الماء:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_c \quad (3)$$

يمكن تجاهل نسبة تأين الماء النقي في حسابات الإتزان، حيث أنها ضئيلة جداً بحيث يمكن إعتبار تركيز الماء $[H_2O]$ ثابتاً يضاف لثابت الإتزان وتعاد كتابة المعادلة 3 كما يلي:

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (4)$$

K_w هو ثابت الإتزان لتأين الماء ويسمى 'الناتج الأيوني للماء' و له قيمة ثابتة تساوي 1.0×10^{-14} في درجة حرارة 25°C.

تكمن أهمية الناتج الأيوني للماء في الدلالة على تركيز الأيونات $[OH^-]$ و $[H^+]$ ليس فقط في الماء النقي ولكن في جميع المحاليل قاعدية كانت أو حمضية. أي أنه يمكن دائما حساب تركيز $[H^+]$ في أي محلول بمعرفة تركيز $[OH^-]$ أو العكس. على سبيل المثال إذا كان تركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ في محلول يساوي 1.0×10^{-2} مول\دسم3، فإن تركيز أيونات هيدروكسيد $[OH^-]$ يكون بقيمة 1.0×10^{-12} مول\دسم^3.

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}}$$

$$= 1.0 \times 10^{-12} \; mol.L^{-1}$$

توجد إذن علاقة عكسية بين تراكيز الأيونات في المحلول. فكلما يرتفع تركيز $[H^+]$ ينخفض تركيز $[OH^-]$ والعكس صحيح. هكذا إذا أضيف حمض مثلاً

فإن تركيز أيون الهيدروجين يرتفع أعلى من $1.0 \times 10^{-7}\text{M}$ وتلقائياً ينخفض تركيز أيون الهيدروكسيد إلى أدنى من $1.0 \times 10^{-7}\text{M}$، ذلك لأن حاصل ضرب التركيزين قيمة ثابتة.

- محلول متعادل $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}\text{M}$
- محلول حمضي $[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-7}\text{M}$
- محلول قاعدي $[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] > 1.0 \times 10^{-7}\text{M}$

يمكن الحصول على صيغة التأين الذاتي للماء وإستنباط قيمة الثابت K_w باستخدام صيغ وثابت التفكك لزوج مترافق من حمض وقاعدة كما يتضح من المعادلات التالية:

التفاعل العام لتأين قاعدة (B)

$$\text{B}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HB}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \qquad K_b \qquad 5$$

التفاعل العام لتأين الحمض المرافق $(\text{HB}^+_{(aq)})$

$$\text{HB}^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{B}_{(aq)} \qquad K_a \qquad 6$$

حاصل جمع 5 + 6:

$$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \qquad K_w \qquad 7$$

تمثل المعادلة (7) التأين الذاتي للماء، و حاصل ضرب ثابتي الإتزان في زوج مترافق من حمض وقاعدة يساوي الناتج الأيوني للماء . مثال:

تفاعل قاعدة (NH_3):

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

تفاعل الحمض المرافق (NH_4^+):

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$$

ثابت التفكك للقاعدة (K_b):

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

ثابت التفكك للحمض (K_a):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

حاصل ضرب $K_a \times K_b$:

$$\frac{[\cancel{NH_4^+}][OH^-]}{[\cancel{NH_3}]} \times \frac{[H_3O^+][\cancel{NH_3}]}{[\cancel{NH_4^+}]} = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_w$$

حاصل ضرب $K_a \times K_b$ يساوي الناتج الأيوني للماء (K_w)

$$K_w = K_a K_b$$

يمكنك الآن إستنباط قيمة ثابت التفكك لقاعدة من قيمة ثابت التفكك للحمض المرافق:

$$K_b = K_w/K_b \quad = 10^{-14}/K_a \qquad (25°C)$$

تتغير قيمة ثابت إتزان تأين الماء (الناتج الأيوني للماء) مع درجة الحرارة، وتطالع في القائمة (1-17) مقارنة بين قيم الناتج الأيوني للماء (K_w) عند درجات حرارة مختلفة.

قائمة 17- 1 | قيم الناتج الأيوني للماء في درجات حرارة متباينة

درجة الحرارة (°C)	ثابت إتزان تأين الماء K_w
25.0	1.0×10^{-14}
30.0	1.47×10^{-14}

17-3 مفهوم الأس الهيدروجيني (pH)

يوجد أيون الهيدرونيوم [H_3O^+] في المحاليل المائية في مدى كبير من التراكيز يتراوح من 10M إلى 10^{-15}M. للتعامل مع أرقام بسيطة وتحويل أرقام بِأس سالب إلى أرقام موجبة بسيطة يُستخدم مصطلح الأس (الرقم) الهيدروجيني (pH) للتعبير عن حموضة المحاليل.

الأس الهيدروجيني (pH) في محلول يساوي سالب لوغاريثم تركيز أيونات الهيدروجين، وصيغته الحسابية:

$$pH = -\log[H^+]$$

مثلاً إذا كان تركيز أيون الهيدروجين [H^+] يساوي 1.0×10^{-5} مول\دسم3 :

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-5}$$

يكون الأس الهيدروجيني (pH) بقيمة **5**

حساب الأس الهيدروجيني (pH) في محلول حمض قوي أحادي البروتون

يمكن حساب الأس الهيدروجيني (pH) في محلول حمض قوي أحادي البروتون تركيزه 10^{-4} مول\دسم3 :

بما أن الحمض قوي، فإن تركيز أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) في المحلول = تركيز الحمض = $10^{-4}M$.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-4} = (-)(-4) = 4$$

الأس الهيدروجيني (pH) = 4

يكون الأس الهيدروجيني للماء (pH) بقيمة 7.0 فقط عند 298K .
عند درجات حرارة أعلى يكون الأس الهيدروجيني أدنى بقليل من 7.0 ويكون أعلى بقليل عند درجات حرارة أدنى.

الاس الهيدروكسيدي (pOH) مصطلح (أقل أهمية) ويساوي سالب لوغاريثم تركيز أيونات الهيدروكسيد:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

الآن، اذا كان حاصل ضرب $[H^+]$ و $[OH^-]$ = 10^{-14} ، يكون حاصل جمع pH + POH = 14 .

$$[H^+] \times [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$pH + pOH = 14$$

يمكنك الآن التعبير عن حموضة المحاليل باستخدام مصطلحات الأس الهيدروجيني pH والأس الهيدروكسيدي pOH :

- محلول متعادل $pH = pOH = 7$
- محلول حمضي $pH < 7$, $pOH > 7$
- محلول قاعدي $pH > 7$, $pOH < 7$

كلما ترتفع درجة الحموضة $[H^+]$ ينخفض الأس الهيدروجيني(pH)، والتغير بوحدة واحدة في pH يقابله تغير بعشرة أضعاف في قيمة التركيز المولاري (M).

يتضح ذلك بمقارنة التركيز المولاري في محلولين بِأس هيدروجيني يساوي 1 و 2:

$$pH = 1, \quad [H^+] = 1.0 \times 10^{-1}\ M \quad (0.1\ M)$$
$$pH = 2, \quad [H^+] = 1.0 \times 10^{-2}\ M \quad (0.01\ M)$$



شكل 17-1 تدرج الأس الهيدروجيني

4-17 القوة النسبية للحموض والقواعد المترافقة

يتضح من المعلومات السابقة أنه كلما إرتفعت قيمة الثابت K لتفاعل فإن ذلك يعني أن التفاعل يميل ناحية اليمين (ناحية الإكتمال)، إذا قدر له أن يصل إلى حالة الإتزان. هكذا بالنسبة لحمض بصيغة HA يكون الإتزان:

$$HA \leftrightharpoons H^+ + A^-$$

$$\frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = K_a$$

إذن كلما كان التأين أكبر (التفاعل الطردي أسرع)، تزداد قوة الحمض. بتعبير آخر، كلما كانت قيمة K_a أكبر يكون الحمض أقوى. هكذا يمكن مقارنة قوة الحموض بمعرفة قيمة K_a.

يمكن بالطبع مقارنة قوة القواعد بمعرفة قيم K_b حيث تزداد قيمة K_b كلما كانت القاعدة أقوى.

$$B + H_2O \leftrightharpoons HB^+ + OH^-$$

$$\frac{[HB^+]\,[OH^-]}{[B]} = K_b$$

توجد علاقة عكسية بين قوة حمض وقوة القاعدة المرافقة في زوج مترافق من حمض وقاعدة. فكلما كان الحمض أقوى كلما كانت القاعدة المرافقة أضعف.

يتضح هذا من المعادلة السابقة حيث للناتج الأيوني للماء K_w قيمة ثابتة.

بالنسبة لحمض قوي مثل البيركلوريك $HClO_4$ أو الهيدروكلوريك HCl أو النيتريك HNO_3 تكون درجة التفكك (التأين) 100 % وتكون قيمة K_a كبيرة جداً وهذا يعني أن قيمة K_b للقاعدة المرافقة صغيرة جداً. القواعد المرافقة لهذه الحموض هي CLO_4^- و CL^- و NO_3^- و هي قواعد ضعيفة جداً.

بالنسبة لقواعد قوية مثل أيون الأكسيد (O^{2-}) وهو قاعدة قوية جداً تتفاعل مع الماء كما يلي:

$$O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + OH^-$$

يتجه هذا التفاعل للإكتمال بنسبة 100% (رغم كتابة المعادلة في شكل اتزان). أيون الأكسيد (O^{2-}) قاعدة قوية جداً والحمض المرافق (OH^-) حمض ضعيف جداً.

بالطبع توجد حموض ضعيفة نسبياً وهذا يعني أن القواعد المرافقة تكون ضعيفة نسبياً . على سبيل المثال حمض الإيثانويك($HC_2H_3O_2$) حمض ضعيف (عادة لا تذكر كلمة نسبياً) بثابت تأين بقيمة متدنية ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) والقاعدة المرافقة ($C_2H_3O_2^-$) أيضا ضعيفة ($K_b = 5.6 \times 10^{-5}$). أيضا NH_3 قاعدة ضعيفة والحمض المرافق NH_4 حمض ضعيف.

تلاحظ أن ثابت التأين يكون رقم صغير جداً في حالات الحموض والقواعد الضعيفة و عادة تستخدم المصطلحات الأسيّة pK_a و pK_b حيث:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

مثلاً بالنسبة لحمض الإيثانويك:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

وتكون قيمة pK_a:

$$pK_a = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

نسبة التفكك (α)

نسبة التفكك أو النسبة المئوية للتأين (α) طريقة أخرى للتعبير عن قوة (مدى تأين) حمض أو قاعدة ضعيفة وهي عبارة عن نسبة المولات المتأينة من المذاب للعدد الكلي من مولات المذاب في المحلول:

$$\text{نسبة التفكك } (\alpha) = \frac{\text{تركيز الحمض أو القاعدة المتأينة (مول\ دسم3)}}{\text{تركيز الحمض أو القاعدة في المحلول (مول\ دسم3)}} \times 100$$

بالنسبة للحموض الضعيفة يمكنك حساب:

1. نسبة التفكك (α) بمعرفة تركيز أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وتركيز الحمض في المحلول $[H^+]$
2. ثابت التفكك (K_a) بمعرفة نسبة التفكك والأس الهيدروجيني (pH)
3. ثابت التفكك والأس الهيدروجيني بمعرفة التركيز الإبتدائي $[HA]$ ونسبة التفكك

مثال 17-1

احسب نسبة التفكك لحمض الإيثانويك في محلول $0.10M\ HC_2H_3O_2$ إذا كان تركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ يساوي 0.01 M:

الإجابة

$$HC_2H_3O_2 \leftrightharpoons C_2H_3O_2^- + H^+$$

$$[HC_2H_3O_2] = [C_2H_3O_2^-] = [H^+]$$

التركيز $[HC_2H_3O_2]$ في المعادلة أعلاه هو تركيز حمض الإيثانويك المتأين.

∴ نسبة التفكك(α) =

$$\frac{10^{-2}}{(10^{-1} - 10^{-2})} \times 100$$

$$= \frac{10^{-2}}{9.0 \times 10^{-2}} \times 100 = 11\%$$

تمرين 17-1

احسب نسبة التفكك لحمض فلوريد الهيدروجين (HF) إذا كان تركيز الحمض في المحلول يساوي $1.00M$ وتركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ يساوي $0.05M$

مثال 17-2

إذا كان تركيز حمض أحادي البروتون في الماء يساوي 0.100M وتركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ يساوي 0.01 M :

(أ) احسب نسبة تفكك الحمض

(ب) احسب قيمة ثابت التفكك (K_a) للحمض

الإجابة

(أ) $HA + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + A^-$

تركيز الحمض المتأين $= 0.010M = [H_3O^+]$

نسبة التفكك $= 100 \times \frac{0.01}{0.10} =$ 10 %

∴ الحمض ضعيف

(ب) قيمة ثابت التفكك (k_a):

$$k_a = \frac{[H_3O^+]\ [A^-]}{[HA]} = \frac{(0.01)^2}{0.1} = \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 1.0 \times 10^{-3}$$

حساب الأس الهيدروجيني في محلول حمض ضعيف:

يمكن حساب الأس الهيدروجيني (pH) في محلول حمض ضعيف بمعرفة التركيز وثابت التفكك للحمض. على سبيل المثال يمكن حساب الأس الهيدروجيني في محلول $0.10M\ HC_2H_3O_2$ $(K_a = 1.8 \times 10^{-5})$ بإتباع الخطوات التالية:

معادلة تفكك الحمض:

$$HC_2H_3O_2 \leftrightharpoons C_2H_3O_2^- + H^+$$

$$\because [H^+] = [C_2H_3O_2^-]$$

$$\therefore [H^+]^2 = K_a[HC_2H_3O_2]$$

$$[H^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}$$

$$pH = -\log[H^+] \quad = \quad -log \quad \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} \quad = 2.87$$

الصيغة العامة لحساب الأس الهيدروجيني (pH) في محلول حمض ضعيف:

$$\text{pH} \quad = \quad -\log \quad \sqrt{K_a . [HA]}$$

4-17 المحاليل المنظمة

المحاليل المنظمة محاليل مقاومة للتغير في الأس الهيروجيني (pH) الناتج عن إضافة كميات (محدودة) من حمض أو قاعدة قوية.
يتكون المحلول المنظم من حمض ضعيف مع قاعدته المرافقة، أو من قاعدة ضعيفة مع الحمض المرافق.

يمكن تحضير محلول منظم:

(أ) بخلط محلول حمض ضعيف مع ملح للقاعدة المرافقة.
مثلاً ، حمض الإيثانويك مع إيثانوات الصوديوم ($HC_2H_3O_2 \quad + \quad NaC_2H_3O_2$)

(ب) بخلط محلول قاعدة ضعيفة مع ملح للحمض المرافق.
مثلاً ، محلول الأمونيا مع كلوريد الأمونيوم ($NH_4Cl \quad + \quad NH_3$)

تحضير محلول منظم من سينيد الهيدروجين (HCN) و سينيد الصوديوم (NaCN)

سينيد الهيدروجين عبارة عن حمض ضعيف يتأين بدرجة محدودة:

$$HCN_{(aq)} + \quad H_2O_{(l)} \leftrightarrows H_3O^+_{(aq)} \quad + \quad CN^-_{(aq)}$$

من ناحية أخرى، ملح سيينيد الصوديوم إلكتروليت قوي يذوب في الماء ويتفكك بنسبة 100%.

$$NaCN_{(s)} \leftrightarrows Na^+_{(aq)} \quad + \quad CN^-_{(aq)}$$

في هذا المحلول:

- يوجد تركيز عالي من الحمض غير المتأين(HCN) .
- يوجد تركيز عالي من القاعدة المرافقة (CN^-) ناتج عن تأين الملح.

تكمن أهمية وجود HCN و CN^- في المحلول بتراكيز عالية في القدرة على إمتصاص أي صدمة ناتجة عن إضافة (كميات محدودة) من (أ) حمض قوي أو (ب) قاعدة قوية.

(أ) في حالة إضافة كمية محدودة من حمض قوي، فإن الكمية المضافة من أيونات الهيدروجين (H^+) تتفاعل مع الكمية المكافئة من أيون السينيد (CN^-) في المحلول وتتكون كمية إضافية من الحمض الضعيف:

$$CN^-_{(aq)} + \quad H^+_{(aq)} \longrightarrow \quad HCN_{(aq)}$$

(ب) في حالة إضافة كمية محدودة من قاعدة قوية، فإن الكمية المضافة من أيونات OH^- تتفاعل مع الكمية المكافئة من الحمض في المحلول وتتكون كمية اضافية من القاعدة المرافقة CN^- :

$$OH^-_{(aq)} + HCN_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + CN^-_{(aq)}$$

تتحول نسبة صغيرة من أحد مكونات المحلول المنظم إلى المكون الآخر مما يؤدي إلى تغيير نسبة تراكيز المكونات. بصورة عامة ، طالما كانت الكميات المضافة من (H_3O^+) و (OH^-) أدنى كثيراً من كمية HA و A^- الموجودة في المحلول يكون التأثير على الأس الهيدروجيني ضعيف، حيث أن الإضافات تُستهلك بأحد مكونات المحلول المنظم؛ المكون A^- يستهلِك إضافات H_3O^+ والمكون HA يستهلِك الإضافات من OH^- .

تحضير محلول منظم من الأمونيا (NH_3) وملح كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl)

الأمونيا قاعدة ضعيفة تتأين في المحاليل المائية بصورة محدودة ويظل التركيز [NH_3] عالي في المحلول:

$$NH_3 + H_2O \leftrightharpoons NH_4^+ + OH^-$$

ملح كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) إلكتروليت قوي يتفكك ويتكون تركيز عالي من [NH_4^+] :

$$NH_4Cl_{(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

- في حالة إضافة حمض قوي :

$$NH_{3(aq)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)}$$

- في حالة إضافة قاعدة قوية :

$$NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حساب الأس الهيروجيني لمحلول منظم

يمكن حساب الأس الهيدروجيني في محلول منظم بمعرفة تركيز المكونات وقيمة ثابت التفكك للحمض أو القاعدة.

مثال: حساب الأس الهيدروجيني في 1.0 دسم^3 من محلول منظم مكون من 0.10 مول إيثانوات الصوديوم ($NaC_2H_3O_2$) مع 0.20 مول من حمض الإيثانويك ($HC_2H_3O_2$).

(ثابت التفكك لحمض إيثانويك: $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

حالة الإتزان المعنية هنا:

$$HC_2H_3O_2 \leftrightharpoons C_2H_3O_2^- + H^+$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[C_2H_3O_2^-][H^+]}{[HC_2H_3O_2]}$$

يذوب الملح $NaC_2H_3O_2$ في الماء ويتفكك بنسبة 100% (الكتروليت قوي).
أي أن إذابة 0.10 مول من الملح تطرح 0.10 مول من أيون الإيثانوات ($C_2H_3O_2^-$).

$$NaC_2H_3O_2 \leftrightharpoons C_2H_3O_2^- + Na^+$$

يمكن إهمال مقدار $[H^+]$ الناتج عن تفكك الحمض وكتابة صيغة ثابت التفكك:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{0.1 \times [H^+]}{0.20}$$

$$[H^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.20}{0.10} = 3.6 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log [H]^+ = -\log (3.6 \times 10^{-5}) = 4.44$$

و تكون الصيغة العامة لحساب (pH) في محلول حمض ضعيف:

$$\text{pH} = -\log\left(K_a \frac{[HA]}{[A^-]}\right)$$

تتراوح قيمة الأس الهيدروجيني (pH) في دم الإنسان بين 7.34 و 7.45 وذلك نتيجة لوجود محلول منظم يحتوي $H_2CO_3/\ HCO_3^-$.

معادلة هندرسون-هازلبالخ

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

تمثل المعادلة أعلاه صيغة عامة لتفاعل حمض وقاعدة برونشتد-لوري، ومنها يمكن كتابة صيغة ثابت التفكك:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

بإعادة ترتيب المعادلة وتغيير وضع $[H_3O^+]$ لتصبح موضوع القانون:

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

بأخذ اللوغاريثم السالب في جانبي المعادلة تحصل على الصيغة التالية:

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right)$$

يمكنك الآن كتابة المعادلة بدلالة pH و pK_a والحصول على معادلة هندرسون-هاسلبالخ واستخدامها في حساب الأس الهيدروجيني (pH) لأي زوج مترافق من حمض وقاعدة:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\left(\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}\right)$$

يمكن كتابة نموزج آخر لمعادلة هاسلبالخ وحساب الأس الهيدروكسيدي من الصيغة العامة لتفاعل قاعدة:

$$\mathrm{B} + \mathrm{H}^+ \rightleftharpoons \mathrm{BH}^+$$

$$\mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_b + \log\left(\frac{[\mathrm{BH}^+]}{[\mathrm{B}]}\right)$$

حيث BH^+ و B تمثل زوج الحمض والقاعدة المرافقة

سعة المحلول المنظم

توجد حدود لفعالية المحلول المنظم في مقاومة التغيرات في الأس الهيدروجيني. المحلول يحتفظ بفعاليته طالما كانت تراكيز مكوناته عالية مقارنة بكمية الحمض القوي أو القاعدة القوية المضافة. سعة المحلول المنظم معيار لهذه الفعالية و تساوي عدد مليمولات قاعدة قوية أو حمض قوي تلزم إضافتها إلى 1.0 دسم3 من المحلول المنظم لرفع الأس الهيروجيني (pH) أو خفضه بمقدار وحدة واحدة. وتكون فعالية المحلول أكبر ما يمكن عندما تكون النسبة بين تركيز الحمض والقاعدة المرافقة تساوى 1، وفي هذه الحالة يكون:

$$[\mathrm{H}^+] = K_a$$
$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$$

يوجد عاملان أساسيان للتحكم في قيمة الأس الهيدروجيني في المحلول يتضحان من الصيغة التالية:

$$[\mathrm{H}^+] = K_a \frac{[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{A}^-]}$$

والعاملان هما:

1. قيمة K_a للحمض أو K_b للقاعدة
2. النسبة بين الزوج المترافق من الحمض والقاعدة

في القائمة (2-17) مقارنة بين ماء نقي ومحلول منظم بعد إضافة حمض قوي أو قاعدة قوية: (أ) لواحد دسم3 من الماء النقي (ب) لواحد دسم3 من محلول منظم من حمض الإيثانويك $(0.10M\ HC_2H_3O_2)$ \ إيثانوات الصوديوم $(0.10M\ NaC_2H_3O_2)$

قائمة 17-2 | مقارنة تغير الأس الهيدروجيني (pH) في ماء نقي ومحلول منظم

	الأس الهيدروجيني pH	الأس الهيدروجيني (بعد إضافة حمض قوي)	الأس الهيدروجيني (بعد إضافة قاعدة قوية)
ماء نقي	7	1.041	12.959
محلول منظم	4.754	4.667	4.842

قائمة 17- 3 | قيم ثابت التفكك (K_a) لبعض الحموض (عند 25℃)

الحمض	الصيغة	K_a
إيثانويك	$HC_2H_3O_2$	1.7×10^{-5}
بنزويك	$HC_7H_5O_2$	6.3×10^{-5}
بوريك	H_3BO_3	5.9×10^{-10}
كربونيك	H_2CO_3	4.3×10^{-7}
	HCO^{3-}	4.8×10^{-11}
سيانيك	$HCNO$	4.9×10^{-10}
فورميك	$HCHO_2$	1.7×10^{-4}
هيدروسينيك	HCN	4.9×10^{-10}
هيدروفلوريك	HF	6.8×10^{-4}
نيتروز	$HNO2$	4.5×10^{-4}
أكساليك	$H_2C_2O_4$	5.6×10^{-2}
فوسفوريك	H_3PO_4	6.9×10^{-3}

مثال 17-4

في محلول منظم مكون من $HC_2H_3O_2 + NaC_2H_3O_2$ ، تركيز كل منهما 1.00M :

(أ) احسب الأس الهيدروجيني للمحلول.

(ب) احسب الأس الهيدروجيني بعد إضافة 0.2 مول من حمض HCl للمحلول.

الإجابة

(أ)

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons C_2H_3O_2^- + H^+$$

$$NaC_2H_3O_2 \rightleftharpoons C_2H_3O_2^- + Na^+$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[C_2H_3O_2^-]\ [H^+]}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$[C_2H_3O_2^-] = [HC_2H_3O_2] = 1.0\ M$$

$$[H^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 1.0}{1.0} = 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

$$\therefore \quad pH = 4.74 = pK_a$$

(ب) إضافة حمض هيدروكلوريك HCl للمحلول المنظم يتبعها التفاعل التالي:

$$H^+ + C_2H_3O_2^- \longrightarrow HC_2H_3O_2$$

لاحظ أن تركيز أيون الإيثانوات ينخفض بينما يرتفع تركيز حمض إيثانويك.

تركيز الإيثانوات $[C_2H_3O_2^-]$ يصبح 0.80M ، وتركيز الحمض $[HC_2H_3O_2]$ يصبح 1.20M

∴ تركيز $[H^+]$ بعد الإضافة:

$$[H^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 1.2}{0.8} = 2.7 \times 10^{-5}\ M$$

والأس الهيدروجيني (pH) بعد الإضافة:

$$pH = -\log [H^+] = -\log (2.7 \times 10^{-5}) = 4.57$$

التغيير في الأس الهيدروجيني = 0.17 وحدة

قائمة 17- 4 | قيم ثابت التفكك (K_b) لبعض القواعد (عند 25℃)

القاعدة	الصيغة	K_b
أمونيا	NH_3	1.8×10^{-5}
أنيلين	$C_6H_5NH_2$	4.2×10^{-10}
ثنائي ميثيل أمين	$(CH_3)_2NH$	5.1×10^{-4}
إيثيل أمين	$C_2H_5NH_2$	4.7×10^{-4}
هيدرازين	N_2H_4	1.7×10^{-6}
هيدروكسيل أمين	NH_2OH	1.1×10^{-8}
ميثيل أمين	CH_3NH_2	4.4×10^{-4}
بايريدين	C_5H_5N	1.4×10^{-9}
يوريا	NH_2CONH_2	1.5×10^{-14}

مثال 17-5

1. احسب سعة المحلول المنظم في المثال 17-5

2. احسب كتلة كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) التي يجب إضافتها إلى 1.5 دسم3 من محلول كربونات الصوديوم الهيدروجينية (0.20M $NaHCO_3$) للحصول على محلول منظم بأس هيدروجيني (pH) يساوي 10.00 ؟

(ثابت التفكك بالنسبة للأيون HCO_3^-: $K_a = 4.7 \times 10^{-11}$)

الإجابة

1- بإضافة 0.20 مول من حمض HCl إلى 1 دسم3 من المحلول المنظم تغير الأس الهيدروجيني بمقدار 0.17 وحدة:

0.20 مول ⇔ 0.17 وحدة

1.176 مول = 0.20/0.17 مول ⇔ 1.0 وحدة

سعة المحلول المنظم = 1176 مليمول\دسم^3

2- حوّل الأس الهيدروجيني إلى تركيز أيون الهيدرونيوم [H_3O^+]:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10.00} = 1.0 \times 10^{-10}\ M$$

$$HCO_{3(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)}^+ + CO_{3(aq)}^{2-} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$[CO_3^{2-}] = K_a \frac{[HCO_3^-]}{[H_3O^+]} = \frac{(4.7 \times 10^{-11})(0.20)}{1.0 \times 10^{-10}} = 0.09\ M$$

الكمية (عدد مولات) CO_3^{2-} اللازمة للحجم المطلوب

$$CO_3^{2-} \text{ مول} \quad 0.14 = \text{لتر} \ 1.5 \times \frac{CO_3^{2-} \text{ مول} \quad 0.09}{\text{لتر} \ 1} =$$

$$\text{كتلة كربونات الصوديوم} = Na_2CO_3 \text{ مول} \quad 0.14 \times \frac{Na_2CO_3 \text{ جم} \quad 105.99}{Na_2CO_3 \text{ مول} 1} = Na_2CO_3 \text{ جم} \quad 15$$

6-17 منحنيات معايرات التعادل

يمثل منحنى المعايرة العلاقة بين الأس الهيدروجيني (المحور الصادي) وحجم المحلول المضاف (المحور السيني).
يمكن إختيار دليل مناسب لتفاعل حمض وقاعدة بتحديد الأس الهيدروجيني (pH) للمحلول عند نقطة التكافؤ بإستخدام جهاز قياس الأس الهيدروجيني (شكل 17 -2) ومقارنتة بمدى الأس الهيدروجيني الذي يتغير فيه لون الدليل.

عملياً يمكن رسم منحنى المعايرة بإضافات حجوم معلومة ومتتالية من محلول المعايرة ومتابعتها برصد قيم الأس الهيدروجيني بواسطة الجهاز.

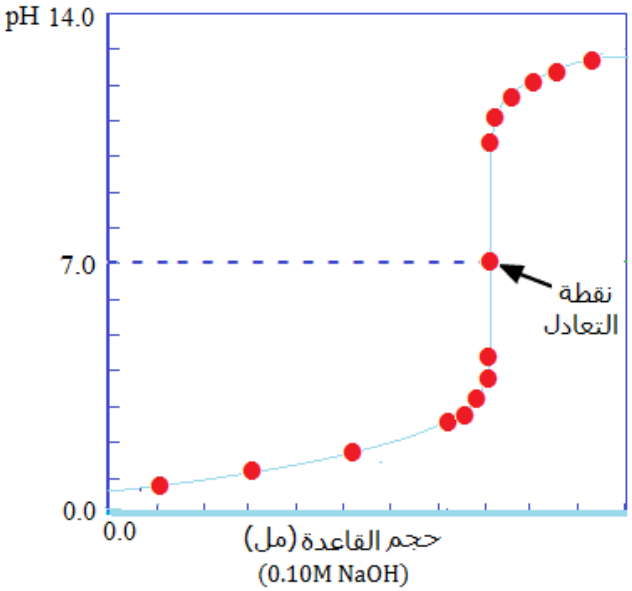
منحنى معايرة تفاعل حمض قوي - قاعدة قوية

تتأين الحموض والقواعد القوية تأيناً تاماً في الماء. خلال معايرة حمض قوي وقاعدة قوية تبدو التغيرات في الأس الهيدروجيني ضعيفة وتدريجية، ثم تحدث قفزة كبيرة عند نقطة التكافؤ بعدها يعود المنحنى لحالته المستقرة.
المنحنى (الشكل 17-3) يمثل معايرة محلول حمض قوي (حمض هيدروكلوريك 0.10 M HCl) وقاعدة قوية (هيدروكسيد الصوديوم 0.10 M NaOH).



شكل 17 -2

جهاز قياس الأس الهيدروجيني



شكل 17- 3

إضافة القاعدة للحمض في معايرة حمض قوي - قاعدة قوية

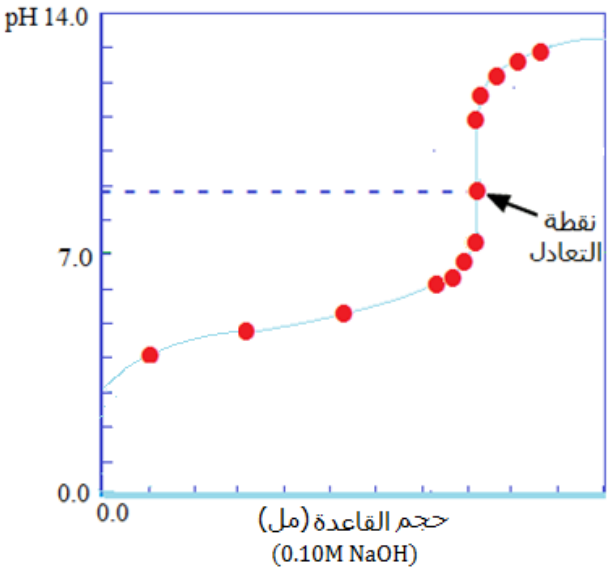
معايرة حمض قوي - قاعدة ضعيفة

لا تحدث نقطة التعادل عند رقم هيدروجيني 7 في معايرة قاعدة ضعيفة مع حمض قوي أو قاعدة قوية مع حمض ضعيف.
(الشكل 17- 4) يمثل معايرة محلول حمض قوي (حمض الهيدروكلوريك) ومحلول قاعدة ضعيفة (أمونيا).

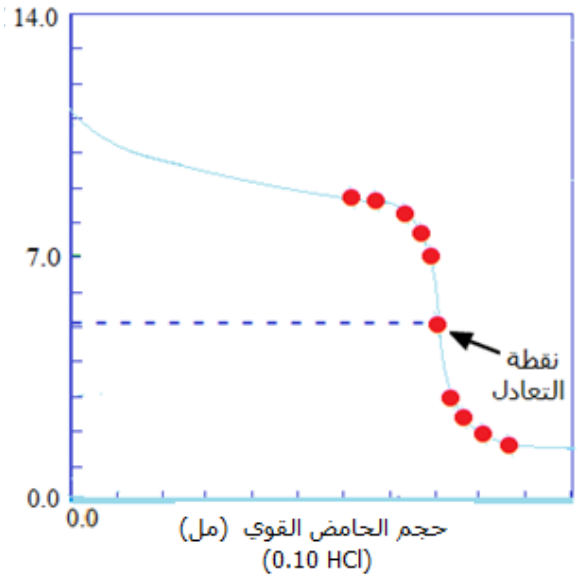
يبدأ المنحنى بصورة مغايرة. يظهر إنحدار حاد نسبياً في المنحنى مع إضافة الحمض للقاعدة. بعد ذلك تنخفض حدة الإنحدار في منطقة الوسط نتيجة لتكوين محلول منظم (من الأمونيا الفائضة وكلوريد الأمونيوم) و ينتهي المنحنى بإنحدار حاد لحظة الوصول إلى نقطة التعادل (pH=5.27) بوجود فائض صغير جداً من محلول الحمض (<0.05 سم3).

معايرة حمض ضعيف- قاعدة قوية

يُظهر المنحنى (الشكل 17- 5) إرتفاعاً حاداً نسبياً في الأس الهيدروجيني (pH) مع بدء إضافة القاعدة، ثم يتباطأ نتيجة لتكوين محلول منظم يحتوي على حمض الإيثانويك وإيثانوات الصوديوم. بعد ذلك يتواصل الإرتفاع التدريجي حتى يحدث التغير الحاد لحظة الوصول إلى نقطة التعادل (pH=8.8) ووجود فائض صغير جداً من محلول القاعدة القوية (<0.05 سم3).



شكل 17- 5
إضافة القاعدة للحمض في معايرة
حمض ضعيف - قاعدة قوية



شكل 17- 4
إضافة الحمض للقاعدة في معايرة حمض
قوي - قاعدة ضعيفة

مختصر الفصل

- يستخدم الأس الهيدروجيني (pH) لقياس قوة الحموض والقواعد.
- الأس الهيدروجيني يساوي سالب لوغارثم تركيز أيونات الهيدروجين.

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H^+}]$$

- الأس الهيدروكسيدي يساوي سالب لوغارثم تركيز أيونات الهيدروكسيل:

$$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH^-}]$$

- الثابت K_w يسمى ثابت الإتزان لتأين الماء أو الناتج الأيوني للماء و له قيمة ثابتة (1.0×10^{-14}) في درجة حرارة 25°C.
- تعني القيمة 1.0 في الأس الهيدروجيني (pH=1) حمض قوي، و تعني القيمة 14 (pH=14) قاعدة قوية.
- يمكن التعبير عن حموضة المحاليل باستخدام مصطلحات الأس الهيدروجيني pH والأس الهيدروكسيدي pOH :
  - محلول متعادل $\mathrm{pH} = \mathrm{pOH} = 7$
  - محلول حمضي $\mathrm{pH} < 7$, $\mathrm{pOH} > 7$
  - محلول قاعدي $\mathrm{pH} > 7$, $\mathrm{pOH} < 7$
- تحتفظ المحاليل المنظمة بقيم ثابتة من الحموضة أو القاعدية لأنها تنتج حموض وقواعد غير متأينة في تفاعلها مع الحموض والقواعد القوية.
- أهم الكواشف المستخدمة في معايرات الحموض والقواعد:

الكاشف	مدى الأس الهيدروجيني	وسط قاعدي	وسط حمضي
ميثيل برتقالي	3.2 - 4.4	أصفر	أحمر
بروموكريسول أخضر	3.8 - 5.4	أزرق	أصفر
ميثيل أحمر	4.8 - 6.0	أصفر	أحمر
بروموثيمول أزرق	6.0 - 7.6	أصفر	أزرق
فينول أحمر	6.8 - 8.4	أحمر	أصفر
فينولفثالين	8.2 - 10.0	وردي	شفاف

تمارين الفصل

1-17 احسب الأس الهيدروجيني (pH) لمحلول مائي من $Ca(OH)_2$ 0.04 M .

2-17 احسب الأس الهيدروجيني (pH) والأس الهيدروكسيدي (pOH^-) في محلول من حمض الإيثانويك تركيزه 0.10 M . (K_a ($HC_2H_3O_2$) = 1.75×10^{-5}).

3-17 احسب الأس الهيدروجيني (pH) والأس الهيدروكسيدي (pOH^-) لمحلول من الأمونيا تركيزه 0.20 M .

4-17 محلول منظم مكون من حمض الإيثانويك و إيثانوات الصوديوم بتراكيز 0.20 M . احسب التغير في الأس الهيدروجينى إذا أضيف 0.10 مليمول من حمض هيدروكلوريك (HCl) إلى 10 سم3 من المحلول دون إحداث تغيير في حجم المحلول.

5-17 محلول منظم مكون من الأمونيا بتركيز 0.20 M وكلوريد الأمونيوم بتركيز 0.40 M . احسب التغير في الأس الهيدروجيني الناتج عن إضافة 1 مليمول من حمض الهيدروكيوريك (HCl) إلى50 سم3 من المحلول المنظم دون حدوث تغير في حجم المحلول.

(قيمة ثابت التفكك NH_3) $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

6-17 احسب الأس الهيدروجيني (pH) في محلول 0.001 M HCl.

7-17 احسب الأس الهيدروجيني في محلول 10^{-4} M NaOH.

8-17 احسب تركيز أيونات الهيدروجين في محلول إذا كانت قيمة الأس الهيدروجيني (pH) تساوي 5.

9-17 احسب تركيز محلول من NaOH إذا كان الأس الهيدروجيني (pH) يساوي 12.

10-17 بعد إذابة 1.369 جم من حمض الكلوروس ($HClO_2$) في 100.0 سم3 من المحلول كان الأس الهيدروجيني pH = 1.36 . احسب قيمة ثابت التفكك للحمض.

11-17 احسب الأس الهيدروجيني في محلول إيثانوات الصوديوم ذو التركيز 0.10 مولار.
(K_a ($HC_2H_3O_2$) = 1.75×10^{-5})

12-17 احسب الأس الهيدروجيني pH في محلول كلوريد الأمونيوم ذو التركيز 0.25 مولار.
(K_b (NH_3) = 1.8×10^{-5})

13-17 احسب الأس الهيدروجيني في محلول $5.4 \times 10^{-4} M\ H_3O^+$.

14-17 في 1.0 دسم3 من محلول يحتوي على 11.76 جم من حمض النيتروز HNO_2 كان الأس الهيدروجيني(pH) يساوي 1.955. احسب قيمة ثابت التفكك K_a للحمض.

15-17 الصيغة الصحيحة لثابت تفكك حمض (K_a) تكون:

(أ) $K_a = [HA][A^-]/[H^+]$

(ب) $K_a = [HA][H^+]/[A^-]$

(ج) $K_a = [H^+]/[HA][A^-]$

(د) $K_a = [H^+][A^-]/[HA]$

16-17 العوامل المؤثرة في قيمة ثابت التفكك للحمض (K_a) هي:

(أ) الكهرسلبية

(ب) قوة رابطة ذرة الهيدروجين

(ج) التأثير الحثي

(د) كل ما ذكر صحيح

17-17 في محلول يحتوي على NH_4^+ بتركيز 0.20 M يكون الأس الهيدروجيني (pH):

(أ) 8.73

(ب) 9.08

(ج) 9.43

(د) 11.72

($K_b = 1.8 \times 10^{-5}(NH_3)$ ثابت التفكك)

18-17 في 100.0 سم3 من محلول مكون من إذابة 0.023 جم من فلز الصوديوم في الماء يكون الأس الهيدروجيني بقيمة:

(أ) 12

(ب) 10

(ج) 9

(د) 8

19-17 إذا كان الأس الهيدروجيني pH في محلول تركيزه 1.0 M يساوي 5 . تكون قيمة ثابت التفكك :

(أ) 1×10^{-5}

(ب) 1×10^{-7}

(ج) 1×10^{-10}

(د) 5×10^{-8}

20-17 أضيفت 30.0 سم3 من HCl 0.33 M الى20.0 سم3 من HNO3 0.50 M و40.0 سم3 من NaOH 0.25 M في دورق حجمي سعة 1.0 دسم3 وأكمل الحجم بالماء. الأس الهيدروجيني للمحلول يصبح:

(أ) 1

(ب) 2

(ج) 8

(د) 3

21-17 بعد تخفيف محلول من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزه 10^{-6} M مائة مرة يصبح الأس الهيدروجيني للمحلول في حدود:

(أ) 6 - 7

(ب) 10 - 11

(ج) 7 - 8

(د) 5 -7

22-17 احسب تركيز أيون الهيدرونيوم H_3O^+ في محلول إذا كان تركيز أيون الهيدروكسيد يساوي $2.31X10^{-4}$ في درجة حرارة 25 سلزيوس.

23-17 إذا كانت قيمة الأس الهيدروجيني (pH) في محلول تساوي 6.30، كم يكون التركيز المولاري لأيونات الهيدروجين ($H^+_{(aq)}$) وأيونات الهيدروكسيد (OH^-) عند 25 درجة سلزيوس ؟

24-17 احسب الأس الهيدروجيني في محاليل الحموض القوية التالية:

(أ) حمض HNO_3 (1.02 جم) في 250 مل من المحلول

(ب) 2.00 مل من حمض البيركلوريك ذو التركيز 0.500 مولار ($0.500M\ HClO_4$) بعد التخفيف بالماء إلى 50.0 سم3.

25 -17 احسب الأس الهيدروجيني (pH) في محلول مكون من إذابة 2.00 جم من أكسيد الليثيوم (Li_2O) في الماء حيث كان الحجم النهائي للمحلول 0.600 دسم3.

(K_a = 1.8×10^{-5}(NH3)).

$$K_a = \frac{[AsO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HCN]}$$

26-17 من الصيغة الرياضية أعلاه، اكتب معادلة التفاعل.

الفصل 18

الذائبية والإتزان الأيوني في المحاليل المائية

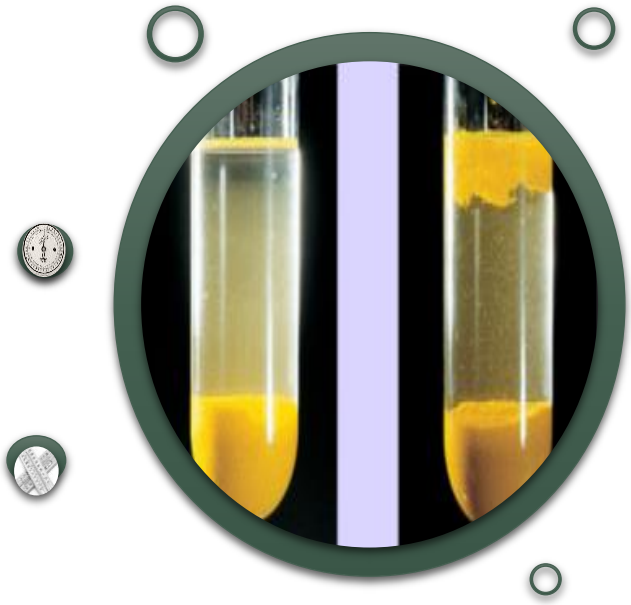
18-1 الذائبية المولية

18-2 ثابت حاصل الذائبية (K_{sp})

18-3 الذائبية المولية و ثابت حاصل الذائبية

18-4 تأثير الأيون المشترك

18-5 الإتزان الأيوني والتحاليل الكيميائية



تتباين قابلية المواد للذوبان (راجع الفصل 11). لكن جميع المواد – سواءً كانت شحيحة الذوبان أو قابلة للذوبان - جميعها تصل إلى حالة من التشبع متى ما توفرت الظروف المناسبة لذلك من تركيز ودرجة حرارة. حينئذ وفي نقطة محددة (ودرجة حرارة معينة) تحدث حالة من الإتزان بين الأيونات في المحلول والمادة الصلبة، وكلما كانت المادة شحيحة الذوبان كلما تطلب الوصول لنقطة الإتزان تركيز أقل من المذاب.

لدراسة الإتزان المرافق 'للذائبية' بطريقة كميّة ومعرفة مدى ذوبانية مادة معينة يجب إفتراض أن القدر المذاب من المادة المتأينة يتفكك بالكامل إلى أيوناته في المحلول.

1-18 الذائبية المولية

يُقصد بالذائبية المولية أكبر عدد من مولات مركب (مذاب) يمكن إذابتها في 1.0 دسم3 من محلول مشبع. بتعبير آخر، الذائبية المولية تساوي مولارية مركب في محلول مائي مشبع، وتُعيّن بوحدة مول\دسم3.

تتراوح قيم الذائبية المولية من أرقام كبيرة جداً في حالة الأملاح الذائبة مثل نترات الصوديوم فتصل الى أعلى من 10 مول\دسم3 وتنخفض القيم في الأملاح شحيحة الذوبان لتصل الى 5.71×10^{-7} مول\دسم3 في بروميد الفضة.

2-18 ثابت حاصل الذائبية (*Ksp*)

ثابت حاصل الذائبية (*Ksp*) يساوي حاصل ضرب التراكيز المولارية للأيونات الذائبة في المحلول المشبع ، كل منها مرفوع لأس يساوي معاملها في معادلة الإتزان.

يمثل ثابت حاصل الذائبية حالة إتزان بين مركب أيوني شحيح الذوبان و أيوناته في محلول مائي مشبع. يتحقق هذا الإتزان بإضافة بلورات من ملح شحيح الذوبان مثل كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) في الماء. جزء من المركب يذوب ويتفكك في الماء وبعد بلوغ مرحلة التشبع تتحقق حالة من الإتزان يمكن وصفها بالمعادلة التالية:

$$PbSO_{4(S)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{(aq)} \qquad 1$$

هذه حالة إتزان غير متجانس، لأنه يحتوي على مُكوّن صلب ($PbSO_4$) في حالة إتزان مع أيوناته في محلول مائي.

يمكن التعبير عن هذا النظام باستخدام حاصل قسمة التفاعل Q_c (الفصل 16)

$$Q_C = \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}{[PbSO_4]} \qquad 2$$

يمكن تجاهل تركيز $[PbSO_4]$ حيث أنه مكوّن صلب لا يُمَثّل في تعبير فعل الكتلة و إعتباره قيمة ثابتة تضاف للثابت Q_C للحصول على تعبير الناتج الأيوني لكبريتات الرصاص أو حاصل الذائبية (Q_{SP}).

$$Q_{SP} = Q_C\,[PbSO_4\,] = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] \qquad 3$$

في المحلول المشبع وبعد أن تتحقق حالة الإتزان بين المكون الصلب ($PbSO_4$) والأيونات Pb^{2+} و SO_4^{2-} فإن قيمة حاصل الذائبية Q_{SP} تساوي عددياً قيمة الثابت K_{SP} الذي يُطلق عليه ثابت حاصل الذائبية.

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = Ksp \qquad 4$$

- الذائبية المولية (M) هي مولارية مركب في محلول مائي مشبع، في حين أن ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) هو حاصل ضرب التراكيز المولارية للأيونات في المحلول المشبع.
- تكون قيمة ثابت حاصل الذائبية K_{sp} ثابتة عند درجة حرارة معينة. ذلك لأن ذائبية الأملاح تتغير مع تغير درجة الحرارة.
- تتباين تراكيز الأيونات في جميع تراكيز المحلول وتتعدد قيم حاصل الذائبية (Q_{SP}) حتى تتحقق حالة التشبع، فتكون القيمة العددية لحاصل الذائبية مساوية لقيمة ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}).

3-18 الذائبية المولية و ثابت حاصل الذائبية (K_{sp})

تتأثر قيمة الناتج الأيوني بنسب تراكيز المواد المتفاعلة و المنتجة في معادلة التفاعل الكيميائي، وتُحسب على أساس المعاملات المستخدمة في وزن المعادلة (عدد مولات المكونات في المعادلة الموزونة)، وذلك باستخدام المعامل المناسب في تعبير الناتج الأيوني. على سبيل المثال، مركبات شحيحة الذوبان مثل ملح كرومات الفضة ($Ag_2Cr\ O_4$)، أو فوسفات المغنيزيوم $(Mg_3(PO_4)_2$ أو هيدروكسيد الرصاص ($Pb(OH)_2$) ، يتفكك الجزء الذائب منها في المحلول كما يلي:

$$Ag_2Cr\ O_{4(S)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)}$$

$$Mg_3(PO_4)_{2(S)} \rightleftharpoons 3Mg^{2+}_{(aq)} + 2PO^{3-}_{4(aq)}$$

$$Pb(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

وتكتب صيغ الناتج الأيوني لهذه الأملاح كما يلي :

$$[Ag^+]^2\ [CrO_4^{2-}]$$

$$[Mg^{2+}]^3\ [PO_4^{3-}]^{\ 2}$$

$$[Pb^{2+}]\ \ [OH^-]^{\ 2}$$

وتكتب صيغ ثابت حاصل الذائبية *(Ksp)* كما يلي:

$$K_{SP} = [Ag^+]^2\ [CrO_4^{2-}]$$

$$K_{SP} = [Mg^{2+}]^3\ [PO_4^{3-}]^{\ 2}$$

$$K_{SP} = [Pb^{2+}]\ \ [OH^-]^{\ 2}$$

تمرين 18-1

اكتب صيغ الناتج الأيوني للأملاح التالية بإعتبار أنها تتفكك بالكامل في الماء

BiI_3 ، $BaCrO_4$ ، Ag_3PO_4 ، $Mg(C_2H_3O_2)_2$

حساب ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) من الذائبية المولية

يمكن حساب قيمة ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) بالنسبة لملح شحيح الذوبان مكون من أيونات أحادية مثل ملح بروميد الفضة عن طريق قياس الذائبية المولية بأفتراض أن كل الملح الذائب قد تفكك بالكامل الى الأيونات الموجودة في صيغته.

حساب ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) لبروميد الفضة ($AgBr$) من الذائبية المولية

ذائبية بروميد الفضة في الماء تساوي 5.71×10^{-7} مول\دسم3 في درجة حرارة 25°C. يمكن حساب ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) للملح في هذه الدرجة باتباع الخطوات التالية:

معادلة تفكك الملح الذائب:

$$AgBr_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Br^{-}_{(aq)}$$

- لحظة وضع $AgBr$ في الماء النقي (لحظة الصفر أو الزمن 0.00) يكون التركيز الأبتدائي بقيمة 0.0.
- تدخل الأيونات Br^- وAg^+ في المحلول بنسبة 1:1 بعد إذابة جزء من $AgBr$.

بإفتراض 100% تفكك فإنه عندما يذوب 5.71×10^{-7} مول من $AgBr$ في 1.0 دسم3 ويصل النظام لحالة الإتزان فإن 5.71×10^{-7} مول من الأيون Ag^+ + 5.71×10^{-7} مول من الأيون Br^- تنطلق في المحلول.

سيتضح بعد تعويض قيم هذه التراكيز في صيغة ثابت حاصل الذائبية أن ثابت حاصل الذائبية يساوي مربع الذائبية :

ثابت حاصل الذائبية يساوي مربع الذائبية (الذائبية^2).

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = (5.71 \times 10^{-7})\ (5.71 \times 10^{-7}) = 3.26 \times 10^{-13}$$

هكذا يمكن حساب الثابت K_{sp} لأي ملح حيث تكون الأيونات بنسبة 1:1 وذلك بإفتراض أن الملح يتفكك بنسبة 100% ، وأن المحلول لا يحتوي على مذاب آخر.

حساب ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) لملح كرومات الفضة (Ag_2CrO_4)

ذائبية كرومات الفضة في الماء تساوي 6.7×10^{-5} مول\ دسم3 عند درجة حرارة 25°C. يمكن حساب قيمة ثابت حاصل الذائبية بإفتراض تفكك الملح الذائب بنسبة 100% .

معادلة الإتزان :

$$Ag_2CrO_{4(S)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)}$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^-]$$

يكون تركيز أيونات الملح بقيمة صفر في لحظة الصفر (الزمن 0.00). بعد الإضافة وبعد إذابة 6.7×10^{-5} مول من Ag_2CrO_4 في 1.0 دسم3 من الماء يمكن – بالنظر إلى معادلة الإتزان - توقع إنتاج 6.7×10^{-5} مول من CrO_4^- و$2 \times (6.7 \times 10^{-5})$ مول من Ag^+ . أي أن تراكيز الإتزان (بوحدة مول\ دسم3) تكون 1.3×10^{-4} و 6.7×10^{-5} للأيونات Ag^+ و CrO_4^{2-} على التوالي.

بتعويض قيم تراكيز الإتزان في صيغة ثابت حاصل الذائبية :

$$K_{sp} = (1.3 \times 10^{-4})^2(6.7 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) $= 1.1 \times 10^{-12}$

تمرين 18-2

إذا كان 1.0 دسم3 من الماء يذيب 2.15×10^{-3} مول من PbF_2 عند 25°C.
احسب قيمة الثابت K_{SP} للمركب (بإفتراض أن المذاب يتفكك بنسبة 100%).

حساب الذائبية من ثابت حاصل الذائبية (K_{sp})

يمكن حساب الذائبية المولية لملح شحيح الذوبان بمعرفة قيمة ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) بأفتراض أن كل الملح الذائب قد تفكك بالكامل إلى الأيونات الموجودة في صيغته.

ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) لهيدروكسيد الكالسيوم ($Ca(OH)_2$) يساوي 6.5×10^{-6} ، يمكن حساب الذائبية المولية للملح بإتباع الخطوات التالية:

اكتب معادلة تفكك الملح الذائب:

$$Ca(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

اكتب صيغة ثابت حاصل الذائبية:

$$K_{SP} = [Ca^{2+}][OH^{-}]^2 = \quad 6.5 \quad \times 10^{-6}$$

يمكنك إنشاء قائمة تفاعل بإفتراض S = الذائبية المولية

$2OH^{-}(aq)$	$Ca^{2+}(aq)$		$Ca(OH)_{2(S)}$	التركيز (M)
0	0	⇌	-	الإبتدائي
+2S	+S		-	التغير
2S	S		-	في الإتزان

الآن عوض القيم في تعبير فعل الكتلة لإيجاد قيمة S :

$$K_{SP} = \quad [Ca^{2+}][OH^{-}]^2 = \quad (S)(2S)^2 = (S)(4S^2) \quad = 4S^3$$

$$= 6.5 \times 10^{-6}$$

$$S \quad = \quad \sqrt[3]{\frac{6.5 \quad \times 10^{-6}}{4}}$$

$$= \quad 1.2 \quad \times 10^{-2} M$$

الذائبية المولية لهيدروكسيد الكالسيوم $= 1.2 \times 10^{-2}$ مول دسم$^{-3}$

4-18 تأثير الأيون المشترك

حقيقة أن ذائبية ملح في محلول يحتوى على أحد أيوناته تكون أقل مما هي في الماء النقي ناتجة عن ما يطلق عليه 'تأثير الأيون المشترك'.

تأثير الأيون المشترك هو خفض ذائبية مركب أيوني شحيح الذوبان في وجود كمية زائدة من أحد الأيونات المتعلقة بإتزان الذائبية.تأثير الأيون المشترك مثال تنطبق عليه قاعدة لوشاتيليه. فمثلاً وضع كلوريد الفضة $AgCL$ الصلب في الماء النقي وتركه ليصل حالة الإتزان مع أيوناته الذائبة في الماء يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

الآن، بإضافة كمية من كلوريد ذائب في الماء للمحلول فإن تركيز أيون الكلوريد [CL^{-}] يرتفع ويدفع بالإتزان إلى اليسار, مما يقود إلى ترسيب نسبة من $AgCL$. بتعبير آخر ، قيمة ذائبية كلوريد الفضة في محلول مثل كلوريد الصوديوم تكون أدنى من قيمتها في الماء النقي.

يمكن، على سبيل المثال، حساب ذائبية كلوريد الفضة في محلول كلوريد الصوديوم (0.010M NaCl) بمعلومية قيمة ثابت حاصل الذائبية للملح (K_{spAgCl}) والتي تساوي 1.7×10^{-10}.

قبل إضافة $AgCl$: تركيز أيونات الفضة في المحلول $= 0.00$ مول\ دسم^3 ، وتركيز أيون الكلوريد $= 0.01$ مول\ دسم^3 :

$$[Ag^+] = 0.00 \text{ مول\ دسم}^3$$

$$[Cl^-] = 0.01 \text{ مول\ دسم}^3$$

بعد الإضافة: بإفتراض تركيز أيون الفضة $= x$ مول\ دسم^3

يكون تركيز أيون الكلوريد $[Cl^-]$ في المحلول :

$$[Cl^-] = (x + 0.010) \text{ مول\ دسم}^3$$

يمكن إهمال قيمة x حيث أنها قيمة صغيرة جداً ويكون:

$$[Cl^-] = 0.010 \text{ مول\ دسم}^3$$

$$K_{sp} = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$x(0.010) = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$\therefore \quad x = 1.7 \times 10^{-8}$$

x تمثل قيمة ذائبية كلوريد الفضة في محلول كلوريد الصوديوم(0.010M NaCl) وتساوي1.7×10^{-8} . قارن هذه القيمة بالقيمة (1.3×10^{-5} مول\ دسم^3) وهي قيمة الذائبية لملح الفضة في الماء.

الأيون المشترك هو الأيون السالب في ملح مشترك مع صيغة الحمض , ويمثل قاعدته المرافقة. أو هو الأيون الموجب في ملح مشترك مع صيغة القاعدة وهو بذلك يمثل الحمض المرافق.

يمكن التنبؤ بحدوث ترسيب أو عدمه أثناء وجود أيونات معينة في محلول بمقارنة قيم ثابت حاصل الذائبية (Ksp) و حاصل قسمة التفاعل (Q_c). توجد 3 إحتمالات في هذا الخصوص: راجع الفصل (4-16).

1. $Q_C < Ksp$ لا ترسيب
2. $Q_C > Ksp$ ترسيب
3. $Q_C = Ksp$ المحلول تشبع للتو (لم يتكون راسب)

مثال 18-1

احسب ثابت حاصل الذائبية لملح فوسفات المغنيزيوم إذا كانت الذائبية المولية للملح تساوي 3.57×10^{-6} مول\دسم3

الإجابة

$$Mg_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

نسبة تركيز أيون المغنيزيوم (Mg^{2+}) وفوسفات المغنيزيوم $Mg_3(PO_4)_2$ = 1:3

نسبة تركيز أيون الفوسفات (PO_4^{3-}) وفوسفات المغنيزيوم ($Mg_3(PO_4)_2$) = 1:2

يعني ذلك أنه عندما يذوب 3.57×10^{-6} مول من $Mg_3(PO_4)_2$ فإنه يمنح 1.071×10^{-5} مول من Mg^{2+} و 7.14×10^{-6} مول من PO_4^{3-} لكل دسم3 من المحلول.

$$\therefore K_{sp} = (1.071 \times 10^{-5})^3 (7.14 \times 10^{-6})^2 = 6.26 \times 10^{-26}$$

ثابت حاصل الذائبية لملح فوسفات المغنيزيوم $(Mg_3(PO_4)_2) = 6.26 \times 10^{-26}$

18-5 الإتزان الأيوني والتحاليل الكيميائية

قد يستدعي إجراء التحاليل الكيميائية الكمية والكيفية فصل الأيونات الفلزية الذائبة في نفس المحلول عن بعضها.

يمكن ، على سبيل المثال، التخلص من أيون الفضة في محلول يحتوي على أيونات Mg^{2+} و Ag^+ وذلك بإضافة كمية كافية من أيون الكلوريد (Cl^-)،حيث يترسب أيون الفضة في هيئة كلوريد الفضة ($AgCl$) ويبقى أيون المغنيزيوم في المحلول .

يمكن إستبقاء أيون والتخلص من أيون آخر بناءً على تكوين مركبين أحدهما يذوب في الماء والآخر لا يذوب. لكن حتى في حالة وجود مركبين كلاهما شحيح الذوبان فإنه من الممكن عملياً الوصول إلى درجة عالية من الفصل تُمكِّن من إكتمال التحاليل الكيميائية اللاحقة.

الترسيب التفضيلي

يمكن ترسيب أيونات فلز من محلول في وجود أيونات فلز أخر شحيح الذوبان. ذلك بالإستفادة من الإختلاف في ذائبية المركبات والتحكم في تركيز أيون الترسيب.

كبريتات الكالسيوم ($CaSO_4$) والباريوم ($BaSO_4$) تُصنَّف كأملاح شحيحة الذوبان. لكن كما يتضح من قيم ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) فإن ذائبية $CaSO_4$ أكثر من 350 ضعف ذائبية $BaSO_4$,

كبريتات الكالسيوم $K_{sp} = 2 \times 10^{-4}$

كبريتات الباريوم $K_{sp} = 1.5 \times 10^{-9}$

هكذا يكون في الإمكان التخلص من أيون الباريوم في محلول يحتوي على تراكيز متساوية من أيونات Ca^{2+} و Ba^{2+} وذلك بإضافة محلول يحتوي على أيون الكبريتات (SO_4^{2-}) ومتابعة الإضافة حتى تصبح قيمة حاصل الذائبية (Q_{sp}) لكبريتات الكالسيوم في حدود قيمة ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) للملح. بذلك يمكن التأكد من أن قيمة K_{sp} لكبريتات الباريوم (الأدنى ذائبية) قد تم تجاوزها بدرجة كافية، ويكون ترسيب الكمية القصوى من ملح الباريوم قد تحقق بينما لم تترسب أي نسبة من كبريتات الكالسيوم (الأعلى ذائبية).

وسيلة أخرى في عمليات الترسيب التفضيلي تشمل ترسيب هيدروكسيدات الفلزات، وفيها يُستفاد من قيم ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) للهيدروكسيدات. على سبيل المثال إذا إحتوى محلول على كلوريد المغنيزيوم بتركيز0.2 مول\لتر وكلوريد النحاس بتركيز 0.10 مول\دسم3 ، يمكن بالإستفادة من قيم ثابت حاصل الذائبية في حساب تركيز [OH^-] المطلوب لفصل أيون النحاس في هيئة هيدروكسيد:

المركب	ثابت حاصل الذائبية (K_{sp})
هيدروكسيد المغنيزيوم ($Mg(OH)_2$)	6.3×10^{-10}
هيدروكسيد النحاس ($Cu(OH)_2$)	2.2×10^{-20}

توضح قيم ثابت حاصل الذائبية أن ذائبية $Mg(OH)_2$ في حدود 10^{10} أضعاف ذائبية $Cu(OH)_2$، وأن المركب الذي يبدأ بالترسيب هو هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$.

لترسيب أكبر قدر من $Cu(OH)_2$ قبل أن يبدأ ترسيب $Mg(OH)_2$ يجب معرفة أدنى تركيز من أيون الهيدروكسيد [OH^-] ينتج محلول مشبع من $Mg(OH)_2$.
أي يجب معرفة تركيز الأيون [OH^-] المطلوب للوصول لأقصى تقارب بين قيم Qsp و Ksp لهيدروكسيد المغنيزيوم.

يمكن حساب تركيز [OH^-] بدراسة تفكك المركبين في الماء:

$$Mg(OH)_{2(S)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$Cu(OH)_{2(S)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]^2$$

يمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول المشبع من قيمة الثابت K_{sp}:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 6.3 \times 10^{-10}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Ksp}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-10}}{0.2}} = 5.6 \times 10^{-5}\ M$$

∴ أعلى تركيز مُستهدف من أيون الهيدروكسيد $[OH^-]$ يساوي 5.6×10^{-5} مول\ دسم3 . هذا التركيز يمكن أن يرسب الأيون Cu^{2+} دون أن يؤدي إلى ترسيب الأيون Mg^{2+} .

مختصر الفصل

- المحلول المشبع هو المحلول الذي يحتوي على أقصى كتلة من المذاب بحيث تترسب أي كمية إضافية من المذاب مضافة عند نفس درجة الحرارة.
- الذائبية هي أقصى كتلة من المذاب تذوب في 100 جرام من مذيب عند درجة حرارة و ضغط محددين.
- الذائبية المولية هي أكبر عدد من مولات مركب (مذاب) يمكن إذابتها في 1.0 دسم3 من محلول مشبع.
- ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) هو حاصل ضرب التراكيز المولارية للأيونات في محلول مشبع.
- الأيون المشترك هو الأيون السالب في ملح مشترك مع صيغة الحمض، ويمثل القاعدة المرافقة. أو هو الأيون الموجب في ملح مشترك مع صيغة القاعدة وهو بذلك يمثل الحمض المرافق.
- تترسب المادة AB عندما يكون حاصل ضرب [A]X[B] يساوي أو يزيد عن قيمة ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}).
- التمايز في ذائبية المركبات الأيونية والذي يمكن حثه بإختيار كواشف معينة يجد أهمية كبيرة في الكيمياء غير العضوية حيث تجرى عمليات تكوين الأيونات المعقدة و الترسيب المتعلقة بالتحاليل الكيفية للكاتيونات.

تمارين الفصل

1-18 عرف ثابت حاصل الذائبية.

2-18 ما هو الأيون المشترك؟

3-18 احسب ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) لملح بروميد الزئبق (I) (Hg_2Br_2) إذا كانت الذائبية المولية للملح تساوي 2.52×10^{-8} مول\دسم3.

4-18 احسب ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) لملح يودات الثيريوم ($Ce(IO_3)_4$) إذا كانت الذائبية المولية للملح تساوي 1.80×10^{-4} مول\دسم3.

5-17. ذائبية كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) في الماء عند 25 درجة تساوي 4.2×10^{-3} جم\100 سم3.
احسب قيمة ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) لكبريتات الرصاص.

6-18 احسب ذائبية هيدروكسيد الكالسيوم ($Ca(OH)_2$) في الماء إذا كانت قيمة ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) للمركب تساوي 6.5×10^{-6}.

7-18 في القائمة التالية تجد قيم الذائبية المولية لعدد من الأملاح. احسب ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) لكل ملح :

	الملح	الصيغة	الذائبية المولية (مول\دسم^3)
1	سينيد الفضة	$AgCN$	$7.73 \times 10^{-9}\ M$
2	أرسنات الخارصين	$Zn_3(AsO_4)_2$	$1.236 \times 10^{-6}\ M$
3	يوديد الزئبق	Hg_2I_2	$2.37 \times 10^{-10}\ M$
4	فلوريد الكالسيوم	CaF_2	$2.14 \times 10^{-4}\ M$

8-18 إذا كانت قيمة ثابت حاصل الذائبية Ksp لملح كبريتيد البزموت (Bi_2S_3) تساوي 6.5×10^{-6} احسب ذائبية الكبريتيد في الماء.

9-18 إذا كان ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) لهيدروكسيد المغنيزيوم ($Mg(OH)_2$) يساوي 6.3×10^{-10}. احسب قيمة الذائبية المولية في الماء النقي.

10-18 إذا كان ثابت حاصل الذائبية (Ksp) لملح يوديد البزموث (BiI_3) يساوي 8.1×10^{-19} ، احسب كتلة المركب التي يمكن إذابتها في 1 دسم3 من محلول مائي.

11-18 ذائبية فلوريد الكالسيوم (CaF2) في الماء عند 25 درجة تساوي 2.1×10^{-4} مول\دسم3. قيمة ثابت حاصل الذائبية Ksp لفلوريد الكالسيوم تكون:

(أ) 1.5×10^{-10} (ب) 2.5×10^{-13} (ج) 1.9×10^{-6} (د) 3.9×10^{-11}

12-18 ثابت حاصل الذائبية Ksp بالنسبة لملح كلوريد الذهب(AuCl) يساوي 2.0×10^{-13} . كتلة الذهب (بوحدة جم) في 500.0 مل من محلول مركز من كلوريد الفلز تساوي:

(أ) 1.0×10^{-13} (ب) 4.5×10^{-7} (ج) 2.2×10^{-7} (د) 5.2×10^{-5}

	الملح	الصيغة	ثابت حاصل الذائبية Ksp
1	كلوريد الذهب	AuCl	2.0×10^{-13}
2	كلوريد الفضة	AgCl	1.8×10^{-10}
3	كلوريد النحاس	CuCl	1.9×10^{-7}

13-18 في القائمة أعلاه قيم Ksp لأملاح الذهب والفضة والنحاس . بعد تحضير 1 دسم^3 من محلول يحتوي على الأيونات Au^+, Ag^+ و Cu^+ في هيئة نترات، جميعها بتركيز 0.001 مول\دسم3، أضيف محلول مخفف من كلوريد الصوديوم ببطء لمحلول الأيونات. ما هو الترتيب المتوقع في ترسيب الأيونات؟

14-18 الذائبية المولية لكبريتيد الخارصين (ZnS) في الماء النقي تساوي 3.3×10^{-11} مول\دسم3 عند 25 درجة سلزيوس. احسب قيمة ثابت حاصل الذائبية Ksp للكبريتيد(ZnS).

15-18 اكتب صيغة الناتج الأيوني لكل من المركبات التالية في حالة الإتزان:

(أ) كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) (ب) كربونات الكروم ($Cr_2(CO)_3$)

(ج) هيدروكسيد الكالسيوم ($Ca(OH)_2$) (د) زرنيخات الكالسيوم ($Ca_3(AsO_4)_2$)

16-18 اكتب صيغة الناتج الأيوني لكل من المركبات التالية في حالة الإتزان:

(أ) فوسفات الباريوم ($Ba_3(PO_4)_2$)

(ب) كبريتيد القصدير الثنائي (SnS)

(ج) هيدروكسيد الحديد الثلاثي ($Fe(OH)_3$)

17-18 اكتب صيغة الناتج الأيوني لكل من المركبات التالية في حالة الإتزان:

(أ) يوديد الرصاص (PbI_2)

(ب) كبريتيد القصدير الثنائي (SnS)

(ج) كربونات السترونتيوم ($SrCO_3$)

18-18 إذا كانت ذائبية كبريتات الفضة (Ag_2SO_4) في الماء تساوي 8.0 جم\دسم ^{3}، كم تكون ذائبية الملح في محلول كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) ذي التركيز 0.45 مول\دسم^3 ؟

19-18 اكتب المعادلة الكيميائية التي توضح تفكك كل من المركبات التالية ثم اكتب صيغة حاصل الذائبية في كل حالة:

(أ) فوسفات الألمنيوم ($AlPO_4$)

(ب) بروميد الزئبق(I) (Hg_2Br_2)

20-18 اكتب المعادلة الكيميائية التي توضح تفكك كل من المركبات التالية ثم اكتب صيغة حاصل الذائبية في كل حالة:

(أ) فوسفات النحاس ($Cu_3(PO_4)_2$)

(ب) كبريتيد البيزموت (Bi_2S_3)

21-18 إذا كان الأس الهيدروجيني في محلول مركز من هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ يساوي 12، فإن قيمة ثابت حاصل الذائبية (Ksp) لهيدروكسيد الباريوم تكون:

(أ) 4.0×10^{-6} (ب) 5.0×10^{-6} (ج) 3.3×10^{-7} (د) 5.0×10^{-7}

الفصل 19 مقدمة في الكيمياء العضوية

19-1 خصائص عنصر الكربون والمركبات العضوية

19-2 الهيدروكربونات

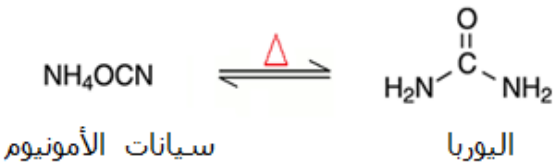
19-3 التماكب

19-4 الهيدروكربونات العطرية

19-5 الزمر الوظيفية العضوية



تتعلق الكيمياء العضوية بدراسة كيمياء مركبات عنصر الكربون، حيث ترتبط ذرات الكربون بذرات كربون أخرى و ذرات هيدروجين و عناصر مثل النيتروجين والأكسجين. لكن لا يكاد مركب عضوي يخلو من رابطة كربون- هيدروجين. دراسة الكيمياء العضوية هي دراسة 'الهيدروكربونات' ومشتقاتها؛ وهي كيمياء المكونات الأساسية في النبات والحيوان. و قد كان الإعتقاد السائد بأن المصدر الوحيد للمركبات العضوية بفصائلها المختلفة من بروتينات ودهون ونشويات وغيرها يتعلق بما أطلق عليه ' القوة الحيوية' وأن المركبات العضوية لا تتخلق إلا داخل الخلية الحية التي تمثل مصدرها الوحيد. ساد هذا الإعتقاد حتى تمكن العالم فريدرخ فولر عام 1828 من تحضير اليوريا (مركب حيوي) بتسخين سينات الأمونيوم (مركب معدني لاعضوي).



بدأت بعد ذلك معامل الكيمياء في إنتاج آلاف المركبات العضوية التي تحتل الآن مراكزاً متقدمة في الصناعات الحديثة حيث تُنتج مختلف المنتجات الإستهلاكية المستخدمة في حياتنا اليومية من ملابس وعقاقير فضلاً عن المنتجات الصناعية من بوليمرات (مواد بلاستيكية) وأسمدة وبتروكيماويات وغيرها، ليصل عدد المركبات العضوية المعروفة الآن إلى أكثر من ثلاثة ملايين مركب.
الفحم والبترول والغاز الطبيعي تمثل المصادر الصناعية الرئيسة لإنتاج المركبات العضوية.

19-1 خصائص عنصر الكربون والمركبات العضوية

عنصر الكربون بخصائصة المميزة ووجوده في المجموعة الرابعة منح ذرة العنصر خصائص فريدة تجعل من كيمياء الكربون الأكثر تعقيداً. الكربون يكوِّن 4 روابط تساهمية قادرة على الإرتباط مع بعضها ومع ذرات عناصر أخرى مثل الهيدروجين و النيتروجين والفسفور و الكبريت بالإضافة للهالوجينات. قوة الروابط التساهمية بين ذرات كربون منحت العنصر القدرة على التواجد في سلاسل طويلة ومتفرعة وتكوين حلقات متجانسة وغير متجانسة و إضافة جزيئات كبيرة بروابط متشعبة لتصبح الحصيلة تشكيلة متعددة من المركبات الخاصة بعنصر الكربون تحت مسمى مادة 'الكيمياء العضوية'.

19-2 الهيدروكربونات

تتكون الهيدروكربونات من كربون و هيدروجين فقط، وتنقسم بصورة عامة إلى ثلاث مجموعات رئيسة :

1. هيدروكربونات مشبعة تتكون من روابط أحادية فقط بين ذرات الكربون. الهيدروكربونات المشبعة تنقسم بدورها إلى مركبات حلقية و مركبات غير حلقية. ذلك حسب وجود أو عدم وجود حلقة من ذرات الكربون في سلسلة الهيدروكربون.

2. هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على روابط مزدوجة أو ثالثية بين ذرات الكربون.
3. هيدروكربونات عطرية (أروماتية) تحتوي على حلقة بنزين واحدة أو أكثر.

الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة يطلق عليها عادة اسم 'مركبات أليفاتية'.

الألكانات

الألكانات (أو البرافينات) مركبات كربونية مشبعة تمثل أبسط الهيدروكربونات. وهي مركبات غير قطبية، عديمة اللون و الرائحة وخاملة كيميائياً، لكنها تتفاعل تحت ظروف قاسية لتنتج منتجات صناعية من أهمها العديد من مشتقات البترول. الألكانات قابلة للاشتعال وتستخدم عادة كوقود.

تتناسب درجات غليان الألكانات مع كتلها المولية؛ ألكانات بأربع ذرات كربون أو أقل مركبات غازية في درجات الحرارة العادية، وألكانات لها 5 وحتى 18 ذرة كربون مركبات سائلة. والمركبات بأكثر من 18 ذرة مركبات صلبة بدرجات إنصهار منخفضة (الشمع).



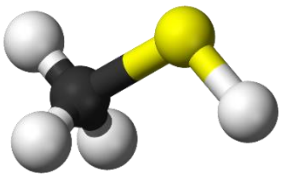
وقود الطبخ في غالبه مكون من الميثان الذي يشكل في حدود 80% من الغاز الطبيعي.

يتكون الغاز الطبيعي المستخدم كوقود للطبخ في غالبه من الميثان (في حدود 80%) مع نسب قليلة من الإيثان، البروبان والبيوتان.

تمثل الغاز الطبيعي و الزيت الخام المصادر التجارية الرئيسة للألكانات التي تستخلص بالتقطير التجزيئي في مصافي البترول.

الصيغة العامة للألكانات المفتوحة هي C_2H_{2n+2} حيث n عدد صحيح موجب.

الميثان أبسط ألكان وفيه ترتبط ذرة الكربون بروابط تساهمية مع أربع ذرات هيدروجين.



ميثان ثيول (CH_3SH) مركب عضوي عديم اللون. برائحته المميزة يعمل كإنذار في حالة تسريب الغاز المنزلي.

يمثل الميثان أول عضو في السلسلة المتتالية للألكانات (قائمة 19-1) حيث تتشابه الخواص الكيميائية وتتباين الخواص الطبيعية، وحيث يختلف كل مركب عن المركب الذي يليه أو الذي يسبقه بوحدة ثابتة هي (في حالة الألكانات) مجموعة الميثلين.

($-CH_2-$).

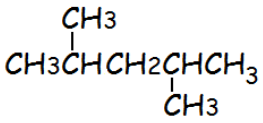
قائمة 19-1 | السلسلة المتتالية للألكانات

C_6H_{14}	Hexane	الهكسان	CH_4	Methane	الميثان
C_7H_{16}	Heptane	الهبتان	C_2H_6	Ethane	الإيثان
C_8H_{17}	Octane	الأوكتان	C_3H_8	Propane	البروبان
C_9H_{20}	Nonane	النونان	C_4H_{10}	Butane	البيوتان
$C_{10}H_{22}$	Decane	الديكان	C_5H_{12}	Pentane	البنتان

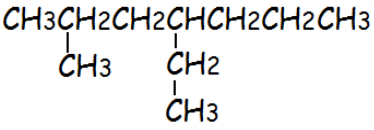
تسمية الألكانات

حسب الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC تتّبع الخطوات التالية في تسمية الألكانات المتفرعة والمعقدة:

1. إختيار أطول سلسلة متعاقبة ومتصلة من ذرات كربون كقاعدة لإسم الألكان.
2. ترقيم ذرات الكربون في السلسلة المختارة من الطرف الأقرب للتفرعات أو المستبدلات مثل مجموعات الألكيل أو السيانيد أو الهالوجينات
3. ذكر أسماء المجموعات المتصلة بالسلسلة قبل إسم الألكان الرئيس حيث تكون مرتبة أبجدياً (حسب الحروف الإنجليزية) وتحديد رقم كل مستبدلة برقم يمثل نقطة إتصالها.



2 ،4 - ثنائي ميثيل البنتان



4- إيثيل – 2 – ميثيل الهبتان

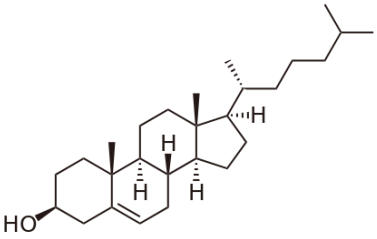
الألكانات الحلقية

الألكانات الحلقية (أو النافثينات) مركبات مكونة من حلقة واحدة أو أكثر من ذرات الكربون وأبسطها البروبان الحلقي وصيغتها العامة:

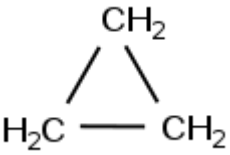
$$C_nH_{2\,(n+1-g)}$$

حيث n = عدد ذرات كربون g = عدد الحلقات في الجزيئ

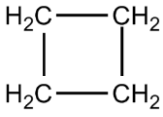
الألكانات متعددة الحلقات ذات أهمية في بيولوجيا الأحياء وهي مركبات معقدة عادة تطلق عليها أسماء شائعة ومن أمثلتها الكولسترول.



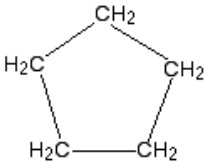
الكولسترول
ألكان متعدد الحلقات



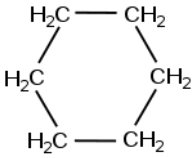
بروبان حلقي



بيوتان حلقي



بنتان حلقي



هكسان حلقي

شكل 19-1 ألكانات حلقية



شكل 19-2 مصفاة الخرطوم
في مصفاة البترول يُفصل الزيت الخام إلى عدد من المشتقات الهيدروكربونية

تحضير الألكانات

تتعدد الطرق الكيميائية لتحضير الألكانات ومن أهمها:

1. هدرجة الألكينات

هدرجة الألكينات عبارة عن تفاعل إضافة في رابطة الألكين المزدوجة ، ذلك في وجود عامل حفز من البلاتين أو البالاديوم أو النيكل:

$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni \ , \ H^+} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

2. إختزال هاليدات الألكيل

يمكن إختزال هاليد ألكيل بواسطة الهيدروجين في وجود عامل حفز مثل فلز الخارصين:

$$CH_3CHBr - CH_2\,CH_3 \xrightarrow{Zn \ , \ H^+} 2CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + ZnBr_2$$

3. تفاعل الهاليدات مع فلز المغنيزيوم (كاشف جريجنارد)

$$CH_3 - CH_2 - CHBr\ -CH_3$$

$$\xrightarrow{+Mg} CH_3 - CH_2 - CH.\,MgBr\ -CH_3$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3{-}CH_2{-}CH_2 - CH_3$$

19- 3 التماكب

التماكب (أو التزامر) من خصائص الألكانات المكونة من أربع ذرات كربون أو أكثر. التزامر معناه وجود مركبات بنفس الصيغة المجملة لكن بصيغ تركيبية وخصائص كيميائية مختلفة. عدد المتزامرات يزداد بزيادة عدد ذرات كربون؛ بالنسبة لأربع ذرات كربون يوجد إحتمال متزامرين، وبالنسبة لعشر ذرات يوجد 75 إحتمال، بينما يوجد أكثر من 300 إحتمال بالنسبة لعشرين ذرة كربون.

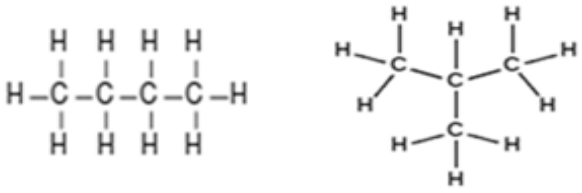
أنواع التماكب

ينقسم التماكب بصورة عامة إلى نوعين: (أ) تماكب هيكلي و (ب) تماكب فراغي:

(أ) التماكب الهيكلي (البنائي)

يوجد في التماكب الهيكلي تطابق في الصيغة المجملة و إختلاف في الصيغة المنشورة، ومنه ثلاثة أنماط:

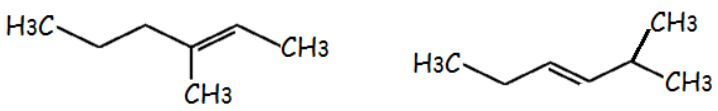
1. تماكب سلسلي حيث تختلف المتماكبات في تسلسل ذرات الكربون في الجزيء فتتكون سلسلة خطية أو متفرعة. مثال ذلك الصيغة C_4H_{10} حيث يمكن أن تمثل واحد من مركبين مختلفين (الشكل 19-3) هما البيوتان (I) والأيزوبروبان (2- ميثيل البروبان) (II). الإختلاف في الصيغة البنائية يقود إلى تباين الخواص الطبيعية، فبينما يغلي البيوتان عند 0^oC فإن الأيزوبروبان يغلي عند -12^oC.



(I) (II)

شكل 19-3 تماكب سلسلي

2. تماكب موضعي يتعلق بموضع المجموعة الوظيفية في السلسلة (الشكل 19-4).



(II) (I)

شكل 19-4 تماكب موضعي

3. تماكب وظيفي وفيه يكون للمتماكبات نفس الصيغة العامة لكن لكل متماكب زمرة وظيفية مميزة. في هذه الحالة يكون الإختلاف في الخواص الطبيعية والكيميائية. على سبيل المثال، الصيغة C_4H_{10} يمكن أن تمثل إيثر (إيثر ثنائي إيثيل) (I) ، أو كحول (البيوتانول) (II) (الشكل 19-5).

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$ (I) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (II)

شكل 19-5 تماكب وظيفي

(ب) التماكب الفراغي

يكون للمركبات في التماكب الفراغي نفس الصيغة العامة ونفس الصيغة البنيوية، ويكون الإختلاف في المواقع النسبية للذرات والمجموعات الوظيفية في الفراغ، ومنه نوعان:

1. تماكب هندسي (سيس- ترانس)

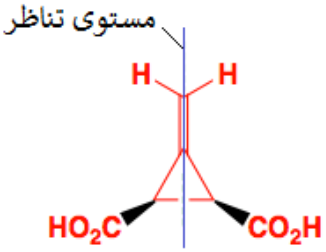
ينشأ التماكب الهندسي نتيجة لإعاقة الدوران حول رابطة مزدوجة (C=C, C=N N=N) في جزيئ (الشكل 19-5).



سيس- ثنائي كلورو إيثين ترانس- ثنائي كلورو إيثين

شكل 19-5 تماكب هندسي

2. تماكب ضوئي



يتعلق التماكب الضوئي بإنحراف الضوء المُستقطَب عن مساره عند إختراق بعض المركبات، ودورانه ناحية اليمين أو اليسار (+) أو (−) .

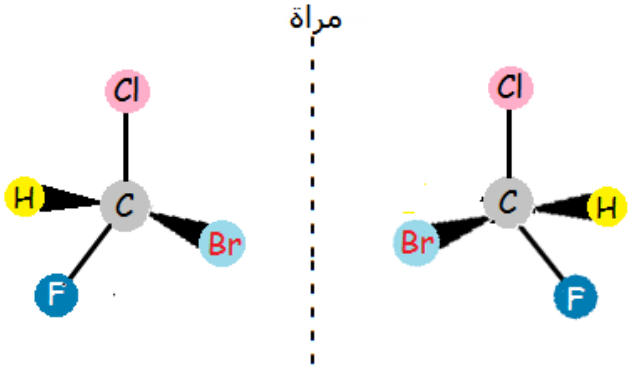
ينشأ النشاط الضوئي في مركبات تختلف في تناظرها و يطلق عليها متماكبات (أو ايزوميرات) ضوئية، ويطلق على خاصية الفعالية الضوئية هذه اسم اللاإنطباقية 'أو الكايرالية'.

تصنف المركبات كمواد نشطة ضوئياً (اناتيومرات) إذا كانت غير متماثلة، أي إذا لم يوجد خط ' تماثل' وهو الخط الذي يفصل المركب الى جزئين متماثلين، فلا ينطبق الأصل على صورته في المراة مهما تم تدويره حول نفسه.

اليد مثال للكايرالية، فاليد اليمنى صورة مرآة لليد اليسرى لكن لا يمكن أن يتطابقا حتى بعد تدويرهما لأي درجة.

- المركبات اللاإنطباقية التي تتميز بأربع مجموعات مختلفة ترتبط بذرة مركزية (مركز كايرالي) توصف بأنها غير متناظرة. لهذه المركبات خواص طبيعية وكيميائية متشابهة ولا تختلف إلا في صفة تدوير الضوء المُستقطَب.

- المركب اللاإنطباقي (الكايرالي) لا يكون فيه مستوى تناظر (مستوى تماثل) وهو المستوى الوهمي الذي يفصل الشيئ إلى نصفين متطابقين. مركب برومو-كلورو-فلورو ميثان مثال لمتماكب ضوئي (لاإنطباقي) غير متناظر (الشكل 19-6).



شكل 19-6
متماكب ضوئي وصورته في المراة

الألكينات

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة ثنائية واحدة أو أكثر بين ذرتي كربون. للألكين المفتوح برابطة ثنائية واحدة الصيغة العامة (C_nH_{2n}) (وهي نفس الصيغة العامة للألكانات الحلقية).

الإيثين ($CH_2=CH_2$) أبسط الكين، وإسمه الشائع إيثيلين.

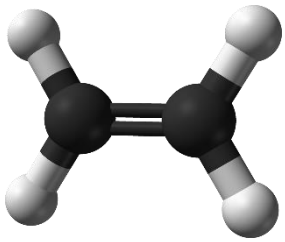
تُنتج الألكينات صناعياً في عمليات إعادة التشكيل بالتكسير الحراري للألكانات. في هذه العمليات تدفع الألكانات فوق عامل حفز في درجات حرارة مرتفعة ويتكون ألكين و هيدروجين.

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2$$

$$C_2H_6 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$$

أيضاً تُحضَّر الألكينات بنزع هاليد الهيدروجين (HX) من هاليد الألكيل، أو بنزع الماء (H_2O) من الكحول. الكحول الإيثيلي مثلاً يفقد جزيئ من الماء في وجود حمض الكبريتيك (أو الفسفوريك) لينتج الإيثين:

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow H_2C = CH_2 + H_3O^+ + HSO_4^-$$



الإيثين
يمثل المادة الأولية لمنتجات تجارية من أهمها اللدائن، الإيثانول، محاليل منع التجمد والمذيبات العضوية.

تفاعلات الألكينات

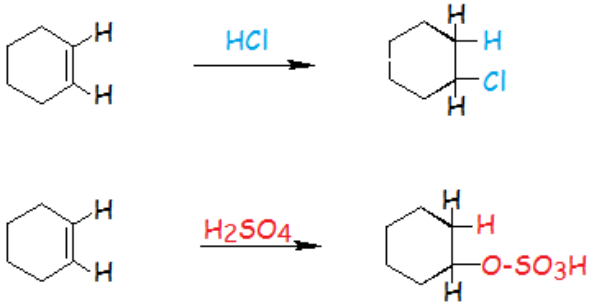
أهم تفاعلات الألكينات هي تفاعلات الإضافة حيث تستقبل الرابطة المزدوجة الكواشف المحبة للإلكترونات مثل الهالوجينات والبروتون (H^+) في تفاعلات 'إستبدال محب للإلكترونات'.

تفاعلات الرابطة المزدوجة في معظمها تفاعلات طاردة للحرارة. السبب في ذلك هو ضعف الرابطة باي (π) في $C\text{-}C$ مقارنة بالرابطة سجما المتكونة مع الذرات أو المجموعات في الكواشف.

تفاعلات الألكينات تشمل:

إضافة الحموض القوية

تضاف الحموض HCl ، HBr ، HI و H_2SO_4 للرابطة الثنائية وتتكون روابط أحادية مع الهيدروجين وأخرى مع القاعدة المرافقة للحمض:



إضافة الهيدروجين (الهدرجة)

يضاف الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية وينتج الألكان المقابل.

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{Ni/\ H_2,\ 25^oC} H_3C - CH_3$$

إضافة الماء (الإماهة)

يضاف جزيئ ماء خلال الرابطة الثنائية وينتج الكحول في وجود حمض قوي مثل حمض الكبريتيك، التفاعل التالي يُستخدم في الإنتاج التجاري للكحول الإيثيلي:

$$CH_2 = CH_2 + H_3O^+ \longrightarrow HCH_2{-}CH_2OH + H^+$$

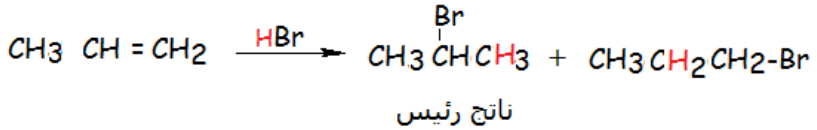
إضافة الهالوجينات (الهلجنة)

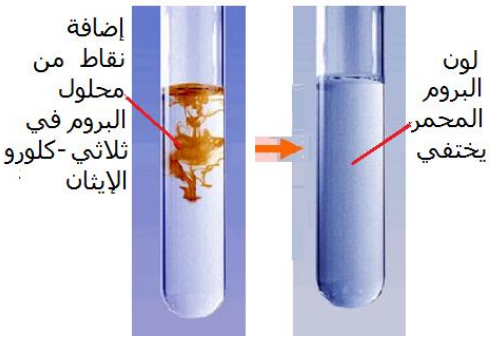
تستجيب الألكينات لتفاعلات إضافة طاردة للحرارة مع البروم والكلور ويُنتج ثنائي الهالوجين. التفاعل مع البروم يستخدم للكشف عن الألكينات حيث يتكون ثنائي البروميد (الشفاف) ويختفي لون البروم الأحمر (شكل 19-7).

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2Br$$

التفاعل يستخدم أيضاً في التحاليل الكمية لتقدير 'عدم التشبع' وذلك بحساب 'عدد البروم' في المركبات العضوية.

في حالة إضافة متفاعلات غير متماثلة لألكين غير متماثل فإن الإضافة تتبع قاعدة 'ماركوفنيكوف'. التي تنص على أن : الشق الموجب في متفاعل أيوني يضاف إلى ذرة الكربون الملحقة بأعلى عدد من ذرات الهيدروجين في الألكين، بينما يتجه الشق السالب نحو ذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين، مثال ذلك:





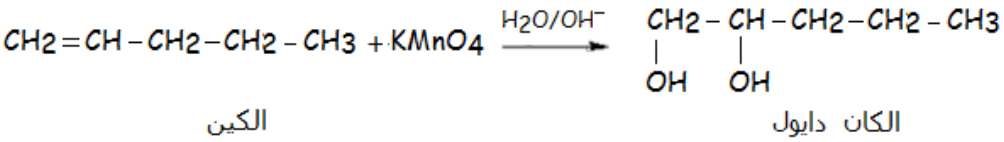
شكل 19-7
تفاعل الألكينات مع البروم والكشف عن رابطة كربون – كربون المضاعفة.

الأكسدة

الألكينات تحترق في وجود الأكسجين وتنتج ثاني أكسيد الكربون والماء.

$$C_4H_{10} \xrightarrow{O2} 4CO_2 + 5H_2O + \text{طاقة}$$

في وجود عامل مُؤكسِد مثل بيرمنغنات البوتاسيوم، يتأكسد الألكين وينتج الكان دايول (جليكول) وهو مركب ثنائي الهيدروكسيل.





الإيثاين (الأستلين) يستخدم بكثرة في لحام وقطع المعادن.

تستخدم الألكينات في الإنتاج الصناعي للمبلمرات (البوليمرات) وهي مركبات ذات أوزان جزيئية عاليه تتكون من وحدات ألكين، وأشهرها البولي إيثيلين المستخدم في الصناعات البلاستيكية.

الألكاينات

الألكاينات مركبات هيدروكربونية تحتوي على رابطة ثلاثية ($C \equiv C$)، و الصيغة العامة لألكاينات برابطة ثلاثية واحدة:

$$C_nH_{2n-2}$$

أبسط الكاين هو الإيثاين ($HC \equiv CH$). إسمه الشائع أستلين ويستخدم بكثرة في لحام المعادن.

تحضير الألكاينات

تشمل الطريقة التقليدية للإنتاج التجاري للإيثاين تحضير كربيد الكالسيوم (CaC_2) بحرق خليط من الكربون (الفحم) مع أكسيد الكالسيوم (CaO) عند درجات حرارة عالية، ومن ثم معاملة الكربيد بالماء لأنتاج الإيثاين:

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + H_2O \longrightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$$

معظم الإنتاج التجاري من الإيثاين ينتج الآن في عمليات إعادة التشكيل لغاز الميثان:

$$2CH_4 \longrightarrow HC \equiv CH + 3H_2$$

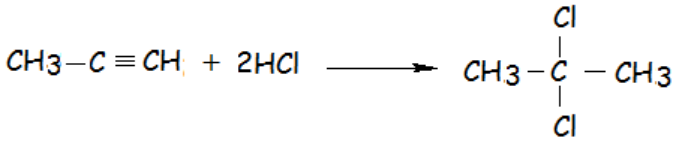
تفاعلات الألكاينات

تفاعلات الألكاينات في مجملها تفاعلات إضافة و أهمها:

1. إضافة الهيدروجين:

$$CH_3 \equiv C - CH_3 \xrightarrow{Pt\ ,H_2} CH_3-CH_2-CH_3$$

2. إضافة هاليد الهيدروجين ، حيث تتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف.



19- 4 الهيدروكربونات العطرية

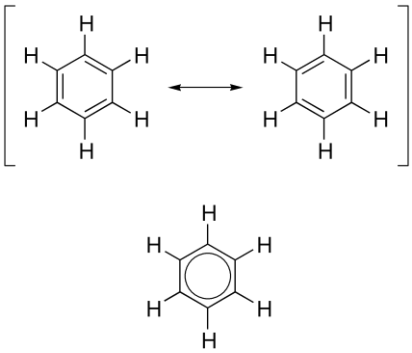
تتميز المركبات العطرية (الأروماتية) بنكهة عطرية و تحتوي جزيئاتها على حلقة البنزين (C_6H_6) أو مشتقاته، كما تشمل هيدروكربونات متعددة الحلقات مثل النفثالين ($C_{10}H_8$) والأنثراسين ($C_{14}H_{10}$).

البنزين مركب هيدروكربوني غير مشبع إستخلصه العالم فارادي عام 1825 من الزيت الغازي ليُستخلص لاحقاً من قطران الفحم الحجري.

البنزين مركب خامل كيميائياً مقارنة بالألكينات (البنزين لا يغير لون البروم)، ذلك رغماً عن إحتواء جزيئ البنزين على مناطق بتركيز الكتروني عالي.

البنزين مركب حلقي بروابط أحادية وثنائية متبادلة. الإلكترونات غير المُمركزة تزيد إستقرار الحلقة الأروماتية فتصبح أقل طاقة من حلقة بإلكترونات ممركزة.

لا يمكن تصور جزيء البنزين إلا من خلال عدد من الأشكال الرنينية (الشكل 19-8). هذه هي الخاصية التي على أساسها يصنف البنزين ومشتقاته من المركبات العطرية. وهي ذات الخاصية التي تفسر مقاومة الحلقة الأروماتية لتفاعلات الإضافة.



شكل 19-8
الأشكال الرنينية للبنزين

خصائص المركبات العطرية

تصنف المواد كمركبات عطرية إذا كانت:

1. تحتوي على جزيئ بنزين واحد أو أكثر. 2. مركبات مستوية ومسطحة.
3. مقاومة لتفاعلات الإضافة. 4. عدد إلكترونات باي (π) يساوي 4n+2 حيث n رقم موجب أو صفر (قاعدة هوكل).

الرنين وصف للإلكترونات غير المُمركزة في جزيئ أو أيون متعدد الذرات يعبر عنه بمشاركة مجموعة من الصيغ التي تتغير فيها الروابط بصورة مستمرة ويرمز لكل منها بتركيب لويس واحد(الفصل 7). الأشكال في مجملها تصف الشكل الفغلي للجزيئ الذي يعتبر حالة وسط من الأشكال الرنينية'.

تحضير البنزين

يعتبر البنزين من المكونات الطبيعية للزيت الخام، ومن أهم المنتجات البتروكيميائية التي تنتج تجارياً مع مركبات عطرية أخرى مثل التولوين والنفثالين.

تُنتج البتروكيماويات في عمليات 'إعادة التشكيل المحفّز' حيث يعرّض خليط من الهيدروكربونات والهيدروجين على عامل حفز من مركبات البلاتين (Pt) أو الرينيوم (Re) عند درجات حرارة تصل إلى 500° سلزيوس وضغط يتراوح من 8 إلى 50 ض. ج. في هذه الظروف تكوّن الهيدروكربونات حلقات وتفقد الهيدروجين وتنتج المركبات العطرية.

أيضاً يُحضَّر البنزين من التولوين و الهيدروجين في عمليات ' نزع الألكلة'. العملية تكتمل عند درجات حرارة تصل إلى 500°C وضغط يتراوح من 40 إلى 60 ض.ج. في وجود عامل حفز من البلاتين أو الكروم :

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \xrightarrow{675^oC\ pt} C_6H_6 + CH_4$$

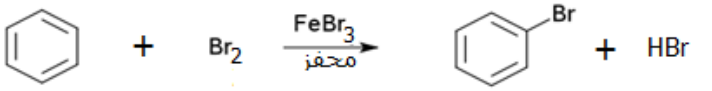
تفاعلات البنزين

البنزين مذيب عضوي ممتاز إلا أنه مصنف كمادة مسرطنة يجب التعامل معها بحذر. يستخدم الفينول ومشتقاته في التعقيم و في حفظ الأنسجة وفي صناعة الأصباغ والمتفجرات والعقاقير والبلاستيك

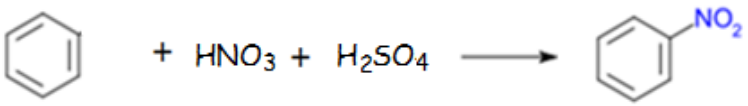
البنزين غير نشط كيميائياً، فالحلقة الأروماتية أقل فاعلية من الألكينات. الإلكترونات غير الممركزة (في روابط π) هي التي تمنح هذا الاستقرار. لكن البنزين وتحت ظروف خاصة يخضع لعدد من التفاعلات أهمها تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي وتفاعلات الإضافة.

تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي وتُستبدل فيها مجموعة معينة (باحثة عن الإلكترونات) بأحد ذرات الهيدروجين المتصلة بالحلقة دون أن يتأثر نظام 'عدم التمركز ' في الحلقة. هذه التفاعلات تشمل تفاعلات الألكلة والنيترة والسلفنة، ومن أمثلتها:

1. يتفاعل البنزين مع الهالوجينات (الفلور أو الكلور أو اليود) و يُنتج الهاليد المقابل:

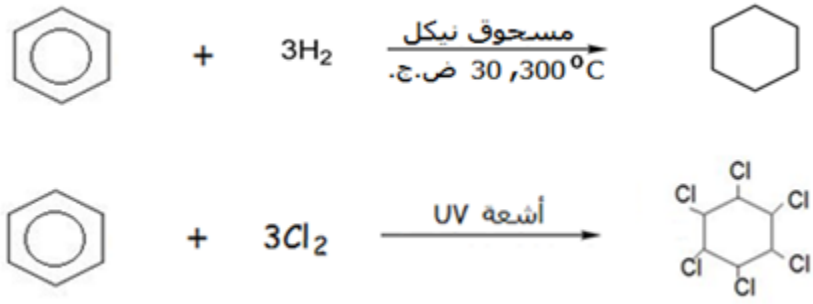


2. يتفاعل البنزين مع مزيج من حمض النيتريك و حمض الكبريتيك المركزين بنسبة 1:1 و تدخل مجموعة NO_2 في حلقة البنزين:

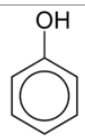
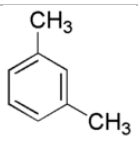
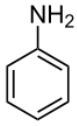
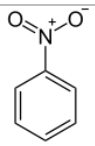
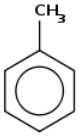
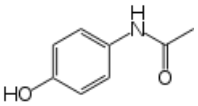
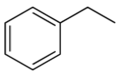
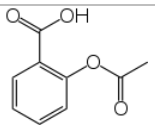
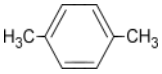
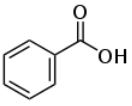
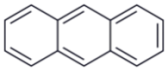
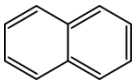


تتميز المركبات العطرية بنكهة عطرية كالتي توجد في الفاكهة أو العطور.

تفاعلات الإضافة وتضاف فيها مجموعة (عادة ذرة هالوجين أو هيدروجين) لذرات الكربون في الحلقة الأروماتية. هكذا و تحت ظروف خاصة يتفاعل البنزين مع الهيدروجين لينتج الهكسان الحلقي، و مع الكلور لينتج الهكسان الحلقي سداسي الكلور.



قائمة 19-2 | أسماء شائعة لمركبات عطرية

	Phenol	فينول		m-Xylene	ميتا- زايلين
	Aminobenzene (Aniline)	أمينوبنزين (أنيلين)		Nitrobenzene	نيتروبنزين
	Methylbenzene (Toluene)	ميثيل البنزين (تولوين)		Paracetamol	باراسيتامول
	Ethylbenzene	إيثيل البنزين		Aspirin	أسبرين
	p- Xylene	بارازايلين		Benzoic Acid	حمض البنزويك
	Anthracene	أنثراسين		Naphthalene	نفثالين

19- 5 الزُمر الوظيفية العضوية

يُحضَّر الكلوروميثان بإستبدال ذرة كلور (Cl) بذرة هيدروجين (H) في الميثان (CH_4)، الكلوروميثان مركب غازي يتميز عن مركب الميثان في خصائصه الكيميائية و الطبيعية. ففي حين أن الميثان مركب غير قطبي نقطة غليانه تساوي 164ºC- فإن الكلوروميثان مركب قطبي يتبخر عند 24ºC -.

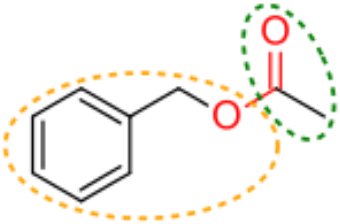
تتألف الزمرة الوظيفية من ذرة أو مجموعة ذرات وتتصف بخصائص طبيعية وكيميائية مميزة. هذه المجموعات تضاف للمركبات العضوية وتسيطر على خصائصها الكيميائية و الطبيعية، لكن فعاليتها يمكن أن تتأثر بالزمر الوظيفية المجاورة.

الزمر الوظيفية تتبع نفس السلوك في تفاعلاتها بغض النظر عن نوع الجزيء المرتبط بها، مما يسمح بتصنيف جزيئات المركبات العضوية على أساسها.

الزمر الوظيفية بصورة عامة تُؤسِس لخمس مجموعات :

(I) مجموعة بذرة هالوجين في رابطة مع ذرة كربون.
(II) مجموعة بذرة أكسجين في رابطة مع ذرتين.
(III) مجموعة بذرة أكسجين برابطه ثنائية واحدة مع ذرة كربون.

(IV) مجموعة بذرة نيتروجين.
(V) مجموعة بذرة أكسجين في مجموعة كاربوكسيل (حموض و أميدات و استرات).



المجموعات الوظيفية في مركب خلات البنزيل تشمل مجموعة الاستر (باللون الأحمر) ومجموعة الأسيتيل (في الحلقة الخضراء) ومجموعة البنزيلوكسي (في الحلقة البرتقالية).

(I) مجموعة بذرة هالوجين في رابطة مع ذرة كربون

هاليدات الألكيل

تتميز هاليدات الألكيل بإحتوائها على رابطة كربون – هالوجين، وتحمل الصيغة العامة RX حيث X تمثل ذرة هالوجين (Cl,F,Br,I).

الرابطة C - X ضعيفة نسبياً في حالة مركب اليود (اليودوألكان) لكنها رابطة قوية في حالة مركب الفلور (الفلوروألكان).

قواعد تسمية هاليدات الألكيل حسب نظام الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية ($IUPAC$)

1. يطلق على هاليدات الألكيل الإسم 'هالوألكانات' فتبدأ التسمية بالأسماء على وزن هالو (بروموـ، يودوـ، فلورو .. .) مثل بروموإيثان ويودوبروبان.
2. تُستخدم أطول سلسلة كربونية متتابعة مرتبطة بذرة الهالوجين كأساس لتسمية المركب.
3. يبدأ ترقيم السلسلة من الطرف الأقرب لذرة الهالوجين، مع مراعاة الترتيب الأبجدي للحروف. مثلاً إذا كان البروم والكلور في طرفي السلسلة تبدأ التسمية بعنصر البروم.
4. تسمى التفرعات حسب أرقامها في السلسلة.

5.. تُستخدم كلمة ثنائي أو ثلاثي إذا كان التفرع متكرر، و تكتب أرقام ذرات الكربون الحاملة للهالوجينات مفصولة بفاصلة (,)

أمثلة

$CH_2BrCHBr\ \ CH_2CH_3$

1 ، 2 ـ ثنائي برومو بيوتان

$CH_2ClCH_2CH_2CH\ \ BrCH_3$

2- برومو -6- كلورو هكسان

CH3 - CHI -CHBr -CH2CL

2 -برومو- 1 – كلورو -3 – يودو بيوتان

$CH_3C(Br)_2CH_2CH_3$

2 ، 2 ـ ثنائي برومو بيوتان

$CH_3CHBrCH_3$

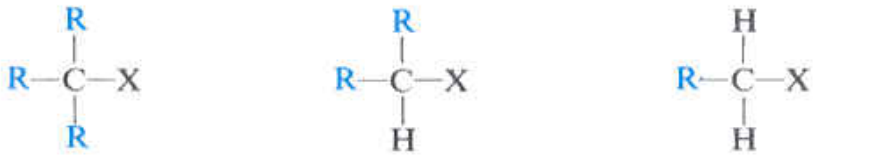
2 ـ بروموبروبان

CH2I- CH2 - CH2Br

1- برومو -3 – يودو بروبان

حسب نوع ذرة كربون الحاملة للزمرة، تنقسم هاليدات الألكيل إلى:

(أ) هاليدات ألكيل أولية (ب) هاليدات ألكيل ثانوية (ج) هاليدات ألكيل ثالثية



(أ) هاليدات ألكيل أولية (ب) هاليدات ألكيل ثانوية (ج) هاليدات ألكيل ثالثية

أول ذرة كربون تلي ذرة الكربون الحاملة للمجموعة الوظيفية تسمى بالحرف الإغريقي ألفا(α). التي تليها تسمى بالحرف بيتا(β)، والتالية بالحرف جاما (γ).

تحضير هاليدات الألكيل

(1) يتفاعل هالوجين مع ألكان مناسب في وجود الضوء أو الحرارة:

$$X_2 + R \longrightarrow RX + HX$$

يتفاعل الكلور مع الميثان وينتج الكلوروميثان و كلوريد الهيدروجين:

$$Cl_2 + CH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3Cl + HCl$$

(2) يُضاف هاليد الهيدروجين (HX) لألكين مناسب:

$$HX + C=C \longrightarrow X-C-C-H$$

كلوريد الهيدروجين (HCl) يتفاعل مع الإيثين ($CH_2=CH_2$) وينتج كلوروإيثان

$$HCl + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl$$

الخواص الطبيعية لهاليدات الألكيل

1. القطبية

تُعزى القطبية في هاليدات الألكيل للفرق في الكهرسلبية بين ذرة الكربون وذرة الهالوجين. قطبية الرابطة أقوى في حالة الفلور وتضعف بالإتجاه إلى أسفل المجموعة

2. نقطة الغليان

ترتفع نقاط الغليان عادة مع زيادة القطبية، إلا أن نقاط غليان هاليدات الألكيل ترتفع بالإتجاه إلى أسفل مجموعة الهالوجينات. السبب في ذلك أن عامل إرتفاع الكتلة المولية في رفع نقطة الغليان أقوى من عامل قطبية المركب.

3.الذوبانية في الماء

تُصنَّف هاليدات الألكيل، بصورة عامة، كمواد شحيحة الذوبان في الماء، وتتناقص ذائبيتها بالإتجاه إلى أسفل مجموعة الهالوجينات.

الخواص الكيميائية لهاليدات الألكيل

هاليدات الألكيل- باستثناء مركبات الفلور - نشطة كيميائياً، وتتفاعل بالنزع والإستبدال النيوكليوفيلي.

تتفاعل هاليدات الألكيل مع هيدروكسيدات الفلزات القلوية (عناصر المجموعة 1) عن طريق الإحلال، وتنتج كحول ألكيلي. على سبيل المثال يتفاعل كلوريد الإيثيل مع هيدروكسيد البوتاسيوم وينتج الكحول الإيثيلي:

$$RX + OH^- \longrightarrow R-OH + X^-$$

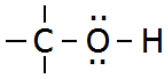
$$CH_3CH_2Cl + KOH \longrightarrow CH_3CH_2OH + KCl$$

(II) مجموعة بذره أكسجين في رابطة مع ذرتين

هذه المجموعة تشمل الكحولات والإيثرات

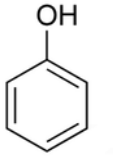
1- الكحولات

مجموعة المركبات العضوية المحتوية على مجموعة الهيدروكسيل:

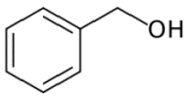


تصنيف الكحولات

يمكن تقسيم الكحولات إلى (أ) كحولات أليفاتية مثل الكحول الإيثيلي و (ب) كحولات عطرية مثل الكحول البنزيلي والفينول:



فينول



كحول بنزيلي

CH_3CH_2OH

كحول إيثيلي



شكل 19-9

الكحولات مواد قابلة للإشتعال

تُصنَّف الكحولات أيضاً حسب موقع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة كربون أولية أو ثانوية أو ثالثية.فتكون هناك كحولات أولية أو ثانوية أو ثالثية.
يمكن أيضاً تصنيف الكحولات حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل في الجزيئ إلى:

1 . كحولات أحادية الهيدروكسيل.

2. كحولات ثنائية الهيدروكسيل.

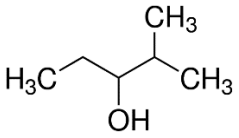
3. كحولات ثلاثية الهيدروكسيل.

4. كحولات عديدة الهيدروكسيل.

تتصف الكحولات بروابط الهيدروجين الناتجة عن وجود مجموعة هيدروكسيل (*C-OH*) مرتبطة بذرة كربون في الجزيء. رابطة الهيدروجين أقوى الروابط بين الجزيئية (الفصل 10)، و هي العامل الرئيس المؤثر في معظم خصائص الكحولات مثل نقاط الغليان المرتفعة والقابلية الكبيرة للذوبان في الماء.

تسمية الكحولات

يُشتق إسم الكحول من إسم الألكان المقابل بإضافة المقطع (ول) ويقرأ (ألكانول). فمن الميثان يشتق الميثانول ومن البروبان يشتق البروبانول و من الأمثلة 2-ميثيل -3-بنتانول:



استخدامات الكحولات

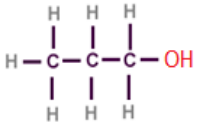
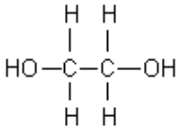
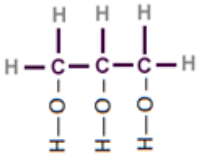
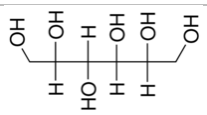
تُستخدم الكحولات تجارياً في مجال الصناعات الغذائية (الإيثانول)، وفي صناعة العطور ومستحضرات التجميل ومنتجات التنظيف والتعقيم (الإيثانول والأيزوبروبانول). تستخدم أيضاً كإضافات للجازولين (الإيثانول والبيوتانول) وفي مضادات التجمد (جلايكول الإيثيلين) وفي أنظمة التبريد (الميثانول). هذا بالإضافة لإستخدامات واسعة للكحولات كمذيبات في العديد من الصناعات الكيميائية و المجالات البحثية.

تحضير الكحولات

يُنتج الكحول الميثيلي (الميثانول) تجارياً من ' الغاز المُنتج' ، و هو عبارة عن خليط من أول أكسيد الكربون (*CO*) والهيدروجين (H_2).
يُحضَّر الكحول بدفع الغاز المنتج فوق عامل حفز عند درجات حرارة مرتفعة وضغط عالي:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{حرارة ، ضغط عالي}]{(Cu\,,ZnO,Al_2O_3)} CH_3OH$$

قائمة 19-3| تصنيف الكحولات حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل في الجزيء

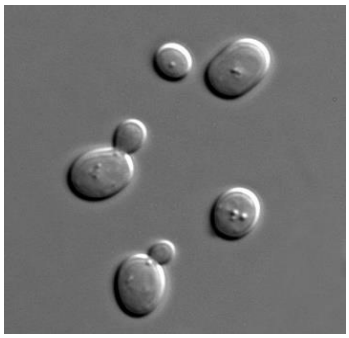
.1	كحول أحادي الهيدروكسيل	البروبانول	propanol	
.2	كحول ثنائي الهيدروكسيل	جليكول الإيثيلين	Ethylene glycol	
.3	كحول ثلاثي الهيدروكسيل	الجليسرول	Propane 1,2,3-triol (Glyerol)	
.4	كحول عديد الهيدروكسيل	السوربتول	Sorbitol	

تُحضَّر الكحولات صناعياً بإماهة الألكينات في وجود عامل حفز حمضي حيث تتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف. الكحول الإيثيلي) الإيثانول (يُحضّر بإماهة الإيثين في وجود عامل حفز حمضي:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$$

يُنتج الإيثانول بتخمير مختلف الحبوب في معزل عن الهواء، حيث تتحول النشويات و السكريات (بفعل إنزيمات الخميرة) إلى كحول وثاني أكسيد الكربون (الشكل 19-10).

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{خميرة}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$



شكل 19-10

صورة مجهرية لخلايا خميرة 'ساكارومايسيس' المسئولة عن تحويل السكريات إلى كحول إيثيلي وثاني أكسيد الكربون.



شكل 19-11 وحدة إنتاج الكحول الصناعي (الإيثانول) من المولاس (مصنع سكر كنانة)

تفاعلات الكحولات

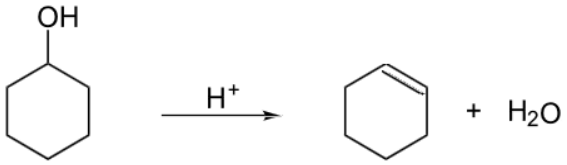
تسلك الكحولات سلوك الماء في تفاعلاتها مع القواعد والحموض. تتفاعل مع الحموض القوية وتكتسب بروتون لتنتج أيون الأكسونيوم ROH_2^+ (المقابل لأيون الهيدرونيوم HOH_2^+).

من ناحية أخرى تتفاعل الكحولات كحموض ضعيفة مع القواعد القوية مثل هيدريد الليثيوم (LiH) أو الفلزات النشطة ويتكون الألكوكسيد (RO-) مع تصاعد الهيدروجين:

$$2LiH + 2CH_3-CH_2-OH \longrightarrow 2CH_3-CH_2-O^-Li^+ + H_2$$

$$2Na + 2CH_3-CH_2-OH \longrightarrow 2CH_3-CH_2-O^-Na^+ + H_2$$

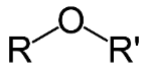
يمكن إزالة الماء (حذف H و OH) من الكحول في تفاعلات الحذف في وسط حمضي لينتج الألكين:



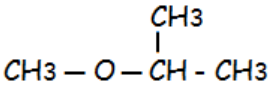
تفاعلات أخرى مهمة تتعلق بالكحولات تشمل الأكسدة والأسترة تأتي تفاصيلها لاحقاً في هذا الفصل.

2- الإيثرات

الإيثرات مركبات عضوية تحتوي على ذرة أكسجين مرتبطة بمجموعتين من الهيدروكربونات وصيغتها العامة:



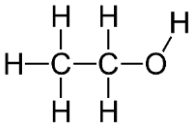
تسمى الإيثرات البسيطة بذكر المجموعتين المتصلتين بذرة الأكسجين وبعدها كلمة إيثر. هكذا يكون إسم المركب (I) ايثر ايثيل ميثيل والمركب (II) إيثر أيزوبروبيل ميثيل.

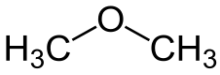


$CH_3CH_2O\ CH_3$

(II) (I)

أبسط إيثر هو إيثر ثنائي ميثيل وهو متزامر مع الإيثانول.





الإيثانول ايثر ثنائي ميثيل

تصنيف الإيثرات

يمكن تصنيف الإيثرات إلى 1. إيثرات أليفاتية 2. إيثرات عطرية 3. إيثرات مختلطة 4. إيثرات حلقية.

تحضير الإيثرات

(1) طريقة حمض الكبريتيك: تُحضَّر الإيثرات المتماثلة (ROR) بعمليات نزع الماء من الكحولات.

يُحضَّر إيثر ثنائي إيثيل صناعياً من الإيثانول حيث يلتئم جزيئان من الكحول في وجود حمض الكبريتيك مع فقد جزيئ ماء.

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2O\ CH_2CH_3 + H_2O$$

(2) طريقة وليمسون: تُحضَّر الإيثرات في تفاعل هاليدات الألكيل الأولية مع أيون ألكوكسيد (RO^-) مُشتق من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي، حيث يحل أيون الألكوكسيد محل أيون الهالوجين.
يمكن تحضير إيثر متماثل (ROR) مثل إيثر ثنائي ميثيل:

$$CH_3O^-Na^+ + CH_3Cl \longrightarrow CH_3OCH_3 + Na^+ + Cl^-$$

إيثر ثنائي ميثيل

أيضاً يمكن تحضير إيثر غير متماثل (ROR') مثل إيثر إيثيل-ميثيل ، بإختيار ألكوكسيد وهاليد ألكيل مناسبين.

$$CH_3O^-Na^+ + CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3 + Na^+ + Cl^-$$

إيثر إيثيل-ميثيل

الخواص الطبيعية للإيثرات

تنعكس طبيعة الإيثرات كمركبات غير قطبية على خواصها الطبيعية .فالإيثرات شحيحة الذوبان في الماء و يتدنى ذوبانها مع إرتفاع الكتلة المولية. أيضا نتيجة لفقدان الروابط الهيدروجينية تظهر هذه المركبات نقاط غليان منخفضة مقارنة بالكحولات المقابلة.

الخواص الكيميائية للإيثرات

الإيثرات خاملة كيميائاً بسبب قوة الروابط بين ذرات جزيئاتها مما يجعلها من أهم المذيبات العضوية المستخدمة في مجال الكيمياء التحضيرية.

تحترق الإيثرات في الهواء و تُكون ثاني أكسيد الكربون و ماء، وتتفاعل مع هاليدات الهيدروجين لتنتج هاليد ألكيل والكحول المقابل أو هاليد ألكيل وماء.

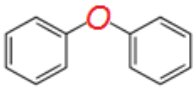
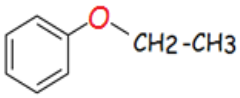
هكذا يتفاعل 1 مول من يوديد الهيدروجين مع 1 مول من إيثر ثنائي ميثيل وينتج اليودوميثان و الميثانول:

$$CH_3O - CH_3 + HI \rightarrow CH_3OH + CH_3I$$

ويتفاعل 1 مول من إيثر ثنائي ميثيل مع 2 مول من يوديد الهيدروجين وينتج اليودوميثان وماء:

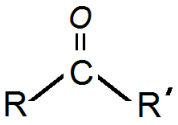
$$CH_3O - CH_3 + 2HI \rightarrow 2CH_3I + H_2O$$

قائمة 19-4| تصنيف الإيثرات

	التصنيف	مثال	الصيغة
.1	إيثر أليفاتي	إيثر ثنائي إيثيل	CH3-CH2—O—CH2-CH3
.2	إيثر أروماتي	إيثر ثنائي فينيل	
.3	إيثر أليفاتي- أروماتي (مختلط)	إيثر إيثيل فينيل	
.4	إيثر حلقي	فيوران	

(III) مجموعة بذره أكسجين في رابطه ثنائية واحدة مع ذرة كربون

تشمل المجموعة الألدهيدات و الكيتونات، والزمرة الوظيفية هنا هي مجموعة الكاربونيل:



- ترتبط مجموعة الكاربونيل في الألدهيدات بذرة هيدروجين واحدة على الأقل. وترتبط في الكيتونات بمجموعتي هايدروكربون.

تسمية الألدهيدات والكيتونات

يُشتق إسم الألدهيد طبقا لنظام الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC بإضافة اللاحقة (آل) إلى إسم سلسلة الهيدروكربون الرئيسة التي تحتوي على نفس العدد من ذرات الكربون، مع تحديد موضع ذرة الكربون في مجموعة الكاربونيل بالأرقام، حيث يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لمجموعة الكاربونيل.

في حالة تفرع السلسلة، تسمى الأفرع أولاً مع ذكر رقم ذرة الكربون بالنسبة لمجموعة الكاربونيل، ومع مراعاة ترتيب الأفرع حسب أبجدية الحروف (الإنجليزية). هكذا يقال ميثانال (CH_2O) وبروبانال (CH_3CH_2CHO).

تُتّبع نفس الخطوات السابقة في تسمية الكيتونات مع إضافة المقطع (ون) لإسم المركب الهيدروكربوني الذي يحتوي على نفس العدد من ذرات الكربون. على سبيل المثال المركب $CH_3CO\ CH_3$ يسمى بروبانون، و المركب $CH_3CH_2CO\ CH_3$ يسمى 2-بيوتانون، والمركب $CH_3CO\ C_6H_5$ يسمى 2-فينيل إيثانون.

يوجد العديد من أسماء الألدهيدات والكيتونات الشائعة الإستعمال. القائمة (5-19) تحوي عدداً من هذه الأسماء.

قائمة 5-19 | أسماء شائعة لبعض الألدهيدات والكيتونات

العائلة	الإسم الشائع	الإسم النظامي	الصيغة
ألدهيدات	الفورمالدهيد	الميثانال	CH_2O
	الأسيتالدهيد	الإيثانال	CH_3CHO
	بروبيونالدهيد	البروبانال	CH_3CH_2CHO
كيتونات	الأستون	البروبانون	$CH_3CO\ CH_3$
	إيثيل ميثيل الكيتون	البيوتانون	$CH_3CH_2CO\ CH_3$
	ثنائي إيثيل الكيتون	3-بنتانون	$CH_3CH_2CO\ CH_2CH_3$

الخواص الطبيعية للألدهيدات والكيتونات

الفورمالين محلول مائي يحتوي في حدود 40% فورمالدهيد ويستخدم في حفظ العينات و الأنسجة الحيوية و كمعقم ومبيد للفطريات.

توجد قوى قطبية ناتجة عن قطبية رابطة الكاربونيل بالإضافة لقوى التشتت بين جزيئات الألدهيدات و الكيتونات. نتيجة لذلك تتميز هذه المركبات بنقاط غليان أعلى من الهيدروكربونات المقابلة (حيث توجد فقط قوى التشتت).

من ناحية أخرى نقاط غليان الألدهيدات والكيتونات أدنى من الكحولات المقابلة، حيث توجد قوى إضافية في الكحولات تتمثل في روابط الهيدروجين (الفصل 10).

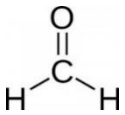
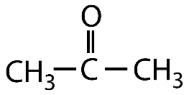
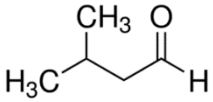
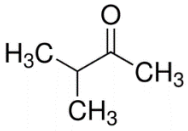
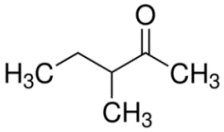
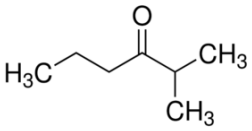
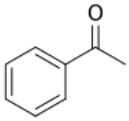
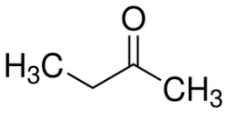
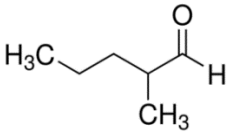
أبسط ألدهيد هو الميثانال (الفورمالدهيد)، وهو الألدهيد الوحيد الموجود في الحالة الغازية في الظروف الطبيعية (نقطة غليان -21°C). يليه الإيثانال بنقطة غليان عند 21°C.

باقي الالدهيدات سائلة في الظروف العادية وترتفع نقاط غليانها مع الزيادة في الكتل المولية.

أبسط كيتون هو البروبانون (الأستون) وهو سائل يغلي عند 56°C. أفراد العائلة التي تليه مركبات سائلة ترتفع نقاط غليانها مع زيادة الكتل المولية لتصبح الكيتونات العليا مواد صلبة.

تذوب الألدهيدات والكيتونات الدنيا مثل الميثانال و الإيثانال والبروبانون في الماء بجميع النسب. السبب يعزى لوجود روابط الهيدروجين مع جزيئات الماء حيث تميل أحد ذرات هيدروجين الماء بشحنتها الموجبة الضئيلة لجذب زوج الإلكترونات على درة الأكسجين في الألدهيد أو الكيتون وتتكون رابطة هيدروجين بين المركب والماء (ليس بين جزيئات المركب).

قائمة 19-6 | أسماء نظامية لبعض الألدهيدات والكيتونات

		
ميثانال	بروبانون	3-ميثيل-بيوتانال
		
3-ميثيل-2- بيوتانون	3-ميثيل-2- بنتانون	2-ميثيل-3- هكسانون
		
1-فينيل-إيثانون (أسيتوفينون)	2- بيوتانون	2- ميثيل بنتانال

الخواص الكيميائية للألدهيدات والكيتونات

تفاعلات الإضافة

ذرة الكربون تميل لسحب زوج الإلكترونات في رابطة الكاربونيل. ذلك نتيجة للفرق الكبير في الكهرسلبية بين ذرة الكربون وذرة الأكسجين. الرابطة تصبح قطبية وتبقى ذرة الكربون التي تحمل شحنة موجبة جزئية عُرضة للهجوم بواسطة الكواشف الباحثة عن نواة (الكواشف النيوكليوفيلية)، وتكون النتيجة تفاعل إضافة على مجموعة الكاربونيل.

يســـتخدم الأســـتون عـادة كمـذيـب لكن بعض الدراسات تشير إلـــى أنـــه مـــادة مسرطنة.

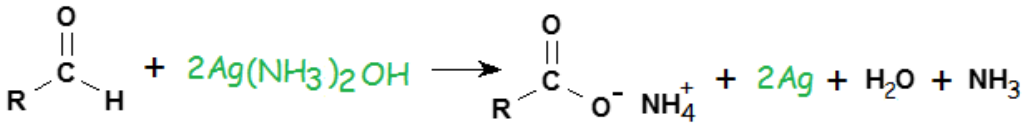
تفاعلات الأكسدة

وجود ذرة الهيدروجين في مجموعة الكاربونيل في الألدهيدات يجعلها عوامل مختزِلة قوية (سهلة الأكسدة). في الكيتونات لا توجد ذرة هيدروجين في المجموعة فهي مقاومة للأكسدة ولا تتأثر إلا بالعوامل المؤكسِدة القوية ذات القدرة على كسر روابط الكربون.

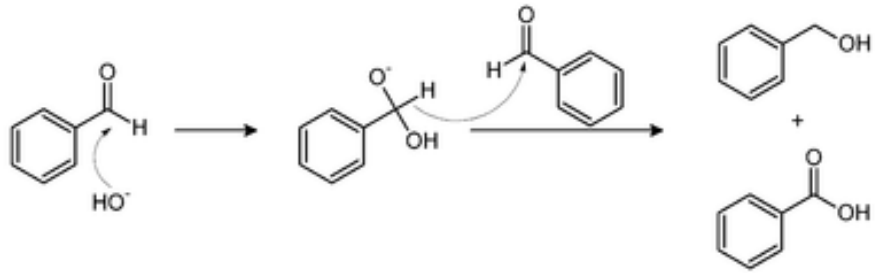
تتفاعل الألدهيدات مع مختلف كواشف الأكسدة وتنتج حموض كاربوكسيلية.

يعرف تفاعل الألدهيدات مع كاشف تولن (محلول الأمونيا مع أكسيد الفضة Ag_2O) 'بإختبار المرآة الفضية' ويستخدم للكشف عن مجموعة الألدهيد دون مجموعة الكيتون.

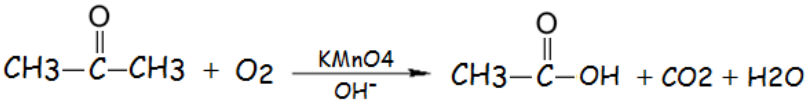
يُختَزَل أيون الفضة (Ag^+) في محلول كاشف تولن ويتكون الفلز (Ag) الذي يترسب على جدار الأنبوب الزجاجي مكوناً مرآة.



تتأكسد الألدهيدات العطرية بعوامل الأكسدة العادية وتنتج حموض كاربوكسيلية عطرية مقابلة. البنزالدهيد مثلاً يتأكسد في وجود بيرمنغنات البوتاسيوم وينتج حمض البنزويك كناتج رئيس:



لا تتأكسد الكيتونات إلا تحت ظروف خاصة تُستخدم فيها عوامل مُؤكسِدة قوية مثل بيرمنغنات البوتاسيوم القلوي أو حمض الكروميك (حمض كبريتيك مركز + ثنائي كرومات) أو حمض النيتريك المركز. بروبانون يتأكسد في هذه الظروف وينتج حمض الإيثانويك و ثاني أكسيد الكربون وماء.



تحضير الألدهيدات و الكيتونات

تشمل أهم الطرق لتحضير الألدهيدات و الكيتونات أكسدة الكحولات و إزالة هيدروجين الكحولات المحفزة.

(1) أكسدة الكحولات:

يمكن أكسدة الكحولات بالأكسجين عند درجات حرارة مرتفعة في وجود عامل حفز.

تُحضَّر الألدهيدات بالأكسدة الجزئية للكحولات الأولية باستخدام عوامل مُؤكسِدة ضعيفة مثل ثنائي كرومات البوتاسيوم. الإيثانال مثلاً يُحضَّر بالأكسدة المباشرة للإيثانول.

يمكن أن يقود هذا التفاعل إلى مُنتَج مُؤكسَد بالكامل (حمض كاربوكسيلي). هكذا - بالإضافة لتجنب استخدام عامل مؤكسِد قوي – يجب إتخاذ إحتياطات أخرى لوقف عملية الأكسدة عند مرحلة الألدهيد. من هذه الإحتياطات استخدام كمية فائضة من الكحول أو التخلص من الألدهيد حال تكوينه عن طريق التقطير:

$$RCH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_4} RCOH$$

كحول أولي — ألدهيد

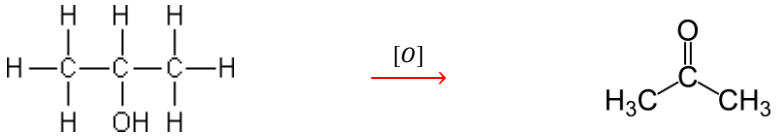
$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH=O$$

كحول بروبيلي — بروبيون ألدهيد

تُحضَّر الكيتونات بأكسدة الكحولات الثانوية بأي عامل مُؤكسِد حيث لا يوجد إحتمال مُنتَج إضافي.

$$R_2CHOH \xrightarrow{K_2Cr_2O_4} R_2C=O$$

كحول ثانوي — كيتون



بروبان-2-أول — بروبانون

(2) إزالة الهيدروجين المحفزة من الكحولات

تُنتج الألدهيدات تجارياً بنزع الهيدروجين من الكحول. ينتج الألدهيد المقابل بدفع بخار كحول أولي فوق عامل حفز فلزي عند درجات حرارة تصل إلى 300 درجة سلزيوس.

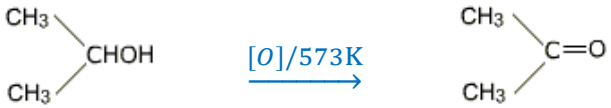
الميثانول يتأكسد فوق النحاس الساخن ويتكون ميثانال بنزع 2 ذرة هيدروجين:

$$CH_3OH \xrightarrow{Cu/\ 300^{\circ}C} H.CHO + H_2$$

يوجد طيف من عوامل الحفز المستخدمة في العمليات الصناعية لإزالة الهيدروجين. بالإضافة لفلز النحاس تشمل مكونات هذه العوامل فلزات مثل فلز النيكل مع أكاسيد عناصر المجموعة 2 ، أو أكاسيد فلزات مثل الفضة و الفاناديوم و المولبدينيوم وغيرها.

تُعتبر عمليات نزع الهيدروجين من أفضل الطرق لتحضير الألدهيدات حيث لا توجد إحتمالات إستمرار تأكسد الألدهيد إلى الحمض.

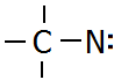
تُحضَّر الكيتونات من الكحولات الثانوية بنفس الطريقة. بروبانون مثلاً ، يُحضَّر بأكسدة بروبان – 2 – أول.



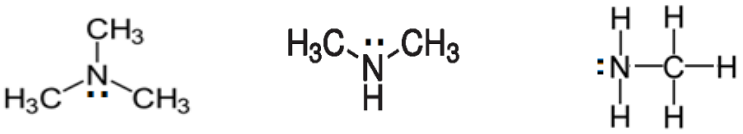
بروبان-2-أول　　بروبانون

(IV) مجموعة بذرة نيترو جين: الأمينات

الأمينات مركبات مشتقة من الأمونيا حيث تُستبدل مجموعات R بذرات هيدروجين في الأمونيا. يحتوي الأمين على ذره نيتروجين مرتبطة برابطة أحادية بمجموعة هيدروكربون و رابطتين أخريين (أحاديتين) مع هيدروجين أو مجموعات هيدروكربونية. الزمرة الوظيفية للأمينات هي:



تسمى الأمينات عادة بإلحاق كلمة أمين في نهاية المركب، فيسمى ميثيل أمين أو بروبيل أمين وهكذا. المركبات العضوية بأكثر من مجموعة أمين تلحق بكلمة ثنائي وثلاثي فيسمى ثنائي ميثيل أمين أو ثلاثي ميثيل أمين.

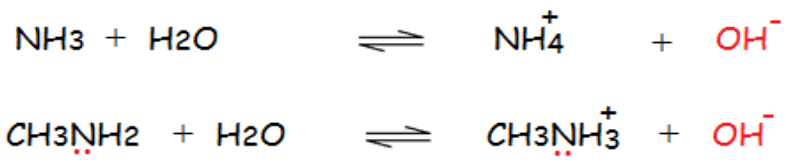


ثلاثي ميثيل أمين　　ثنائي ميثيل أمين　　ميثيل أمين

أمين ثالثي　　أمين ثانوي　　أمين أولي

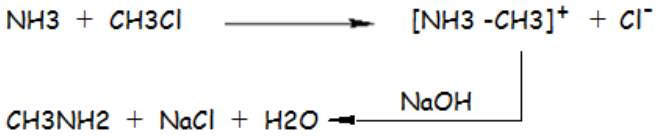
شكل 19-12 الأمينات مركبات مشتقة من الأمونيا

ترتبط ذرة النيتروجين في الأمينات (كما هو الحال في الأمونيا) بزوج حر من الإلكترونات يعمل على منح المحاليل الصفة القاعدية، ويكون للأمينات خاصية التفاعل كقواعد ضعيفة:



تحضير الأمينات

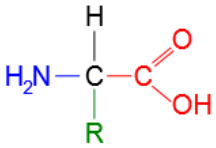
تُحضَّر الأمينات البسيطة بتفاعل الأمونيا مع هاليدات الألكيل:



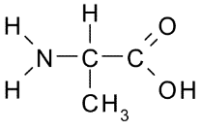
يتفاعل كاتيون ميثيل الأمونيوم ($[NH_3\text{-}CH_3]^+$) المتكون مع قاعدة قوية وينتج الأمين.

تحتوي الحموض الأمينية على مجموعة أمين مع مجموعة كاربوكسيل. أهم الحموض الأمينية في النظم البيلوجية ما يُطلق عليها 'حموض أمينية ألفا' وفيها تكون زمرة الأمين متصلة بذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكاربوكسيل.

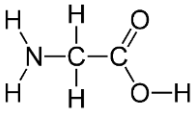
الصيغة العامة للحموض الكاربوكسيلية:



ومن أمثلتها حموض ألانين وجلايسين:



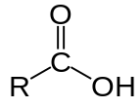
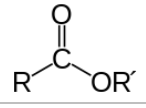
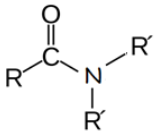
ألانين



جلايسين

(V) مجموعة بذرة أكسجين في مجموعة كاربوكسيل

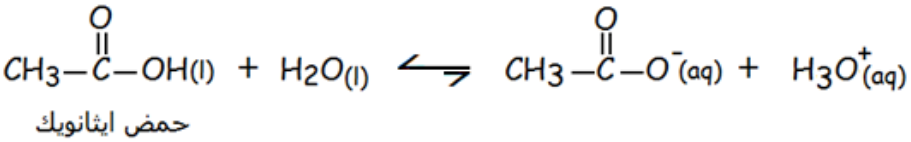
المجموعة تشمل (1) الحموض الكاربوكسيلية، (2) الاسترات و (3) الأميدات.

	المجموعة	الصيغة العامة
(1)	حموض كاربوكسيلية	
(2)	استرات	
(3)	أميدات	

1. الحموض الكاربوكسيلية

تحتوي الحموض الكاربوكسيلية على مجموعة الكاربوكسيل (-COOH)، والصيغة العامة لحمض كاربوكسيلي هي R-COOH حيث تمثل R المجموعة العضوية المرتبطة بالزمرة الوظيفية. حمض الإيثانويك (حمض الخل) مثال للحموض الكاربوكسيلية.

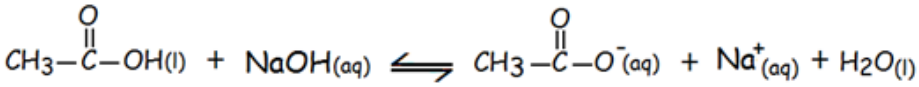
تكوّن محاليل الحموض الكاربوكسيلية حموضاً ضعيفة في الماء لا تتعدى نسبة تفكك الحمض فيها 1% :



حمض ايثانويك

يُستخدم حمض الإيثانويك تجارياً كمادة حافظة طبيعية وكمحمض للأطعمة والمشروبات.

من ناحية أخرى، تتفاعل الحموض الكاربوكسيلية في المحاليل القاعدية القوية ويكتمل التفاعل لينتج ملح وماء :





شكل 19-13

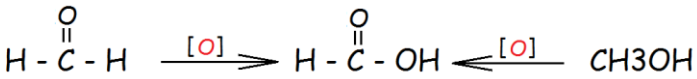
تحتوي الحمضيات مثل البرتقال والليمون على نسب عالية من حمض الستريك ($CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$)

تصنيف الحموض الكاربوكسيلية

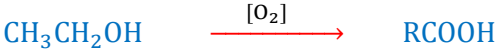
تُصنَّف الحموض الكاربوكسيلية حسب عدد مجموعات الكاربوكسيل في جزيئ الحمض، فتوجد حموض أحادية الكاربوكسيل وأخرى ثنائية أو ثلاثية الكاربوكسيل. أيضاً تُصنَّف هذه الحموض حسب نوع المجموعة المرتبطة بزمرة الكاربوكسيل، فتنقسم إلى حموض كاربوكسيلية أليفاتية وحموض كاربوكسيلية عطرية (قائمة 19-7).

تحضير الحموض الكاربوكسيلية

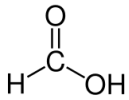
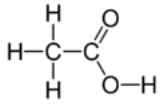
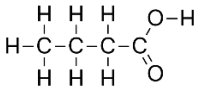
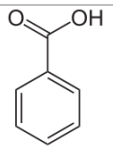
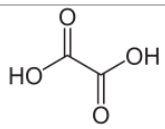
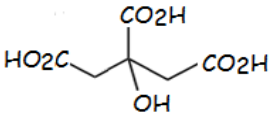
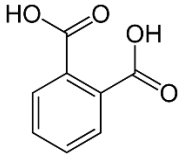
تُحضَّر الحموض الكاربوكسيلية بأكسدة الكحولات أو الألدهيدات. حمض الميثانويك (حمض النمليك) كان يُحضَّر أصلاً بتكثيف النمل الأحمر، والآن يُنتج تجارياً بأكسدة الكحول الميثيلي أو الميثانال.



يتكون حمض الإيثانويك بأكسدة الإيثانول، كما يحدث في عملية التخلل حيث يتأكسد الكحول بفعل أكسجين الهواء.



قائمة 19-7 | أمثلة لحموض كاربوكسيلية

الحمض		الصيغة
ميثانويك (فورميك)	Methanoic acid	
إيثانويك	Ethanoic acid	
بيوتريك	Butyric aid	
بنزويك	Benzoic acid	
أكساليك	Oxalic acid	
ستريك (حمض الليمون)	Citric acid	
فساليك	Phthalic acid	

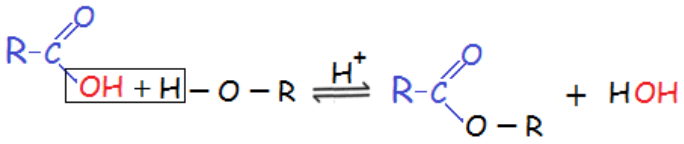
2. الاسترات

الاسترات مركبات مشتقة من الحموض الكاربوكسيلية حيث تستبدل مجموعة هيدروكربون بذرة هيدروجين في مجموعة الكاربوكسيل. مجموعة الاستر توجد عادة في'اللبيدات' وهي عبارة عن مجموعة عريضة من المركبات الدهنية الحيوية ومن أهمها الجلسريدات الثلاثية (استرات مكونة من 3 حموض دهنية مرتبطة مع جليسرول) التي تشكل مخزون الطاقة في الجسم. ومنها الدهون الفسفورية وهي المكوّن الرئيس لطبقة اللِبد في أغشية خلايا جميع الكائنات الحية.

تتميز الاسترات برائحة لطيفة وجذابة وتستخدم بكثرة في مكونات العطور والنكهات الصناعية.

تحضير الاسترات

تُنتج الاسترات في عمليات ' الأسترة' حيث تتفاعل الكحولات مع الحموض الكاربوكسيلية في وجود عامل مجفف. في هذا التفاعل ينفصل جزيئ H_2O (OH من الحمض و H من الكحول) بينما تلتئم الجزيئات لتكون الاستر:

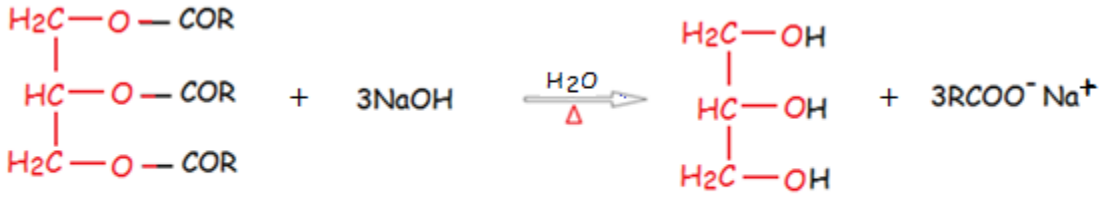




شكل 19-14
شمع النحل عبارة عن سلاسل طويلة من لبيدات مكونة من استرات حموض أمينية وكحولات.

تفاعل الأسترة تفاعل إنعكاسي. والتفاعل العكسي تفاعل تميؤ (تحليل بالماء). روابط الاستر في الدهون النباتية أو الحيوانية تتحلل في الماء بفعل القواعد القوية حيث يتجه التفاعل إلى اليمين ويتعادل الحمض الكاربوكسيلي لحظة تكوينه. هذه العملية تُعرَف بالتصبن وتُمثل الأساس في صناعة الصابون من الدهون (الشكل 19-15).

- الدهون الحيوانية عبارة عن استرات حموض دهنية من الجلسرول.
- الحموض الدهنية، مثل حمض الستريك ($CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$) عبارة عن حموض كاربوكسيلية في سلسلة طويلة من الهيدروكربون.



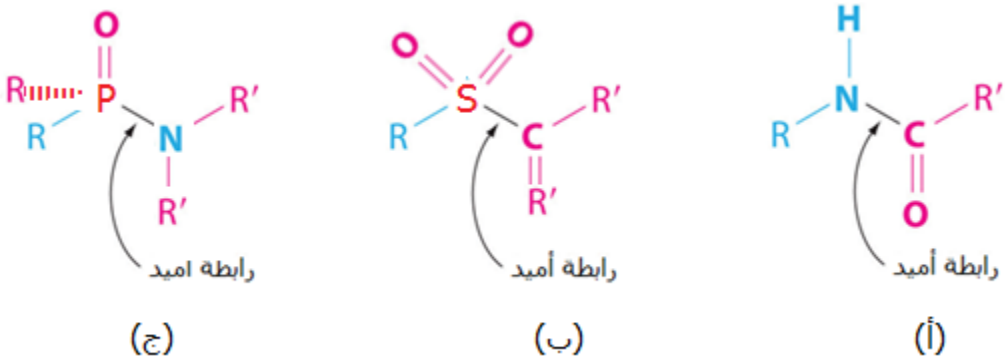
شكل 19-15
تفاعل التصبن

2. الأميدات

تنشأ الأميدات أيضاً من الحموض الكاربوكسيلية حيث توجد مجموعه أمين (NH_2) في موقع مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الحمض الكاربوكسيلي. يتفاعل الأمين (أو الأمونيا) مع حمض كاربوكسيلي فترتبط مجموعة OH من الحمض الكاربوكسيلي بذرة H من الأمين وتُنتزَع كجزيئ ماء (H_2O) وتتكون رابطة أميد.



تُعرف ثلاثة أنماط من الأميدات تتعلق بأميد عضوي أو سلفونواميد أو فوسفوراميد (الشكل 19-16).

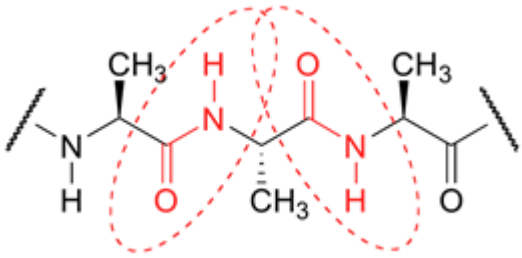


شكل 19-16 تصنيف الأميدات

(أ) أميد عضوي (ب) سلفونواميد (ج) فوسفوراميد

الأميدات البسيطة تُحضَّر بتفاعل الحموض أو هاليدات الحموض مع الأمونيا (أو الأمينات) أو بتفاعل الماء مع النيتريل.

في النظم البيولوجية ترتبط أعداد كبيرة من جزيئات الحموض الأمينية عن طريق ما يعرف 'بالروابط الببتيدية' وتتكون تشكيلات معقدة ذات كتل مولية كبيرة تعرف بإسم 'بولي ببتيدات' و هي الأساس في مكون بروتين الكائنات الحية.



شكل 19-17

روابط ببتيد في البولي ببتيد

مختصر الفصل

- تتميز ذرة الكربون بخصائص فريدة تجعل من كيمياء عنصر الكربون الأكثر شيوعاً والأكثر تشعباً. أهم خصائص العنصر هي القدرة على تكوين روابط تساهمية وروابط مزدوجة قادرة على الإرتباط مع بعضها ومع ذرات عناصر أخرى و تكوين سلاسل طويلة ومتفرعة.
- تتكون الهيدروكربونات من عنصري الكربون والهيدروجين فقط وتنقسم - بصورة عامة- إلى:

  (أ) هيدروكربونات مشبعة (ألكانات)

  (ب) هيدروكربونات غير مشبعة (ألكينات وألكاينات)

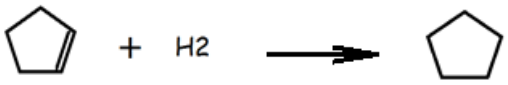
  (ج) هيدروكربونات عطرية .
- الهيدروكربونات المشبعة و غير المشبعة يُطلق عليها مركبات أليفاتية.
- تحتوي جزيئات الهيدروكربونات العطرية على حلقة بنزين (C_6H_6) أو أحد مشتقاته،
- تُصنف المواد كمركبات عطرية إذا كانت تحتوي على جزيئ بنزين واحد أو أكثر وإذا كانت مركبات مستوية ومسطحة مقاومة لتفاعلات الإضافة وكان عدد إلكترونات باي (π) في الحلقة يساوي $4n+2$ حيث n رقم موجب أو صفر (قاعدة هوكل).
- تتألف الزمر الوظيفية من ذرة أو مجموعة و تتحكم في خصائص الجزيئات الطبيعية والكيميائية، وعلى أساسها تصنف المركبات العضوية في مجموعات تشمل الكحولات و الإيثرات و الألدهيدات والكيتونات و الأمينات والمركبات الكاربوكسيلية.
- التماكب أو التزامر من خصائص الألكانات المُكونَة من أربع ذرات كربون أو أكثر، ويعني وجود مركبات بنفس الصيغة البسيطة لكن بصيغ تركيبية وخصائص كيميائية مختلفة.

تمارين الفصل

1-19 ارسم الأيزوميرات الأربعة من الكحولات التي تمثلها الصيغة $C_4H_{10}O$.

2-19 في كل من الحالات التالية وضح هل يحدث تفاعل إضافة ، حذف أم إستبدال.

(أ) $CH3 - CH2 - CH2\ Br \longrightarrow CH3 - CH = CH2 + HBr$

(ب)  + $H2$ ⟶

(ج) $CH3\overset{O}{\overset{\|}{C}} - Br + CH3CH2OH \longrightarrow CH3\overset{O}{\overset{\|}{C}} - O\ CH2CH3 + HBr$

3-19 إزالة الهيدروجين المحفزة من كحول أولي تقود إلى:

(أ) كيتون (ب) الدهايد (ج) كحول ثالثي (د) إستر

4-19 مركب عضوي يحتوي على أكسجين إذا تأكسد يكون الناتج العضوي الوحيد حمض كاربوكسيلي له كتلة مولية بزيادة 14 وحدة. هذا المركب يكون:

(أ) كيتون (ب) الدهايد (ج) كحول ثانوي (د) إستر

5-19 مركب عضوي يحتوي على كربون وأكسجين وهيدروجين عند تسخينه مع حمض الكبريتيك المركز يتكون غاز شفاف يخفي لون ماء البروم ولون محلول بيرمنغنات البوتاسيوم القاعدي. هذا المركب يكون :

(أ) $C_2H_5COOCH_3$ (ب) C_2H_5OH (ج) C_2H_5Cl (د) C_2H_6

6-19 الإيثر يتطاير أسرع من كحول بنفس الكتلة المولية بسبب:

أ- الخاصية القطبية في الإيثر.

ب- خاصية الرنين في الكحول.

ج- وجود روابط الهيدروجين في الإيثر.

د- وجود روابط الهيدروجين في الكحول.

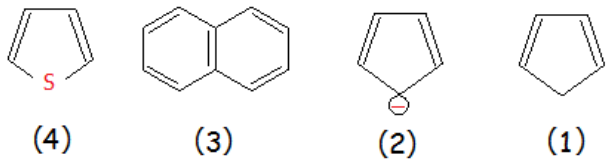
7-19 الألكين الذي ينتج كحول بيوتيلي بتفاعل الهيدرة بالحموض هو:

أ- $(CH_3)_2C = CH_2$ ب- $CH_3 - CH = CH - CH_3$

ج- $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$ د- $CH_3 - CH = CH_2$

8-19 الأمينات تُعتبر:

أ- حموض لويس ب- قواعد لويس ج- حموض عضوية د- مركبات متعادلة



9-19 الصيغ أعلاه لمركبات عطرية عدا الصيغة:

أ- (1) ب- (2) ج- (3) د- (4)

10-19 المتشكلات البنائية:

(أ) مركبات بأنواع مختلفة من الذرات

(ب) مركبات بنفس نوع الذرات لكن بأعداد مختلفة.

(ج) مركبات بنفس عدد ونوع الذرات لكن بترتيب مختلف.

(د) مركبات متشابهة في عدد ونوع الذرات و الترتيب.

11-19 المتشكلات البنائية في أزواج المركبات التالية هي:

(أ) $CH_3CH_2OCH_3$ و CH_3CH_2CHO (ب) CH_3CH_2CHO و $CH_3CH_2CH_2OH$

(ج) $CH_3COCH_2CH_3$ و $CH_3CH_2COCH_3$ (د) $CH_3CH_2CH_2CHO$ و $CH_3COCH_2CH_3$

12-19 رتب المركبات التالية حسب القطبية من أعلى إلى أدنى.

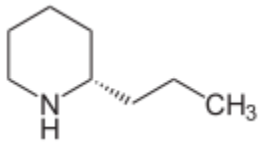
(أ) CH_3CH_2F (ب) CH_3CH_2I

(ج) CH_3CH_2Br (ج) CH_3CH_2Cl

13-19 الحالة التي تنطبق على المركب $C_{10}H_{14}O_2$ هي:

أ- أن يحتوي على 2 رابطة ثنائية و2 حلقة ب- أن يأخذ 3 روابط ثنائية بدون حلقات

ج- أن يكون برابطة ثلاثية واحدة و3 حلقات د- أن يكون بثلاثة حلقات وبدون روابط مزدوجة



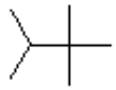
14-19 المجموعة التي ينتمي اليها مركب الكونيين هي:

أ- أمين ب-إيمين ج- أميد د- نيتريل

15-19 في المركبات التالية، المركب الذي لا يوجد له متزامر هو:

أ- $CH3CH2CH2Cl$ ب- $CH2=CHCl$

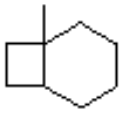
ج- $ClCH2CH2Cl$ د- $CH3CHO$



17-19 في المركب العضوي أعلاه كم يكون:

(أ) عدد ذرات الكربون الأولية (1º) (ب) عدد ذرات الكربون الثانوية (2º)

(ج) عدد ذرات الكربون الثالثية (3º) (د) عدد ذرات الكربون الرباعية (4º)



18-19 في المركب العضوي أعلاه كم يكون:

(أ) عدد ذرات الكربون الأولية (1º) (ب) عدد ذرات الكربون الثانوية (2º)

(ج) عدد ذرات الكربون الثالثية (3º) (د) عدد ذرات الكربون الرباعية (4º)

19-19 اكتب الأسماء النظامية للمركبين التاليين.

(أ) $CHI\ CH_2CH_2Br$

(ب) $CH_3CHICHBrCH_2Cl$

20-19 اكتب الأسماء النظامية للمركبين التاليين.

(أ) $CH_3\text{-}CHCl\text{-}\ CH_3\ CH\ (Br)\ _2CH_3$

(ب) $CH_3\text{-}CHCl\text{-}\ CH_3\ CH\ (Br)_2CH_3$

الفصل 20 الكيمياء النووية

20-1 النشاط الإشعاعي

20-2 الاستقرار النووي

20-3 وحدات النشاط الإشعاعي

20-4 تأثيرات الإشعاع النووي

20-5 الكشف عن الإشعاع النووي

20-6 حركية الإنحلال النووي

20-7 التفاعلات النووية: التحولات النووية الإصطناعية

20-8 الطاقة النووية و استخدام النظائر المشعة



تتعلق التفاعلات الكيميائية التي درستها في الفصول السابقة بالتغيرات التي تحدث من إكتساب وفقد لمجموعات الإلكترونات في المدارات الخارجية للذرات وإعادة إنتشار ها حول النواة (الساكنة).
تُعنى مادة الكيمياء النووية بدراسة التفاعلات التي تحدث داخل النواة ولا تتأثر بأوضاع الإلكترونات ولا بطبيعة الحالة الكيميائية للمادة.
ستتعرف في هذا الفصل على طبيعة التفاعلات النووية و على مصادر الإشعاعات النووية المختلفة، كما ستدرس الخصائص العامة لهذه الإشعاعات ومخاطر التعرض لها، وكيف تمكن العلماء من الإستفادة منها في شتى المجالات الصناعية والطبية والحربية وغيرها. فالنظائر المشعة مثلاً تستخدم في التشخيص الطبي و العلاج و في تقدير أعمار الصخور و دراسة ميكانيكية التفاعلات الكيميائية و متابعة مسار الذرات في النظم البيولوجية.
يمثل إنتاج الطاقة الكهربائية في المفاعلات النووية أحد أهم الإنجازات العلمية في العصر الحديث. لكن في المقابل هناك التطور الهائل في مجال الأسلحة النووية الفتاكة لتضاف إلى آليات الدمار الشامل في الصراعات الدولية.

1-20 النشاط الإشعاعي

تعرفت في الفصل الثاني على مكونات الذرة، وأن النواة الموجودة في مركز الذرة تحتوي على بروتونات ونيوترونات (نيوكلونات) وأن قطر النواة يمثل 1/100,000 إلى 1/10,000 من قطر الذرة، لكن أكثر من 99.9% من كتلتهافي نواة الذرة، مما يشير لكثافة تتجاوز حدود المعقول حيث تبلغ حدود 10^{14} جم\سم^3. أيضاً درست أن كل العناصر تقريباً تتواجد في الطبيعة في هيئة نظائر (ذرات بنفس العدد من البروتونات وأعداد مختلفة من النيوترونات). (طالع تصنيف فيزياء الجسيمات للمادة- ملحق أ)

النيوكلونات إسم مشترك للبروتونات والنيوترونات.

قائمة 1-20 | مقارنة بين التفاعلات الكيميائية والتفاعلات النووية

التفاعلات الكيميائية	التفاعلات النووية
1. تتحول المادة إلى مادة أخرى وتحتفظ الذرات بخصائصها.	1. تتحول ذرات المادة إلى ذرات مادة أخرى.
2. تشارك الإلكترونات في عمل الروابط بين الذرات.	2. تشارك مكونات النواة من بروتونات ونيوترونات في التغيير.
3. تصاحب التغيرات كميات ضئيلة نسبياً من الحرارة ولا تتأثر كتل المتفاعلات.	3. تصاحب التغيرات كميات كبيرة نسبياً من الحرارة وقد تتغير كتل المواد بصورة ملموسة.
4. تتأثر سرعة التفاعلات بدرجة الحرارة، الضغط، التركيز وبطبيعة المركب.	4. تتأثر سرعة التفاعلات بعدد النوى لكنها لا تتأثر بدرجة الحرارة، ولا بالتركيز أو الطبيعة الكيميائية للمركب.

الترميز النووي $^{A}_{Z}X$

تخصيص الحرفين A و Z مع رمز عنصر كيميائي بالترتيب الموضح أعلاه يكفي لتعيين جميع نظائر العناصر الكيميائية، وفيه يكتب العدد الكتلي (A) أعلى يسار رمز العنصر والعدد الذري (Z) أسفل اليسار. على سبيل المثال الصيغة ($^{14}_{7}N$) تمثل نظير النيتروجين المستقر ذي أعلى نسبة وجود في الطبيعة. يمكن أيضاً كتابة النظير في هيئة (نيتروجين- 14).

يُستخدم تعبير ' النُويدة' في مجال الكيمياء النووية ويقصد به نواة ذرة بعدد معين من النيوكلونات ويرمز للنويدة بنفس رمز النظائر ($^{A}_{Z}X$).

الترميز النووي يشمل حالات أخرى تتباين وتتوافق فيها أعداد البروتونات والنيوترونات:

- متعادلات النيوترون وهي نظائر عناصر مختلفة لها نفس عدد النيوترونات، ومن أمثلتها:

$$^{39}_{19}K\ ,\quad ^{38}_{18}Ar\quad ^{37}_{17}Cl,\quad ^{36}_{16}S\ ,$$

- متساويات الكتل وهي نظائر لعناصر مختلفة لها نفس العدد الكتلي. أيضاً يطلق عليها متكاملات ومن أمثلتها:

النظيران $^{40}_{19}K$ و $^{40}_{20}Ca$

و النظيران $^{14}_{7}N$ و $^{14}_{6}C$

- أيسوميرات نووية وهي نظائر متطابقة في جميع الخصائص (نفس عدد النيوترونات والبروتونات) لكنها تختلف في محتوى الطاقة الكلية داخل النواة. في رمز الأيسومر النووي يضاف الحرف m بجانب العدد الكتلي ويرمز لنواة غير مستقرة. من الأمثلة نظائر كوبولت و نيكل:

$$^{56}_{28}\mathrm{Ni}\ ,\ ^{56m}_{28}\mathrm{Ni}\quad \text{و}\quad ^{60}_{27}\mathrm{Co}\ ,\ ^{60m}_{27}\mathrm{Co}$$

الترميز النووي يستخدم أيضا في رموز الجسيمات دون- الذرية التي تُكتب بنفس النمط:

$$^{4}_{2}\mathrm{He},\quad ^{1}_{0}\mathrm{n},\quad ^{1}_{1}\mathrm{P},\quad ^{0}_{-1}\mathrm{e},\quad ^{0}_{+1}\mathrm{e}$$

الإشعاع النووي

يوجد عدد كبير من النويدات غير المستقرة التي تضمحل تلقائياً عن طريق الإشعاع النووي بمعدلات سرعة مميزة وفترات زمنية يمكن أن تتراوح من جزء من الثانية إلى عدة بلايين من السنين.

أول من إكتشف النشاط الإشعاعي هو العالم الفرنسي بيكريل عام 1896، بعد أن لاحظ تأثير خام اليورانيوم (بتشبلند) في إظهار الفلم الفوتغرافي.

توجد ثلاثة أنماط من الإنحلال النووي الطبيعي تنبعث فيها ثلاثة أنواع من الأشعة هي أشعة ألفا و أشعة بيتا و أشعة جاما. ذلك بالإضافة لنمطين آخرين من الإضمحلال النووي يرافقهما إشعاع بوزترون وأسر الكترون .

إشعاع ألفا

تسمى الواحدة جسيم ألفا وهي عبارة عن نواة ذرة هيليوم-4 ورمزها ^4_2He أو α . سرعة أشعة ألفا لا تتجاوز 10\1 من سرعة الضوء، ومداها في الهواء لا يتجاوز بضع سنتمترات، لكنها تتميز بقدرة كبيرة على تأين الوسط الذى تسير فيه نتيجة القدرة على إحداث تصادمات غير مرنة مع الإلكترونات في جزيئات المادة.

ينتهي إشعاع ألفا برقم كتلي (A) أدنى بأربع وحدات، ورقم ذري (Z) أدنى بوحدتين، وهو الإشعاع النووي الوحيد الذي يقود لنقص في العدد الكتلي للنويدة، كما أنه يمثل الإشعاع الأكثر أهمية في الإضمحلال النووي للعناصر الثقيلة مثل إضمحلال يورانيوم-238 المُمَثل بالمعادلة التالية:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

تسمى المعادلة 'معادلة نووية' ويلاحظ فيها وزن الشحن الموجبة والكتل الذرية في جانبي المعادلة.

إشعاع بيتا

إشعاع بيتا رمزه $^0_{-1}\mathrm{e}$ أو β وهو عبارة عن الكترون منبعث من نواة عنصر بسرعة تقارب سرعة الضوء.

يتحول نيوترون في النواة بإشعاع بيتا إلى بروتون فتحدث زيادة في العدد الذري (Z) بوحدة واحدة دون تغيير في العدد الكتلي (A).

$$^1_0\mathrm{n} \longrightarrow {}^1_1\mathrm{H} + {}^0_{-1}\mathrm{e}$$

من أمثلة إنحلال بيتا، إضمحلال راديوم-228 إلى أكتينيوم-228 ، وتحول كربون-14 إلى نيتروجين-14:

$$^{228}_{88}\mathrm{Ra} \longrightarrow {}^{228}_{89}\mathrm{Ac} + {}^0_{-1}\mathrm{e}$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^0_{-1}\mathrm{e}$$

إشعاع جاما (γ)

إشعاع جاما عبارة عن إشعاع كهرمغناطيسي من أصل نووي. يرمز له بالحرف γ ، وهو إشعاع ذو طاقة عالية ينطلق بسرعة الضوء (3×10^{10} سم\ث).

إشعاع γ لا يُحدِث تغييراً في الرقم الذري أو الرقم الكتلي للعنصر ويظهر عادة مرافقاً لإنحلال ألفا أو بيتا ويمثل أهم السبل لخفض الطاقة في نواة عنصر، كما يحدث لنظير بطاقة عالية مثل نظير مثار من كوبولت-60 :

$$^{60m}_{27}\mathrm{Co} \longrightarrow {}^{60}_{27}\mathrm{Co} + \gamma$$

الحرف m يرمز لحالة الإثارة. هكذا فإن نواة بطاقة عالية تطلق أشعاع γ ويكون الناتج نفس النظير بطاقة أدنى.

يرتبط إشعاع γ بتحولات في مجالات الطاقة داخل النواة، حيث يُعتقد أن للنيوكلونات في النواة مجالات طاقة تشبه مدارات الإلكترونات في الذرة. هكذا بعد إشعاع جسيمات ألفا أو بيتا تدخل النواة في حالة إثارة فتطلق أشعة γ لتعود لحالتها الطبيعية.

إشعاع بوزترون

البوزترون عبارة عن الكترون يحمل شحنة موجبة ورمزه $_{+1}^{0}e$ أو β^{+}.
إشعاع بوزترون من نواة عنصر نادر الوجود في الطبيعة، لكنه يلاحظ في بعض النظائر المحضرة صناعياً.
يتبع إشعاع بوزترون انخفاض في العدد الذري (Z) بوحدة واحدة بينما لا يتأثر العدد الكتلي (A) (يتحول بروتون في نواة العنصر إلي نيوترون)

$$_{1}^{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}_{0}^{1}\mathrm{n} + {}_{+1}^{0}\mathrm{e}$$

النظير صوديوم-22 غير مستقر ويتحول للنظير نيون-22 بإشعاع بوزترون:

$$_{11}^{22}Na \longrightarrow {}_{10}^{22}Ne + {}_{+1}^{0}e$$

جسيم بوزترون يُعتبر جسيماً 'مضاداً للمادة' (مقابل للإلكترون)، و بعد الإشعاع مباشرة يلتحم بوزترون مع إلكترون (أو أي جسيم مادي) وتكون النتيجة بروز شعاعين من أشعة جاما في إتجاهين متضادين:

$$_{+}^{0}e + {}_{-1}^{0}e \longrightarrow 2\gamma$$

أسر الكترون

أسر إلكترون عبارة عن تحول نووي يحدث عندما تلتقط النواة أحد إلكترونات المدارات الداخلية (الأدنى طاقة) في الذرة.
بأسر الكترون ينخفض الرقم الذري بمقدار وحدة واحدة ولا يتأثر الرقم الكتلي حيث يتحول بروتون الى نيوترون.

$$_{1}^{1}\mathrm{P} + {}_{-1}^{0}\mathrm{e} \longrightarrow {}_{0}^{1}\mathrm{n}$$

يتحول النظير تتانيوم-44 بعد أسر إلكترون إلى سكانديوم -44 و يتحول النظير (المشع) حديد-55 إلى نظير منغنيز -55 (المستقر) :

$$_{22}^{44}Ti + {}_{-1}^{0}e \longrightarrow {}_{21}^{44}Sc$$

$$_{26}^{55}Fe + {}_{-1}^{0}e \longrightarrow {}_{25}^{55}Mn + \hbar\upsilon(X-ray)$$

- يمكن التعرف على الأسر الإلكتروني بملاحظة الأشعة السينية (أشعة X) التي تصدر عن العنصر وذلك نتيجة لسقوط إلكترونات من المدارات الخارجية في الذرة لتحل مكان الالكترون الملتقط بواسطة النواة، وعادة يرافق ذلك إطلاق أشعة جاما بواسطة النواة المنتجة:

$$_{23}^{50}\mathrm{V} + {}_{-1}^{0}\mathrm{e} \longrightarrow {}_{22}^{50}\mathrm{Ti} + \mathrm{X-rays} + \gamma$$

تمرين 20-1

1. ما هو العنصر الذي يضمحل بإطلاق أشعة ألفا ليكون رصاص-208 ؟
2. اكتب المعادلة النووية الموزونة لإضمحلال ثوريوم-232 بإشعاع ألفا
3. ماهو الناتج من إنحلال راديوم-226 بإطلاق أشعاع ألفا ؟

قائمة 20 -2 | أنماط الإنحلال النووي وتأثيراتها

الإشعاع	الرمز	التغيرفي الرقم الذري	التغير في الرقم الكتلي
نواة الهليوم	α	-2	4
إلكترون (من النواة)	β	+1	0
الأشعة الضوئية	γ	0	0
إلكترون موجب الشحنة (بوزترون)	β^+	-1	0
أسر إلكترون	e^-	-1	0

20-2 الاستقرار النووي

لا يوجد للنويدات بأعداد ذرية (Z) أعلى من 82 أي نظير مستقر. جميعها عناصر مشعة والعديد منها يتواجد في الطبيعة كأطراف في 'السلاسل الإشعاعية' الأربع (ملحق د). من ناحية أخرى جميع العناصر الأدنى (أعداد ذرية <83) باستثناء عنصري تكنيتيوم (Z = 43) وبروميثيوم (Z = 61) لها على الأقل نظير واحد مستقر. بالإضافة إلى ذلك فإن للنظائر المشعة تحولات تقود لتكوين نظائر مستقرة مباشرة أو في سلسلة من التحولات النووية.

يمكن التنبؤ بأنماط الإنحلال في النويدات غير المستقرة وذلك إعتماداً على المشاهدات المتعلقة بإنحلال النويدات الطبيعية المشعة.

حتى نهاية القرن العشرين كان إسم العنصر بزموت (Bi) لا يزال يرد في التقارير العلمية على أنه أثقل عنصر مستقر، حتى أثبتت دراسات حديثة أن النظير بزموت – 209 ($^{209}_{83}Bi$) نظير مشع يطلق جسيمات ألفا ويتحول للنظير ثاليوم – 205 بعمر نصف يقدّر بعشرة ألاف تريليون عام. (1.9×10^{19} عام).

حزام الاستقرار ونسبة نيوترون\بروتون (N/P)

تمثل النسبة نيوترون\بروتون عاملاً رئيساً للتكهن بإستقرار نويدة أو عدمه. بالنسبة للنويدات الخفيفة تكون النسبة N/P مساوية أو قريبة من 1. أي ان للنظير الشائع في العنصر نفس العدد من البروتونات والنيوترونات. هذه الحالة تتمثل في نظائر عناصر مثل الهيليوم و الأكسجين والكالسيوم والكبريت:

$^{4}_{2}He$ $^{16}_{8}O$ $^{32}_{16}S$ $^{40}_{20}Ca$

تميل نظائر العناصر الخفيفة التي تزيد فيها نسبة النيوترونات لإشعاع جسيمات بيتا ($_{-1}^{0}e$) فيتحول نيوترون (n) إلي بروتون (p) وتكون النتيجة نواة مستقرة بنسبة N/P مستقرة. النظائر بنسبة أعلى من البروتونات تميل لإشعاع بوزترون ($_{+1}^{0}e$) (أو أسر الكترون) وتكون النتيجة تحول بروتون إلي نيوترون ومن ثم نواة مستقرة.

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{10}_{6}C \longrightarrow {}^{10}_{5}B + {}^{0}_{+1}e$$

يمثل الرسم البياني (الشكل 20-1) عدد البروتونات و عدد النيوترونات في النويدات المستقرة. جميع النويدات المستقرة تقع في نطاق ضيق نسبياً يطلق عليه حزام الاستقرار.

يلاحظ في حالة الأرقام الذرية الصغيرة أن أعداد النيوكلونات متساوية (N = P). بعد الرقم الذري 20 يميل عدد النيوترونات للزيادة على حساب البروتونات حتى تصل النسبة N/P إلى 1.5 في أقصى حزام الاستقرار.

يتضح من الرسم (الشكل 20-1) أنه كلما يزداد عدد البروتونات في نواة تزداد النسبة N/P كما يتضح وجود سقف لعدد البروتونات لتظل النواة مستقرة وهو العدد 82 (رصاص).

النويدات خارج حزام الاستقرار نظائر مشعة تضمحل بالطرق التي تضعها في نطاق مناسب من النسبة N/P. هكذا يُفهم لماذا تشع نويدات محددة إشعاعات معينة في الطبيعة:

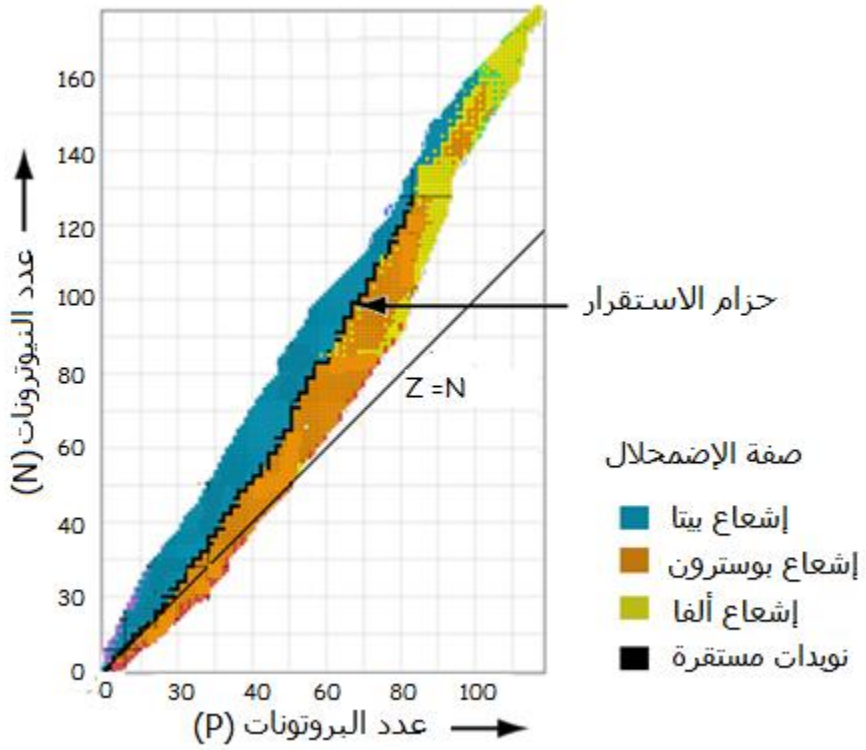
- يكون النظير غير مستقر إذا لم تكن النسبة N/P ضمن حدود حزام الاستقرار.
- تميل النويدات أعلى حزام الاستقرار لفقد إلكترون (إشعاع بيتا) لزيادة نسبة البروتونات على حساب النيوترونات.
- يزيد إستقرار النظائر أسفل الحزام بإشعاع بوزترون أو أسر الكترون لزيادة النسبة N/P
- تميل العناصر بأعداد كبيرة من بروتونات ونيوترونات (أعداد ذرية أكبر من 82) لإشعاع ألفا.
- يمكن حدوث إنقسام نووي يؤدي لتكوين نظائر خفيفة كما سيتضح لاحقاً.

لقد لوحظ أن النويدات بأعداد زوجية من بروتونات أو نيوترونات تكون عادة أكثر استقراراً من نويدات بأعداد فردية مما قد يدل على أن النيوكلونات تفضل البقاء في الشكل أزواج كما هو حال الإكترونات في الذرة. كذلك لوحظ وجود أرقام محددة من النيوكلونات في نويدات العناصر المستقرة أطلق عليها إسم الأرقام السحرية ويُعتقد أن وجود النيوكلونات بهذه الأرقام يؤدي إلى مقاومة الإنحلال النووي نتيجة زيادة 'طاقة الربط' في نيوكلونات النواة.

الأرقام السحرية:

بروتون : 82,50,28,20,8,2

نيوترون: 126,82,50,28,20,8,2



شكل 20-1 حزام الاستقرار

يمكن أن يُفهم ذلك علي أساس نظام مدارات حيث يمكن وصف نيوكلونات تحتل مدارات مقفولة منحصرة في أغلفة شبيهة بمدارات الالكترونات في ذرات الغازات النبيلة حيث الأرقام:

2, 8, 18, 36, 54, 86

تنتهي السلاسل الإشعاعية(ملحق د)، مثل سلسلة اليورانيوم بنظائر مستقرة مثل نظير الرصاص ($^{206}_{82}Pb$) الذي يحتوي علي الرقم السحري 82. أيضاً النظائر الأكثر وفرة (الأعلى نسبة وجود) في الطبيعة تحتوي على أعداد سحرية، ومنها:

$^{88}_{38}Sr$, $^{118}_{50}Sn$, $^{138}_{56}Ba$, $^{208}_{82}Pb$ $^{16}_{8}O$, $^{28}_{14}Si$, $^{40}_{20}Ca$

مثال 1-20

رشح نمط الإنحلال في الحالات التالية :

1- كربون-14 2- - زينون-118

الإجابة

1- العدد الذري كربون =6 ، ∴ لكربون-14 6 بروتونات و (14-6) = 8 نيترونات

النسبة N/P تساوي 8/6 = 1.3 وهي نسبة عالية.

∴ يتوقع أن يضمحل كربون-14 بإشعاع بيتا

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + {}^{14}_{7}\mathrm{X}$$

$$^{14}_{7}\mathrm{X} = {}^{14}_{7}\mathrm{N}$$

وهذا بالفعل هو الإنحلال الملاحظ في النظير كربون -14

2- العدد الذرى لعنصر زينون = 54

عدد البروتونات = 54 ، عدد النيوترونات = (118-54) = 64 نيوترون

النسبة N/P = 64/54 = 1.2

النويدات المستقرة في هذه المنطقة لها نسبة N/P أعلي من 1.2.

لزيادة النسبة N/P يمكن حدوث :

(أ) أسر الكترون : $^{118}_{54}\mathrm{Xe} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \longrightarrow {}^{118}_{53}\mathrm{I}$

أو

(ب) إشعاع بوزترون : $^{118}_{54}\mathrm{Xe} \longrightarrow {}^{0}_{+1}\mathrm{e} + {}^{118}_{53}\mathrm{X}$

في الحالتين يكون الناتج هو النظير يود-118 ($^{118}_{53}I$).

3-20 وحدات النشاط الاشعاعي

تقاس فعالية عنصر مشع بعدد الإنحلالات (التغيرات) النووية الحادثة في وحدة الزمن.

الوحدة التقليدية لقياس الفعالية هي الكوري ورمزها Ci. 1.0 كوري يساوي 3.7×10^{10} إنحلال \ ثانية وهذه القيمة تعادل فعالية 1.0 جرام من عنصر الراديوم (Ra).

1 كوري = 3.7×10^{10} إنحلال\ث

الوحدة القياسية العالمية (SI unit) لقياس النشاط الإشعاعي هي البيكريل (Becquerel) ورمزها Bq .

1 بيكريل(Bq) = 1 إنحلال \ ث

1 كوري (Ci) = 3.7×10^{10} بيكريل

جرعة الامتصاص

وحدة جرعة الإمتصاص (أو الجرعة) هي الجراى. رمزها Gy و هي الوحدة المُعتمدَة لتقدير كمية الإشعاع المُستقبَلة بواسطة جسم.
يُعبر عن الجراي في النظام العالمي (SI) بكمية الطاقة (بالجول) المُستقبَلة بواسطة 1 كيلوغرام من مادة:

1 جراي (Gy) = 1 جول\كغم

توجد وحدة أصغر لجرعة الإمتصاص وهي وحدة الراد *Rad* (*Radiation Absorbed Dose*):

1 راد (rad) = 10^{-5}جول\جم

1 جراى(Gy) = 100 راد

الجرعة المكافئة

تتسبب إشعاعات ألفا وبيتا وجاما في تأثيرات بيولجية وقوة إختراق متفاوتة. لذلك فإن وحدات الجراى والراد لا تبين الفرق بين تأثير مختلف أنماط الأشعة في الأجسام ، أى أنها لا تدل على حجم الضرر الناتج عن الإشعاع.
للتعبير عن التأثير البيولوجي يستخدم مصطلح الجرعة المكافئة ووحدتها التقليدية هي الرم rem (*Radiation Equivalent for Man*) وتساوي كمية الطاقة المُستقبَلة من قِبَل المادة المُعرضة للإشعاع مضروبة في التأثير البيولوجي النسبي والذي يُعبر عنه بمعامل يتناسب مع نوعية الأشعة الساقطة على الجسم. هذا العامل يساوي 20 في حالة أشعة ألفا ويساوي واحد في حالة أشعة بيتا وجاما. الوحدة القياسية العالمية للجرعة المكافئة هي السيفرت وتختصر *Sv*. واحد سيفرت يعادل 100 رم.

رم = راد × العامل البيولوجي

سيفرت = جراي × العامل البيولوجي

1 رم = 10^{-2}سيفرت

4-20 تأثيرات الإشعاع النووي على المادة

تقود الإشعاعات النووية إلى تحول العنصر لعنصر آخر عدا إشعاع جاما (γ).

يؤدي تداخل الإشعاع النووي مع المادة إلي زيادة سرعة الجزيئات وبالتالي زيادة الطاقة ورفع درجة الحرارة. إضافة إلى ذلك، تصادم الجسيمات المشعة مع مكونات المادة المتعادلة يحولها إلى أيونات. مثلاً جزيء الماء المتعادل H_2O يفقد الكترون ويتحول إلى الأيون H_2O^+ فيفقد خصائصه الكيميائية والحيوية داخل الخلايا الحية مما يُسفر عن تدميرها إضافة إلى التسبب في تحورات خلقية مستقبلية. تتباين القدرة على التدمير وقوة الإختراق بإختلاف طبيعة الأشعة (الشكل 20-2).

تأثير أشعة ألفا

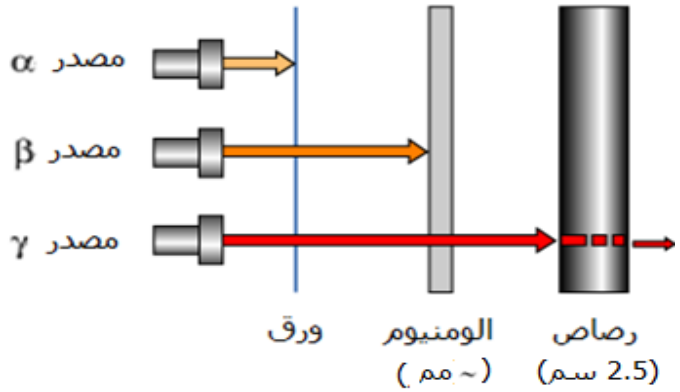
تخلف جسيمات ألفا (α) أكبر أثر تأين في المادة وهي الأكثر فعالية في تدمير الخلايا في مسارها. لكن جسيمات ألفا (الثقيلة) لاتخترق المادة ويمكن إعاقتها بواسطة قطعة من الورق أو القماش، وتبقى خطورة مشعات ألفا في حالة وصولها إلى داخل الجسم (عن طريق الفم مع الطعام أو إستنشاقها مع الهواء) حيث تستقر في خلايا العظام بجانب الأنسجة المنتجة لخلايا الدم (نخاع العظام) مما يؤدى الي تحور هذه الخلايا.

تأثير أشعة بيتا

أشعة بيتا (β) أقل تأثيراً في إحداث تأين المادة مقارنة بأشعة ألفا، لكنها الأقوي إختراقاً للأجسام. مع ذلك يمكن إعاقتها بوجود قطعة رقيقة من فلز مثل ألومنيوم في مسارها. هذا النوع من الإشعاع يمكن أن يسفر عن أضرارٍ في الخلايا الخارجية مثل خلايا الجلد والعيون لكنه لايصل داخل الجسم إلا مع الهواء أو الطعام.

تأثير أشعة جاما

تخلف أشعة جاما (γ) أيونات محدودة في طريقها لكنها أشعة كهرومغناطيسية ذات طاقة عالية ومقدرة إختراق هائلة. الحماية من أشعة جاما تتطلب عدة أقدام من الخرصانة أو قطع سميكة من الرصاص.



شكل 20-2 قوة الإختراق لأشعة ألفا، بيتا وجاما

5-20 الكشف عن الإشعاع النووي

إكتشف العالم بيكريل الإشعاعات بعد أن أظهرت اللوح الفوتوغرافي. هذه الخاصية لاتزال مستخدمة في الكشف عن الإشعاع النووي وتقديره حيث يزوّد العاملون في المناطق القريبة من مصادر الإشعاع ببطاقات تصوير فتظهر آثار الإشعاع في شكل بقع سوداء تساعد في تقدير قوة الإشعاع.

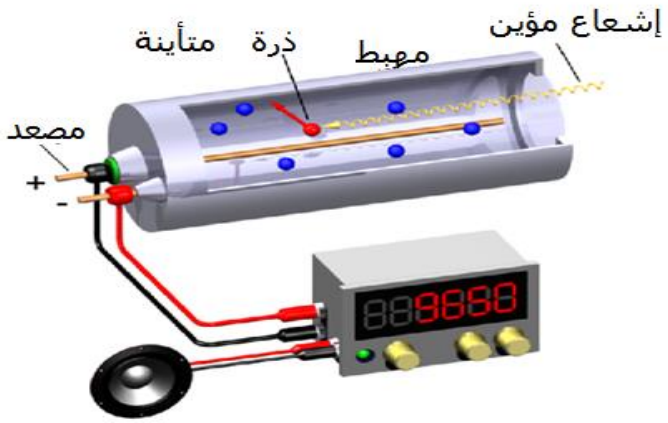
حاسب جايجر

تُستخدم ظاهرة التأين الناتجة عن الأشعة النووية في الكشف عن الإشعاعات وقياسها بواسطة حاسب جايجر (الشكل 20-3). الجهاز يتكون من أسطوانة معدنية تحتوي على غاز خامل مثل الأرجون تحت ضغط منخفض ومجهزة بغشاء جانبي يسمح بدخول الأشعة وشريط فلزي يحمل شحنة موجبة. الإشعاع ينفذ من خلال الغشاء ويؤدي إلى تأين الغاز داخل الأسطوانة. الإلكترونات الناتجة عن التأين تنجذب نحو القطب الموجب وتُحدث نبضة كهربائية تنتقل إلى مكبّر إلكتروني لتصدر ضوءاً أو صوتاً أو تُسجل في عداد (مثلاً س عدّة في الدقيقة)

الرادون-222 نظير مشع ينتج خلال سلسلة الإنحلال الإشعاعي الطبيعي التي تبدأ بالنظير يورانيوم-238. الرادون غاز خامل يتسرب إلي الهواء ويدخل الرئة أثناء عملية التنفس. عمر النصف لهذا النظير أقل من 4 أيام فهو يضمحل تلقائياً لينتج بولونيوم-218 العنصر الصلب والذي يظل داخل الرئة ويشع جسيمات ألفا المدمرة. كاشف الرادون جهاز يستخدم للكشف عن الإشعاعات بواسطة تأثيرها على فلم تصوير.

عمر النصف لنظير مشع هو الزمن اللازم لتلاشي نصف عدد النوى المشعة في عينة.

$$^{222}_{86}Rn \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{218}_{84}Po \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{214}_{82}Pb \rightarrow \gamma + \beta + {}^{214}_{83}Bi$$



شكل 20-3 حاسب جايجر

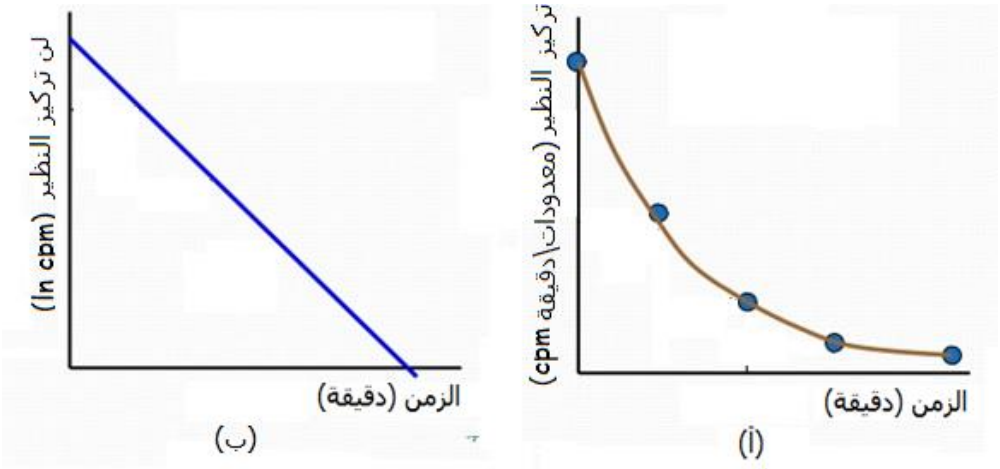
20- 6 حركية الإنحلال النووي

معدل سرعة الإنحلال النووي

معدل سرعة التفاعل الكيميائي (r) يساوي معدل التغير في تركيز أحد المتفاعلات في وحدة الزمن (الفصل 15). أيضاً معدل سرعة الإنحلال النووي أو الفعالية ورمزها ($\mathcal{A}$) في عينة مشعة يساوي التغير في عددالنوى (N) منسوباً للتغير في الزمن(t). ولأن عدد النوى يتناقص توجد إشارة سالبة تسبق تعبير معدل السرعة:

$$\mathcal{A} = -\frac{\triangle N}{\triangle t} \qquad (1)$$

عملياً يتناسب تركيز النظير تناسباً طردياً مع عدد الإشعاعات (الإنحلالات أو المعدودات) في الثانية (cps) أو في الدقيقة (cpm).



شكل 20-4 مخطط بياني لعدد الإنحلالات ضد الزمن لنظير مشع

المخطط البياني (الشكل 20 -4) من نتائج تجربة لنظير مشع. المخطط (أ) يمثل عدد الإنحلالات (المعدودات) في الدقيقة ضد الزمن (t) وفي (ب) لوغارثم التركيز (cpm) ضد الزمن، حيث تظهر علاقة خطية تدل على تفاعل من الرتبة الأولى. هكذا فان كل التحولات النووية تتم خلال تحول من الرتبة الأولى(الفصل 15).

تتضح الفعالية في العينات التي تحتوي على أعداد كبيرة من الذرات المشعة. على سبيل المثال يمكن إفتراض وجود 1×10^{15} ذرة في عينة مشعة تتلاشى بمتوسط معدل سرعة 10 % في الساعة. خلال الساعة الأولى يكتمل تلاشي 10 % من العينة (1×10^{14}) وخلال الساعة التالية يتلاشى 10 % من المادة المتبقية (9×10^{14}) وخلال الساعة الثالثة يتلاشى 10 % من المادة المتبقية ... هكذا يتضح أن عدد الذرات المضمحلة في الساعة (معدل سرعة الإنحلال) يتناسب طردياً مع عدد الذرات في العينة. هذه الإشعاعات تُحسب بواسطة أجهزة مثل حاسب جايجر.

يتناسب معدل سرعة الإنحلال ($\mathcal{A}$) طردياً مع عدد الذرات (N):

$$\mathcal{A} \propto N$$

أو

$$\mathcal{A} = kN \qquad (2)$$

حيث k يسمى ثابت الإنحلال ويمثل قيمة خاصة بنوع النوى المشعة، والقيمة الكبيرة لهذا الثابت تعني معدل إنحلال أعلى. يمكن جمع المعادلتين (1) و (2) والحصول على العلاقة المباشرة بين عدد الذرات و معدل سرعة الإنحلال :

$$\mathcal{A} = -\frac{\Delta N}{\Delta t} = kN \qquad (3)$$

عمر النصف للإنحلال النووي ($t_{½}$)

عمر النصف لنظير مشع هو الزمن اللازم لتلاشي نصف عدد النوى المشعة في عينة.

لايعتمد عمر النصف في تفاعل من الرتبة الأولي علي كمية المادة الموجودة في العينة. مثلاً إذا كانت كتلة نظير مشع في عينة تساوي 100 جم، فبعد عمر نصف واحد يتبقي 50 جم من العينة وبعد عمر نصف آخر يتبقى 25 جم ... وهكذا ... كما يتضح من مخطط عمر النصف (فصل 15 الشكل 15-4)

لا تعتمد قيمة عمر النصف ($t_{½}$) على عدد النوى وتتناسب عكسياً مع ثابت الإنحلال (k).

يمكن حساب عمر النصف لعينة مشعة بمعرفة ثابت الإنحلال k وذلك بتعديل المعادلة (3) وإجراء التكامل على الزمن.

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = -kt \qquad (4)$$

أو

$$\ln\frac{N_0}{N_t} = kt \qquad (5)$$

حيث:

N_0 = عدد النوى في الزمن صفر (t=0)

N_t = عدد النوى المتبقية في الزمن t

الآن ، وبما أن N_t تساوي نصف N_0 ($N_t = ½N_0$) فيمكنك حساب قيمة عمر النصف ($t_{½}$)

$$\ln\frac{N_0}{½N_0} = kt_{½}$$

$$\therefore t_{½} = \frac{\ln 2}{k}$$

قائمة 20 - 3 | أعمار النصف وطبيعة الإنحلال لبعض النظائر المشعة

النظير	عمرالنصف ($t_{½}$)	نوع الإنحلال	الناتج
$^{238}_{92}U$	4.5×10^{9} عام	α ,γ	$^{234}_{90}Th$
$^{234}_{90}Th$	24.1 يوم	β	$^{234}_{91}Pa$
$^{226}_{88}Ra$	1620 عام	α	$^{222}_{86}Rn$
$^{14}_{6}C$	5760 عام	β	$^{14}_{7}N$
$^{131}_{53}I$	8.0 يوم	β	$^{131}_{54}X$
$^{218}_{85}At$	1.3 ثانية	α	$^{214}_{83}Bi$

مثال 2-20

إذا كانت قيمة ثابت معدل إنحلال النظير رادون-222 (^{222}Rn) تساوي 0.1810 يوم-1

أ- كم يكون عمر النصف ($t_{½}$) لإنحلال ^{222}Rn ؟

ب- ما هي النسبة المُتلاشية من هذا النظير خلال 7.00 أيام ؟

ج- إذا وُجدت عينة من النظير كتلتها 1.000 جرام ، كم يتبقى منها بعد مرور 7 أيام؟

الإجابة

أ- عمر النصف ($t_{½}$) = $\frac{\ln 2}{0.1810\ \text{day}^{-1}}$ = 3.8329 يوم

ب- $ln\frac{[A]_0}{[A]_t} = kt = (0.1810\ \cancel{d}^{-1})(7.000\cancel{d}) = 1.267$

$$\frac{[A]_0}{[A]_t} = 3.55$$

القيمة 3.55 تمثل نسبة العينة للكمية المتبقية. مقلوب هذه القيمة يساوي النسبة المتبقية من النظير:

النسبة المتبقية بعد 7 أيام = $\frac{1}{3.55}$ = 0.282

النسبة المتلاشية = 1 – 0.282 = 0.718

ج- الكتلة المتبقية من 1.000 جم من العينة بعد 7 أيام = 0.282 × 1.000 = 0.282 جم

مثال 3-20

النظير بولونيوم-210 ($^{210}_{84}Po$) يضمحل ليكون النظير رصاص- 206 ($^{206}_{82}Pb$) بإشعاع جسيمات ألفا. بعد تحليل عينة إحتوت في الأصل على $^{210}_{84}Po$ فقط وجد أنها تحتوي على 0.387 ميكروجرام (μg) من $^{210}_{84}Po$ و 0.294 ميكروجرام من $^{206}_{82}Pb$. إذا كان عمر النصف لنظير بولونيوم - 210 يساوي 138 يوم، كم يكون الوقت الذي مضى بعد أن وجدت عينة بولونيوم ؟...

الإجابة

عدد ميكرومولات بولونيوم-210 = الكتلة (ميكروجرام) \ الكتلة المولية

= 0.387 (ميكروجرام) \ 210 جم مول$^{-1}$ = 1.84 × 10^{-3} ميكرومول

عدد ميكرومولات رصاص-206 = الكتلة (ميكروجرام) \ الكتلة المولية

عدد ميكرومولات رصاص-206 = $\frac{0.294 \text{ ميكروجم}}{206 \text{جم\مول}}$ = 1.43 × 10^{-3} ميكرومول

∵ كل مول من $^{206}_{82}Pb$ كان في الأصل مول من $^{210}_{84}Po$

∴ كمية بولونيوم الأساسية = (1.84 + 1.43) × 10^{-3} ميكرومول

= 3.27 × 10^{-3} ميكرومول

من المعادلة 5

$$\text{Ln}\frac{A_\circ}{A_t} = kt$$

يمكن حساب قيمة الثابت k

$$k = \frac{0.693}{138\ day} = 5.02 \times 10^{-3} day^{-1}$$

$A_\circ$ = 3.27×10^{-3} ميكرومول

A_t = 1.84 × 10^{-3} ميكرومول

$$ln\ \frac{3.27 \times 10^{-3}\mu mol}{1.84 \times 10^{-3}\mu mol} = t \times 5.02 \times 10^{-3} day^{-1}$$

$$0.575 = t \times 5.02 \times 10^{-3} day^{-1}$$

t = 115 day

∴ الوقت الذي مضى بعد أن أوجدت عينة بولونيوم = 115 يوم

تمرين 20-2

1. كم يتبقى من 1.000 جم من نظير مشع بعمر نصف 5.269 عام بعد:

(أ) عمر نصف واحد ؟

(ب) 5 أعمار نصف ؟

2.عينة من نظير تشع بمعدل إضمحلال 2-10 x 1.4 في العام. بعد 50 عام تبقى من العينة 25 جم. كم تكون كتلة النظير الأساسية ؟

20-7 التفاعلات النووية: التحولات النووية الإصطناعية

التفاعل النووي نوعان:

1. إنشطار نووي تتحطم فيه نواة عنصر نتيجة القصف بالجسيمات دون الذرية وتنتج نواة أخرى أو أكثر.
2. إندماج نووي حيث تلتئم نوى صغيرة لتكون نواة أكبر.

عمليات تحويل العناصر الرخيصة إلى عناصر نفيسة، التي كانت حلم علماء القرن السابع أصبحت واقعاً ملموساً قبل نهاية القرن العشرين بعد أن تمكن العلماء من حث عنصر ليشع ويتحول إلي عنصر آخر.

أجرى العالم رزرفورد أول تجربة لتحويل عنصر عام 1919 بقذف ذرات نيتروجين-14 بجسيمات ألفا والحصول على أكسجين-17 مع بروتون. ثم وبحلول 1925 أصبح بالإمكان تحويل العديد من العناصر إلى العناصر التي تليها عن طريق القذف بأشعة ألفا، ثم أصبح من الممكن الحصول على نظائر مستقرة من الذهب (Au) والفضة (Ag) بتشعيع عناصر أثقل مثل الزئبق (Hg) والرصاص (Pb).

توضح المعادلة النووية التالية تجربة رزرفورد والتفاعل النووي الذي يحول النيتروجين إلى أكسجين.

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

يحدث هذا التحول نتيجة إشعاع مُفتعل، وعادة تنتج عنه نواة بطاقة عالية وغير مستقرة. هذه النواة تطلق طاقة أو جسيم وتتحول إلى نواة بطاقة أدنى. على سبيل المثال، قذف يورانيوم-238 بالنيوترونات يؤدي لتكوين يورانيوم -239 وهو نظير عالي الطاقة سرعان ما يضمحل بإطلاق أشعة بيتا ويتحول إلى نبتونيوم-239 :

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U$$

$$^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}e$$

تشعيع ألمنيوم-27 بجسيمات ألفا يقود إلى النظير فسفور-30 :

$$^{27}_{13}Al \quad + \quad ^{4}_{2}He \quad \rightarrow \quad ^{30}_{15}P \quad + \quad ^{1}_{0}n$$

النظير $^{30}_{15}P$ غير مستقر ويضمحل (بإطلاق بوزترون) لينتج النظير $^{30}_{14}Si$

$$^{30}_{15}P \quad \rightarrow \quad ^{30}_{14}Si \quad + \quad ^{0}_{+1}\mathrm{e}$$

للنواة شحنة موجبة وكذلك معظم الجسيمات المقذوفة تحمل شحن موجبة.
مثل هذه الجسيمات ($^{4}_{2}\mathrm{He}$ $^{1}_{1}\mathrm{H}$ $^{2}_{1}\mathrm{H}$) تنطلق بطاقات منخفضة لا تكفي لتجاوُز قوى التنافر الطبيعية بين الشحن و اختراق النوى.
المتسارعات تصميم معقد مزود بأقطاب مغناطيسية هائلة و ضغط كهربائي عالي يجرف معه الجسيمات بسرعات خارقة وطاقات تصل إلى عشرات ملايين الكترون فولت (MeV) .
ينبعث جسيم ألفا من راديوم-224 بطاقة تساوي 5 الكترون فولت ($5eV$)، لكن في المتسارع المسمى سايكلوترون تتضاعف هذه السرعة لتصبح طاقة جسيمات ألفا في حدود 40 مليون الكترون فولت ($40\ MeV$).

الإلكترون فولت (eV) هو وحدة طاقة الإشعاع النووي.
واحد الكترون فولت يساوي الطاقة الممنوحة لواحد الكترون متسارع تحت تأثير واحد فولت.

$$1\ eV \quad = \quad 1.602 \times 10^{-19}\mathrm{J}$$

تمرين 20-3

عين طبيعة X في التفاعلات النووية التالية

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + ^{14}_{7}\mathrm{N} \longrightarrow ^{3}_{2}\mathrm{He} + \mathrm{X} \qquad \text{(I)}$$

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + \mathrm{X} \longrightarrow ^{17}_{8}\mathrm{O} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \qquad \text{(II)}$$

$$X + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{28}_{13}Al \qquad \text{(III)}$$

8-20 الطاقة النووية: إنزياح الكتلة و طاقة الربط النووي

مجموع كتل النيوكلونات (بروتونات + نيوترونات) في نواة لا يساوي كتلة النواة.
تكون كتلة النواة دائماً أدنى من مجموع كتل مكوناتها.
أيضاً بينما يُتوقع وجود تنافر كهرمغناطيسي بين البروتونات (ذات الشحن الموجبة) داخل النواة. فإن التقارب الشديد بين النيوكلونات يولد قوى تجاذب تربط النيوكلونات ببعضها بقوة هائلة. هذه القوى تعمل فقط في المسافات الضيقة داخل النواة (10^{-15} متر) وقوتها تفوق قوى التنافر الكهرمغناطيسي (قوى كولوم) بين البروتونات (الفصل 7) بآلاف المرات. طبيعة هذه القوى الكبيرة غير معروفة، لكن من المعروف أنه يجب توفر طاقة هائلة لتقسيم نواة إلى مكوناتها، مما يدل على أن النواة قد فقدت كمية مساوية من الطاقة عند تكوينها.

- تكون نواة الذرة أكثر إستقراراً من مكوناتها، وتتكون في عملية طاردة للحرارة:

$$^{Z+N}_{Z}X \leftarrow (N)\text{نيوترونات} + (P)\text{بروتونات}$$

حيث:

$$Z \equiv \text{العدد الذري}$$

$$A = (Z+N) \equiv \text{العدد الكتلي}$$

- الطاقة التي تحررت لتتكون النواة ($^{Z+N}_{Z}X$) تساوي الطاقة اللازمة لتحطيم النواة ويطلق عليها 'طاقة الربط النووي'.
- يطلق على الفرق بين الكتلة الفعلية للنواة ومجموع كتل النيوكلونات ' إنزياح الكتلة'.

أثبت العالم البرت أينشتاين في نظريته الخاصة بالنسبية أن الطاقة والكتلة مرتبطتان، و تتيح معادلة أينشتاين حساب الطاقة المكافئة لإنزياح الكتلة

$$E = mc^2$$

حيث

$m \equiv$ الكتلة بوحدة كيلوغرام

$c \equiv$ سرعة الضوء (2.998×10^8 متر\ث)

$E \equiv$ الطاقة بوحدة جول

تأتي الطاقة التي تُطرح عندما تتكون النواة على حساب مكونات النواة (البروتونات والنيوترونات). بتعبير آخر جزء من كتلة النواة يتحول إلى طاقة تتحرر عندما تتكون النواة، فتصبح الكتلة النهائية أقل مما هو متوقع. يمكن توضيح ذلك بالمعطيات التالية:

كتلة نواة ليثيوم $^{7}_{3}\mathrm{Li}$ المُعيّنة بمطياف الكتلة تساوي 7.016005 وحدة كتلة ذرية (u).

كتلة البروتون = 1.007277 وحدة كتلة ذرية (u)

كتلة النيوترون = 1.008665 وحدة كتلة ذرية (u)

وحدة الكتلة الذرية (u) = $1.6605402 \times 10^{-27}$ كيلوغرام

من القيم أعلاه يمكن حساب:

(أ) إنزياح الكتلة

(ب) طاقة الربط

(أ) حساب إنزياح الكتلة

كتلة البروتونات = 3 (1.007277 u) = 3.021828 u

كتلة النيوترونات = 4 (1.008665 u) = 4.034660 u

مجموع كتل البروتونات والنيوترونات = 7.056488 u

كتلة نواة الليثيوم ($^{7}_{3}Li$) = 7.016005 u

إنزياح الكتلة = مجموع كتل البروتونات والنيوترونات − كتلة $^{7}_{3}Li$

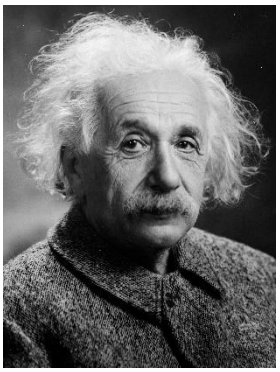
= 7.056488 u − 7.016005 u = 0.040483 u

- عندما تكونت $^{7}_{3}Li$ من مكوناتها (بروتونات ونيوترونات) تحولت الكتلة (0.040483 u) إلى طاقة.

(ب) حساب طاقة الربط النووي

إنزياح الكتلة بوحدة كيلوغرام = 0.040483 u × 1.6605402 ×10^{-27}

= 6.72236408×10^{-29} كغم



البرت أينشتاين
1879 - 1955

بالتعويض في معادلة أينشتاين يمكن حساب طاقة الربط:

طاقة الربط بالجول (لنواة واحدة من الليثيوم)

= أنزياح الكتلة (كجم) × مربع سرعة الضوء

$= (6.72236408 \times 10^{-29}$كغم$) \ (2.998 \times 10^{8}$متر\ث$)^2$

$= 6.04 \times 10^{-12}$جول

طاقة الربط بالجول (لواحد مول من ليثيوم) $= 6.04 \times 10^{-12}$جول $\times 6.023 \times 10^{23}$

$= 3.64 \times 10^{12}$ جول\مول

يُعبر عن طاقة الربط النووي لواحد مول من النوى بوحدة جول ، ويعبر عن طاقة الربط النووي لنواة واحدة بوحدة صغيرة هي وحدة 'الكترون فولت (eV)' أو بوحدة ميجا الكترون فولت (MeV).

$$1\text{MeV} = 10^{6}\ \text{eV} = 1.602 \times 10^{-13}\ \text{J}$$

للتعبير عن إنزياح الكتلة بوحدة الكترون فولت يمكن استخدام المعامل أدناه لتحويل وحدات الكتلة الذرية (u) إلى القيمة المكافئة من الطاقة بوحدة الكترون فولت:

$$1u = 931.5 \times 10^{6}\ \text{eV} = 931.5\ \text{MeV}$$

قيمة إنزياح الكتلة بالنسبة لنواة الليثيوم = 0.040483 وحدة كتلة ذرية (u)

ومنها يمكن حساب طاقة الربط النووي في نواة الليثيوم بوحدة MeV:

$$0.040483\ \text{u} \times 931.5\ \text{MeV} = 37.71\ \text{MeV}$$

∴ طاقة الربط في نواة الليثيوم = 37.71 ميجا الكترون فولت (MeV).

مصادر الطاقة النووية

(أ) الإنشطار النووي

لوحظ تكوين نواتج غير متوقعة بعد قصف اليورانيوم بواسطة النيوترونات وهي نظائر لعنصري الباريوم والكربتون.

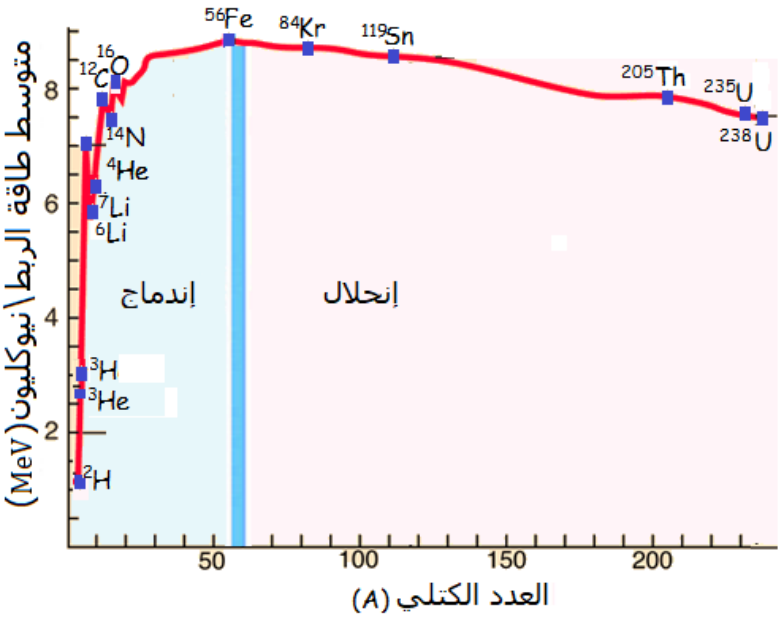
$$^{94}_{36}\mathrm{Kr} \quad , \quad ^{139}_{56}\mathrm{Ba}$$

النظير المنشطر هو النظير يورانيوم–235 والإنشطار يكتمل بعد قذفه بالنيوترونات البطيئة :

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{236}_{92}U^{\star} \longrightarrow {}^{139}_{56}Ba + {}^{94}_{36}Kr + 3{}^{1}_{0}n$$

يمكن فهم مصدر الطاقة الهائلة المنبعثة من هذا التفاعل من مخطط طاقة الربط النووي (الشكل 5-20) حيث للعناصر الثقيلة مثل اليورانيوم طاقة ربط أدنى من العناصر في المنطقة الوسطى (حيث الكتل الذرية المتوسطة). هكذا عندما تنقسم نواة مثل $^{235}_{92}\mathrm{U}$ تتكون نوى $^{139}_{56}\mathrm{Ba}$ و $^{94}_{36}\mathrm{Kr}$ بطاقات ربط أعلى، وبالتالي يوجد إنزياح كتلة أكبر. إذن عندما تكتمل نواتج الإنحلال يكون قد حدث نقصان في الكتلة. إنها الكتلة التي تحولت إلى طاقة مكافئة.

يعتبر النظير $^{235}_{92}\mathrm{U}$ نظيراً منشطراً ، والطاقة الصادرة عن إنقسام كيلوغرام واحد من يورانيوم-235 تعادل الطاقة الناتجة عن حرق 3,000 طن من الفحم الحجري أو 13,200 برميل من الزيت.



شكل 5-20 مخطط طاقة الربط النووي لعدد من النظائر الشائعة

الكتلة الحرجة

يبدأ التفاعل النووي بعد أن تبلغ كتلة من نظير منشطر مثل يورانيوم-235 قيمة دنيا هي ' الكتلة الحرجة' . النيوترونات الحرة الناتجة عن عمليات الإنشطار، وعددها في المتوسط 2-5 نيوترون من كل نواة، تتسبب في إنشطارات نووية جديدة وحينئذ يتواصل تحرر النيوترونات وتتواصل الإنشطارات ويستمر تفاعل تسلسلي ينتهي بالإنفجار (الشكل 20-6).

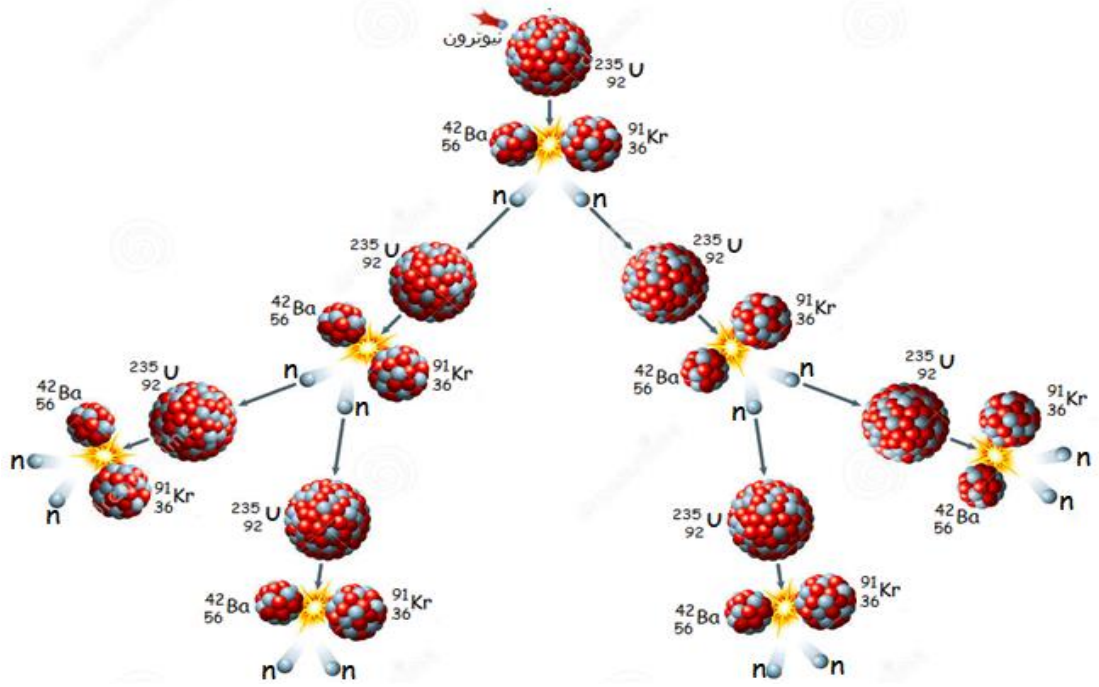
(ب) الاندماج النووي

الكتلة الحرجة هي أقل كمية من مادة منشطرة يجب توفرها ليبدأ ويستمر تفاعل نووي تسلسلي.

الاندماج النووي عبارة عن إلتحام نواتين خفيفتين و تكوين نواة أثقل. تفاعلات الاندماج في النظائر الخفيفة تفاعلات طاردة للحرارة تتكون فيها نواة بعدد كتلي أقل من 56.

يلاحظ في مخطط طاقة الربط النووي إنحدار حاد للمنحنى ناحية العناصر الخفيفة (أعداد كتلية أدنى من 56) وهبوط تدريجي ناحية العناصر الثقيلة (أعداد كتلية أعلى من 56).

ذلك يدل على أن طاقة الربط لكل جرام من الوقود النووي في تفاعل إندماجي تفوق ثلاثة أضعاف طاقة الربط في تفاعل إنشطاري.



شكل 20-6 إنشطار ^{235}U النووي التسلسلي

يعني ذلك أن طاقة التنشيط في تفاعلات الاندماج النووي كبيرة جداً، وعملياً يجب أن تتوفر كمية هائلة من الطاقة الحرارية تبلغ ملايين درجات سلزيوس لتجاوزها. توفير هذه الطاقة الحرارية والضغط اللازم لعملية الاندماج يتطلب تفجير قنبلة ذرية حول المادة.

تتواصل عمليات حرق الهيدروجين وتكوين الهيليوم في مركز الشمس حيث درجة الحرارة في حدود 15 مليون درجة سلزيوس. إندماج 4 بروتونات يكون 1 جزيء هيليوم و2 بوزترون:

$$4P \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2{}^{0}_{+1}e$$

تفاعلات الاندماج مثل تلك التي توفر الطاقة الحرارية والضوئية في الشمس والنجوم الأخرى تجعلها من أهم مصادر الطاقة البديلة في المستقبل. ذلك لأن وقود هذه الطاقة هو الهيدروجين (H2) والديوتيريوم (D2) وهي من أكثر العناصر وفرة، ومعينها (البحار والمحيطات) لا ينضب. من ناحية أخرى المخلفات الناتجة عن عمليات الاندماج النووي غير مشعة ومتصالحة مع البيئة.



شكل 20-7 مفاعل نووي

(برج التبريد)

في عام 2015 بلغ عدد المفاعلات النووية لإنتاج الطاقة الكهربائية 440 مفاعل في دول العالم منها 150 في أوروبا و60 في الولايات المتحدة.

الاستخدامات المدنية للطاقة النووية

في إنتاج الطاقة الكهربائية

يكتمل توليد الحرارة وإنتاج البخار لتشغيل التوربينات المولدة للطاقة الكهربائية في المفاعلات النووية من خلال التحكم في عملية الإنشطار النووي.

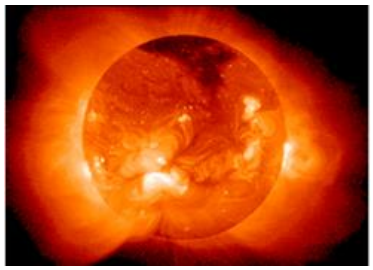
يمكن التحكم في حجم التفاعل النووي وسرعته ومنعه من الإنفلات. ذلك بالسيطرة على النيوترونات المتولدة خلال التفاعل النووي وإمكانية إمتصاصها ومن ثم ضبط معدل التفاعل.

تُمثل الطاقة النووية المصدر الرئيس للطاقة الكهربائية في العديد من الدول. طن واحد من اليورانيوم يوفر طاقة تفوق الطاقة المُنتجة من ملايين الأطنات من الوقود التقليدي (الزيت أو الفحم) الذي يشكل مصدراً أساسياً لملوثات الهواء.

المفاعل النووي (الشكل 20-8) تقنية متطورة يُراعى فيها مقاومة القدر الهائل من الطاقة التي تظهر في هيئة اشعاعات والطاقة الحرارية التي تصل إلى 1000 درجة سلزيوس، بالإضافة الى إحتمال حرائق يمكن أن تؤدي الى تفجير الفرن الذري.

الوقود النووي ومن أهم أنواعه وأكثرها استخداماً النظير يورانيوم-235 والنظير بلوتونيوم–239 تتخلله ' قضبان التحكم' وهي عبارة عن قضبان فولازية تحتوي على عناصر ماصة للنيوترونات مثل عناصر الكادميوم والفضة. هذه العناصر تمثل العامل الرئيس في كبح التفاعل النووي واستمرار التفاعل في مستويات سليمة حيث يمكن رفع القضبان أو خفضها حسب الحاجة.

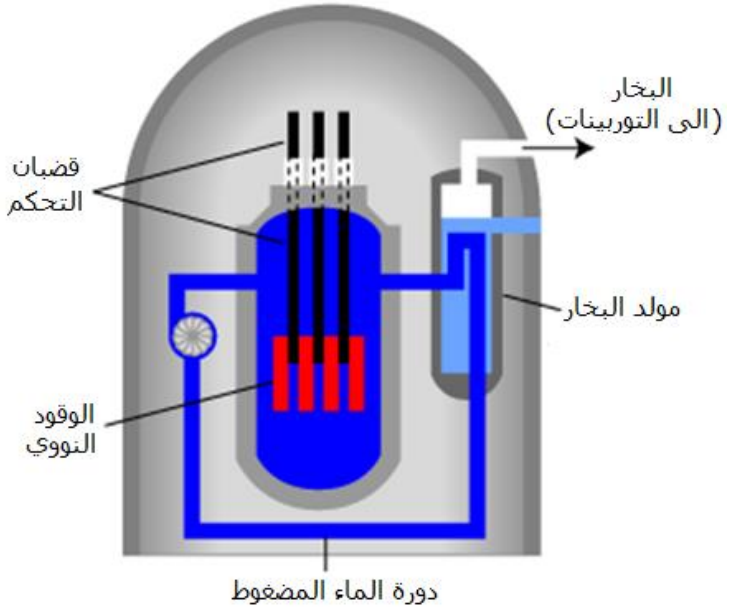
توجد 'مثبطات النيوترون' حول الوقود النووي و مهمتها تهدئة النيوترونات السريعة وتحويلها إلى نيوترونات حرارية صالحة لإستدامة التفاعل الإنشطاري. المواد الأكثر شيوعاً في هذا المجال هي الماء الخفيف والماء الثقيل والجرافيت.



تبلغ درجة الحرارة في مركز الشمس 20 مليون درجة سلزيوس.

تفاعلات الاندماج النووي توفر طاقة الحياة على الأرض.

نسبة النظير يورانيوم-235 في الخام الطبيعي في حدود 0.7 %. لأجل أن يبدأ ويستمر تفاعل نووي تسلسلي يجب أن تكون نسبة النظير المنشطر في الوقود النووي في حدود 3 – 5 %.
عمليات معالجة الوقود لزيادة نسبة النظير المنشطر يطلق عليها 'تخصيب اليورانيوم'.



شكل 20-8 رسم تخطيطي لمفاعل نووي

في المجالات الطبية

تستخدم التقنية النووية في التشخيص الطبي وفي العلاج الإشعاعي. العديد من العناصر الكيميائية تتركز في أماكن مميزة من جسم الإنسان وذلك حسب وظائفها في الأنسجة المختلفة. على سبيل المثال يوجد عنصر اليود في الغدة الدرقية والحديد في الدم والفسفور في العظام. تستخدم النظائرالمشعة لأغراض التشخيص والعلاج في هذه الأعضاء. النظير يود- 131 يستخدم في تشخيص وفي علاج أمراض الغدة الدرقية، الحديد-59 يستخدم في تحديد مسارخلايا الدم الحمراء ومعدل تحطمها، والفسفور-32 في تشعيع العظام .
جهازالتصوير المقطعي لانبعاث البوزترون (PETSCAN) جهاز تشخيصي مطوّر يستخدم في الكشف المتعلق بأنسجة المخ.
مشروب الجلوكوز المحتوي على النظير المشع كربون-11 يُعد كوجبة لإعداد المريض لعملية الكشف. النظير المشع (في سكر الجلوكوز) يتركز في أنسجة المخ والتصوير بأشعة جاما الناتجة من إتحاد البوزترون المنبعث مع الإلكترونات (1-20) يوفر صور ثلاثية الأبعاد لأنسجة المخ.

يعتبر النظير المثار تكنيتيوم-99 ورمزه ^{99m}Tc للنظير الأكثر استخداماً في مجال التشخيص الطبي بعمر نصف لا يتجاوز 6 ساعات.

تُستعمل أشعة جاما أيضاً في التشعيع العلاجي لتدمير الخلايا السرطانية (نسبة كبيرة من الخلايا السليمة تتأثر بالإشعاع لكنها تستعيد قدرتها ونشاطها).

في حفظ الأغذية

تُستخدم أشعة جاما الصادرة من كوبولت-60 على نطاق واسع في معالجة المحاصيل الزراعية ومختلف المنتجات الغذائية لإبادة البكتيريا والفطريات، وبالتالي زيادة فترات التخزين. أيضاً تستخدم أشعة جاما في تعقيم مياه الشرب والعقاقير .



شكل 9-20

وحدة معالجة تشعيع الأغذية بالنظير كوبولت-60.

تشعيع الأغذية يمارس في أكثر من 60 دولة حيث يعالج سنوياً ما يزيد عن 500 ألف طن متري من المنتجات الغذائية .

في الصناعة

تستخدم النظائر المشعة كمصادر للنيوترون و تستخدم أشعة ألفا في أجهزة إستكشاف البترول والغاز. أيضاً تستخدم أشعة جاما في التصوير الإشعاعي للكشف عن العيوب التي تشمل الشروخ أو الفراغات في الأجهزة والمعدات الحساسة مثل أجزاء المحركات وخطوط نقل الغاز وغيرها.

في الكيمياء العملية

تستخدم النظائرالمشعة في متابعة مسارات التفاعلات في الكيمياء الإحيائية وغيرها، وفي تحديد آلية (ميكانيكية) التفاعلات.

في تقدير أعمارالصخور والكائنات المتحجرة

لقد أصبح في الإمكان تقدير أعمار الصخور بحساب نسبة عنصر الرصاص في العينات الصخرية وذلك بعد معرفة عمر النصف للعناصر التي تضمحل وتتحول لنظائر الرصاص المستقرة التي تمثل نهاية السلاسل الإشعاعية (ملحق د). على سبيل المثال، إذا كانت النسبة $^{208}_{82}Pb/^{238}_{92}U$ في عينة تساوي 1.0 يكون عمر الصخرة في حدود 4.5 بليون عام (وهو عمر النصف ليورانيوم-238).

تقنية تقدير الأعمار بواسطة الكربون المشع ظهرت في منتصف القرن العشرين حيث أصبح من الممكن تقدير عينات من أصل بيولوجي بتعيين النسبة بين كربون-14 ($^{14}_{6}C$) وكربون- 12($^{12}_{6}C$).

كربون-14 نظير مشع بعمر نصف 5760 عام. هذا النظير يتولد من نيتروجين الهواء الجوي بتأثير النيوترونات القادمة مع الأشعة الكونية:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{P}$$

ذرات كربون-14 تهبط لطبقات الجو السفلى وتتحد مع الأكسجين لتكون غاز ثاني أكسيد كربون-14 ($^{14}CO_2$) الذي يختلط بثاني أكسيد الكربون العادي ($^{12}CO_2$) حتى تصل نسبة $^{14}CO_2$:$^{12}CO_2$ قيمة ثابتة (في حدود 10^{12}:1).

يدخل ثاني أكسيد الكربون في تركيب الخلايا النباتية خلال عمليات التمثيل الضوئي ومن ثم يصل للحيوان الذي يستقبله ويطرحه بإنتظام فتصبح النسبة ^{14}C \ ^{12}C في أنسجة الكائنات ثابتة ومساوية للنسبة في الهواء الجوي المحيط طالما كان الكائن على قيد الحياة.

بعد موت الكائن تبدأ النسبة ^{14}C \ ^{12}C في التناقص حيث ينقطع إمداد الكربون من المحيط بينما يتواصل إضمحلال النظير كربون -14 داخل الخلايا:

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\beta$$

الفرق في قيمة النسبة $^{14}C \setminus {}^{12}C$ بين الكائن الميت والكائن الحي يمثل مؤشراً للوقت المنقضي بعد موت الكائن.

مصداقية نتائج التقدير عادة تبدأ في الانخفاض بعد مرور 6 أعمار نصف لكربون-14، أي بالنسبة لعينات تزيد أعمارها عن 30,000 عام.

مثال 20-4

في عينة من شجرة متحجرة كانت النسبة $^{14}C \setminus {}^{12}C$ تساوى 3.0×10^{-13}
وكانت النسبة في الهواء الجوي (والنبات الحي) تساوي 1.2×10^{-12} .
إذا كان عمر النصف للنظير كربون-14 بقيمة 5730 عام، كم يكون عمر العينة؟

الإجابة

النسبة $^{14}C \setminus {}^{12}C$ في الكائن الحي تمثل قيمة أولية (N_0) في المعادلة (5)
النسبة $^{14}C \setminus {}^{12}C$ في العينة المتحجرة تمثل القيمة في الزمن t (N_t) في المعادلة (5)
فيكون:

$$N_0 = \quad 1.2 \times 10^{-12}$$
$$N_t = \quad 3.0 \times 10^{-13}$$

بعد حساب قيمة الثابت k و تعويض القيم N_0 و N_t في المعادلة يمكن إيجاد عمر العينة:

$$k = \frac{0.693}{5730} = \quad 1.209 \times 10^{-4}\text{y}^{-1}$$

$$Ln \left(\frac{1.2 \times 10^{-12}}{3.0 \times 10^{-13}}\right) = \left(1.21 \times 10^{-4} y^{-1}\right) t$$

$$4.0 = \quad (1.21 \times 10^{-4})t$$
$$t \quad = 1.2 \times 10^{4} y$$

عمر العينة في حدود 12,000 عام

تمرين 20-4

في عينة من عظام متحجرة كانت الفعالية النوعية تساوي 5.22 إنحلال\ دقيقة.جم (5.2 d/min.g). إذا كانت للنسبة $^{14}C \setminus {}^{12}C$ في الكائنات الحية فعالية نوعية تساوي 15.3 كم يكون عمر العينة؟

الاستخدامات الحربية للطاقة النووية

الأسلحة النووية الإنشطارية

تستخدم نظائر يورانيوم -235 و بلوتونيوم -239 في الأسلحة النووية الإنشطارية التي تشمل القنابل الذرية والرؤوس النووية في الصواريخ العابرة للقارات. التفجير النووي يبدأ حالما تتجمع الكتلة الحرجة، وتستمر سلسلة الأنشطارات دون كابح أو سيطرة فترتفع درجات الحرارة وتنتشر الإشعاعات النووية المدمرة في كل الإتجاهات.
استخدم السلاح النووي في الحرب العالمية الثانية عندما دمرت القنابل الذرية مدينتي هيروشيما (يورانيوم-235) و ناجازاكي (بلوتونيوم – 239) في اليابان عام 1945 وذلك بما يعادل 20 ألف طن من مادة تي- ان- تي (TNT) المتفجرة.



شكل 20-9

مدينة هيروشيما
بعد قصفها بقنبلة ذرية صباح 6 أغسطس 1945.

القنبلة المُؤسسة على 1 كغم من يورانيوم-235 حصدت أرواح 80,000 إنسان خلال 50 ثانية !

الاندماج النووي

الاندماج النووي ويطلق عليه أيضاً 'التفجير النووي الحراري' أو القنبلة الهيدروجينية ينتج عن دمج نوى خفيفة أهمها نوى الديوتيريوم ($^{2}_{1}H$) والتريتيوم ($^{3}_{1}H$) لتكوين الهيليوم ($^{4}_{2}He$). يُحث التفاعل بقنبلة ذرية وتبدأ سلسلة من عمليات الاندماج بين النوى. الفرق في الكتلة بين النوى الملتحمة والنواة المتكونة يتحول إلى طاقة.

طاقة واحد كيلوغرام من مواد التفجير النووي الحراري تعادل ما يقارب 50 ميجا طن (50 مليون طن) من المواد المتفجرة التقليدية.



شكل 20-10

بدايات تجارب التفجير النووي الحراري (القنبلة الهيدروجينية)، مارس 1954 الولايات المتحدة الأمريكية.



يمثل إلتحام الديوتيريوم والتريتيوم وتكوين نواة الهيليوم التفاعل الرئيس في القنبلة الهيدروجينية.

مختصر الفصل

- تشمل أنماط الإنحلال النووي الملاحظة في النظائر المشعة الطبيعية إنحلال ألفا (α) وإنحلال بيتا (β) وجاما (γ). إشعاع بوزترون نادر في الطبيعة ويوجد في النظائر المحضرة صناعياً. و ينحصر أسر الكترون في النظائر المحضرة صناعياً.
- تصبح النواة أكثر استقراراً بعد الإنحلال النووي.
- جميع العناصر الأثقل من الرصاص ليس لها أي نظير مستقر(كل نظائرها مشعة). بعض النظائر المشعة مثل يورانيوم -238 تتواجد في القشرة الأرضية بسبب طول أعمار النصف.
- عمر النصف ($t_{1/2}$) له قيمة ثابتة خاصة بكل نظير ويساوي الوقت اللازم لإضمحلال نصف عينة من النظير.
- لا يتأثر معدل سرعة الإنحلال الإشعاعي بعوامل مثل درجة الحرارة والضغط ولا بوجود العنصر في هيئته الحرة أو في مركب.
- يمكن توقع إشعاع معين من نواة معينة بالإطلاع على حزام الاستقرار.
- الإنشطار النووي هو إنقسام نواة ثقيلة إلى نوى أخف، وهو تغير طارد للحرارة بالنسبة لنظائر بعدد كتلي (A) أعلى من 56.
- الاندماج النووي عبارة عن التئام نواتين خفيفتين وتكوين نواة أثقل، التغير يكون طارداً للحرارة في حالة نظائر بعدد كتلي أدنى من 56.

تمارين الفصل

1-20 2.0 جم من مادة مشعة بعمر نصف 15 يوم حُضرت صباح يوم 1\1\2010 .
مساء يوم 1 \3\2010 يكون قد تبقى من العينة:
(أ) 1.0 جرام (ب) 0.5 جرام (ج) 0.0 جرام (د) 0.125 جرام

2-20 استنتج نواتج التفاعلات النووية التالية:

(a) إنحلال كربون-14 بإشعاع بيتا (b) إشعاع بوزترون من بورون -8
(c) أسر الكترون بواسطة يود-125 (d) إشعاع ألفا بواسطة رادون - 210
(e) إشعاع جاما من ^{56m}Ni

3-20 احسب طاقة الربط بوحدة ميجا الكترون فولت بالنسبة للنظير يورانيوم -235 إذا كانت الكتلة الذرية للنظير تساوي 235.0349 وحدة كتلة ذرية (amu).

4-20 احسب طاقة الربط للنيوكلون بوحدة ميجا الكترون فولت بالنسبة للنظير حديد-56 إذا كانت الكتلة الذرية للنظير تساوي 55.934939 وحدة كتلة ذرية (amu).

5-20 استنتج طرق إنحلال النظائر التالية:

$$^{14}C,\quad ^{3}H,\quad ^{11}C,\quad ^{233}U,\quad ^{138}La$$

6-20 عبر عن وصف التفاعلات النووية التالية بمعادلات موزونة:

أ- إضمحلال النظير يورانيوم-238 خلال إشعاع ألفا

ب- إضمحلال النظير ^{230}Th خلال إشعاع ألفا

ج- إضمحلال النظير ^{234}Th خلال إشعاع بيتا

د- إضمحلال النظير ^{192}Au خلال أسر إلكترون

هـ- إضمحلال النظير r خلال إنحلال بيتا

7-20 اكمل الفراغات في المعادلات النووية التالية:

$$^{37}_{19}\mathrm{K} \rightarrow \ldots\ldots + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$$

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} \rightarrow \cdots + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow \cdots + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{137}_{52}\mathrm{Te}$$

$$^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}He \rightarrow \cdots + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{1}_{1}H \rightarrow \cdots + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

8-20 اكتب المعادلات النووية للتفاعلات التالية:

إنحلال ^{210}Bi بإشعاع ألفا

إندماج كاليفورنيوم-252 وبورون-10

9-20 في عينة يضمحل النظير $^{205}_{83}Bi$ بمعدل 3000 إنحلال في الساعة. إذا كان عمر النصف للنظير يساوي 15.31 يوم ، كم يكون عدد الذرات في العينة؟

10-20 عينة خشبية أظهرت معدل إنحلال بمقدار 15 إنحلال في الساعة. في عينة حديثة من نفس عينة الخشب كان معدل الإنحلال 30 إنحلال في الساعة. كم يكون عمر العينة؟

11-20 ما هي النويدة الناتجة من إنحلال ^{232}Pa عن طريق إشعاع ألفا؟

12-20 ما هي النويدة الناتجة عن إنحلال ^{243}Am عن طريق إشعاع بيتا؟

13-20 اكمل المعادلات النووية التالية:

(أ) $Be + {}^{1}H \longrightarrow \cdots + \gamma$

(ب) ${}^{7}Li + {}^{2}H \longrightarrow {}^{8}Be + \cdots$

(ج) ${}^{12}C + \cdots \longrightarrow {}^{12}B + {}^{1}H$

14-20 اكتب المعادلة النووية الموزونة لإضمحلال النظير كلور-36 بأسر الكترون.

15-20 عينة تحتوي علي 10.0 ملغم رادون – 222 . حدث تلاشي خلال 7.0 أيام ليتبقى من العينة مقدار 2.82 ملغم. احسب ثابت الإنحلال (k) لرادون-222.

16-20 سترونشيوم -90 أحد النواتج العرضية من الوقود النووي في المفاعلات النووية. خطورة السترونشيوم ناتجة عن تشابه العنصر في الخواص الكيميائية والبيولوجية مع عنصر الكالسيوم، فهو يرافقه في الوصول للحليب ومن ثم للإنسان حيث يستقر النظير المشع في نخاع العظام.
إذا كانت الفعالية في عينة من سترونشيوم -90 تساوي 1.2×10^{12} إنحلال في الثانية، احسب نسبة النوى التي تضمحل بعد 59 عام.

(عمر النصف للنظير سترونشيوم-90 = 29 عام)

17-20 بالاستعانة بمخطط حزام الاستقرار (الشكل 20-1) بين ما إذا كان أي من النظائر التالية مستقراً أم يضمحل بإشعاع ألفا، أم يضمحل بإشعاع بيتا.

(أ) $^{40}_{20}Ca$ (ب) $^{54}_{25}Mn$ (ج) $^{210}_{84}Po$

18-20 صخرة تحتوي على 0.257 ملجم من النظير رصاص-206 مع كل ملجم يورانيوم-238 . إذا كان اليورانيوم يتحول إلى رصاص بعمر نصف يساوي 4.5×10^{9} عام. كم يكون عمر الصخرة ؟

19-20 احسب الطاقة بوحدة ميجا الكترون فولت (MeV) الصادرة من التفاعل التالي:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

20-20 احسب الطاقة بوحدة ميجا الكترون فولت (MeV) الصادرة من تحطم 3 جسيمات ألفا.

21-20 عينة مشعة من نظير للعنصر (Z = 22) تلاشت بنسبة 90% خلال 10 أعوام. كم يكون عمر النصف للنظير؟

22-21 احسب عمر النصف في التفاعلات التالية:

1. 4.00 جم من مادة مشعة تركت لتضمحل فتبقى منها بعد 40 دقيقة 0.80 جم
2. 9.00 جم من مادة مشعة تركت لتضمحل فتبقى منها بعد 24 دقيقة 0.50 جم

$$^{60m}\mathrm{Co}, \ ^{12}\mathrm{C} \ , ^{13}\mathrm{N}, ^{14}\mathrm{C}, ^{14}\mathrm{N}$$

23-20 حدد (أ) النظائر (ب) متعادلات النيوترون (ج) متساويات الكتل و (د) الأيزوميرات نووية في النويدات أعلاه.

24-20 احسب عدد الذرات في عينة كتلتها 1.00 جم من النظير كربون-14

25-20 ما هي كتلة النظير-14 التي تظهر فعالية بقيمة 2.00 ملي كوري؟

26-20 عينة تضمحل حسب المعدلات في القائمة التالية. كم يكون عمر النصف للنويدة؟

الزمن (ساعة)	الفعالية (معدودة\دقيقة)
0	2000
5	1984
50	1848
500	904
1250	276

ملحق أ فيزياء الجسيمات

تُصنّف مكونات الكون في فيزياء الجسيمات إلى:

(أ) فيرميونات (Fermions)

(ب) بوزونات (Bosons).

(أ) الفيرميونات تنصاع لمبدأ باولي (الفصل 8) ولها عدد مغزلي بقيمة 1/2 وتشمل النيوترونات و البروتونات و الإلكترونات.
(ب) البوزونات تشمل الفوتونات والجلوونات (gluons) ولا تنصاع لمبدأ باولي (بعدد مغزلي صحيح).

الفيرميونات تُكوِن جميع مادة الكون المنظور وتنقسم إلى:

هادرونات (Hadrons) وهي عائلة تتكون من جسيمات دون-الذرية مفردها يسمى كوارك (Quark) و لبتونات (leptons). والأخيرة تشمل الإلكترون والنيوترينو (Neutrino).

للكوارك الواحد 1.0 وحدة كتلة ذرية (u) و الكوارك نوعان:

أ- كوارك صاعد (up Quqrk)، رمزه u وشحنته الكهربائية = $+\frac{2}{3}$

ب- كوارك هابط (Down Quark)، رمزه d وشحنته الكهربائية = $-\frac{1}{3}$

هكذا يتكون البروتون من $2u + 1d$:

كتلة = $\left(2 \times \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{3}\right)\right)$ = 1.0 وحدة كتلة ذرية (u)

شحنة = $\left(2 \times \left(+\frac{2}{3}\right) + \left(-\frac{1}{3}\right)\right)$ = +1

ويتكون النيوترون من $2d + 1u$:

كتلة = $\left(2 \times \left(\frac{1}{3}\right) + \left(\frac{1}{3}\right)\right)$ = 1.0 وحدة كتلة ذرية (u)

شحنة = $\left(2 \times \left(-\frac{1}{3}\right) + \left(+\frac{2}{3}\right)\right)$ = 0

ملحق ب تحويل وحدات القياس بطريقة العامل المصنف

طريقة العامل المصنف (التحليل البعدي) تتيح تحويل قيمة معينة إلى قيمة مقابلة بوحدة مختلفة دون أن يحدث تغيير في القيمة وذلك بإتباع الخطوات التالية:

1. إختر معامل التحويل المناسب الذي يربط بين وحدات البداية والوحدات المطلوبة.
2. أكتب معاملات التحويل في هيئة كسور متتابعة تشتمل على وحدات في البسط وأخرى في المقام.
3. إستخدم عمليات القسمة أو الضرب أو الحزف لأي وحدة في البسط أو المقام للتخلص من الوحدات عدا الوحدة المطلوبة.
4. تأكد من مراعات الأرقام المعنوية في الإجابة النهائية مع ملاحظة الأعداد المثبتة في تحويل الوحدات المترية و الدولية

القاعدة العامة لتحويل الوحدات بطريقة العامل المصنف

$$\text{الوحدات المطلوبة} = \text{وحدات البداية} \times \frac{\text{الوحدات المطلوبة}}{\text{وحدات البداية}}$$

حسب هذه القاعدة يمكنك مثلاً حساب عدد السنتمترات في عدد من الأمتار أو عدد الساعات في عدد من الايام ...

مثال 1

حساب عدد السنتمترات في 4 أمتار

من قوائم تحويل الوحدات، 1 متر = 100 سنتمتر

أ- حول هذه القيم إلى نسبة:

$$\frac{1 \text{ متر}}{100 \text{ سم}} \quad \text{أو} \quad \frac{100 \text{ سم}}{1 \text{ متر}}$$

ب- إختر النسبة التي تتيح إلغاء الوحدات غير المرغوبة ثم اضرب القيمة الأولية (4 متر) في النسبة للحصول على القيمة بالوحدات المطلوبة (سنتمترات)

$$4 \text{ متر} \times \frac{100 \text{ سم}}{1 \text{ متر}} = 400 \text{ سم}$$

مثال 2

حساب عدد الأيام في 192 ساعة

1 يوم = 24 ساعة

أكتب القيم في هيئة كسور :

$$\text{(أ) } \frac{24 \text{ ساعة}}{\text{يوم}} \quad \text{(ب) } \frac{\text{يوم}}{24 \text{ ساعة}}$$

إختر من هذه الحدود الكسر الذي يُبقي على الوحدة المطلوبة واحصل على النتيجة بالضرب في (192 ساعة).

العلاقة (ب) هي الأنسب:

$$192 \text{ ساعة} \times \frac{\text{يوم}}{24 \text{ ساعة}} = 8 \text{ يوم}$$

في حالات أكثر تعقيداً يمكنك إستخدام سلسلة من النسب في صيغة متعددة الخطوات وتكون القاعدة:

$$\text{الوحدات المطلوبة} = \frac{\text{وحدات مطلوبة}}{\text{وحدات مترابطة}} \times \frac{\text{وحدات مترابطة}}{\text{الوحدات الأولية}} \times \text{الوحدات الأولية}$$

مثال 3 تحويل السرعة من 47 ميل\ساعة إلى متر\دقيقة

(1) حول ميل\ساعة إلى كلم\ساعة

(2) حول كلم\ساعة إلى متر ساعة

(3) حول متر ساعة إلى متر\دقيقة

$$\frac{\text{مبل}}{\text{ساعة}} \Leftarrow \frac{\text{كلم}}{\text{ساعة}} \Leftarrow \frac{\text{متر}}{\text{ساعة}} \Leftarrow \frac{\text{متر}}{\text{دقيقة}}$$

العلاقات المطلوبة:

1.0ميل = 1.61 كلم ، 10^3 متر =1.0 كلم ، 60 دقيقة = 1.0 ساعة

$$\frac{1.61 \text{ كلم}}{1.0 \text{ ميل}} \qquad \frac{10^3 \text{متر}}{1.0 \text{ كلم}} \qquad \frac{1.0 \text{ ساعة}}{60 \text{ دقيقة}}$$

حساب السرعة بوحدة متر\دقيقة:

$$\frac{47 \text{ ~~ميل~~}}{\text{~~ساعة~~}} \times \frac{1.61 \text{ ~~كلم~~}}{\text{~~ميل~~}} \times \frac{10^3 \text{متر}}{\text{~~كلم~~}} \times \frac{1.0 \text{ ~~ساعة~~}}{60 \text{ دقيقة}} = 1261.17 \text{ متر\دقيقة}$$

ملحق ج معادلة شرودنجر

كانت معادلة شرودنجر ومبدأ الإرتياب للفيزيائي هايزنبرج والطبيعة المزدوجة للألكترون لـلعالم دو برويي، بمثابة المعاول التي هدمت نظرية العالم بور التقليدية (مفهوم المدارات).

تمثل المعادلة الموجية التي قدمها الفيزيائي إرفين شرودنغر عام 1925 الأساس العلمي المتعلق بعالم الاشياء الصغيرة والمُسمى بميكانيكا الكم. للمعادلة أهمية أساسية في الفيزياء الذرية توازي أهمية قوانين نيوتون المتعلقة بحركة الأشياء الكبيرة في الميكانيكا الكلاسيكية.

شرودنجر طبق نظريته على ذرة الهيدروجين وتمكن من وصف حالات الإلكترون الكمومية حيث الدالة المحتملة في الإستاتيكا الكلاسيكية تتناسب مع القيمة:

e^2/r

حيث تمثل e شحنة الإلكترون و r بُعد الإلكترون عن الشحنة الموجبة في النواة (البروتون) و التي تساوي الشحنة e.

الحل الرياضي للمعادلة يفضي إلى دالة موجية (Ψ)، و هي دالة لموقع الإلكترون يمكن تقسيمها إلى ثلاث دوال في ثلاثة إتجاهات. هذه الدوال تتميز بثلاثة أعداد صحيحة (n, l, m) أطلق عليها أعداد الكم.

شرودنجر زعم أن الإلكترون منتشر في الفضاء وأن كثافته عند x,y,z تعادل مربع الدالة الموجية (Ψ^2) عند تلك النقطة. بتعبير آخر، Ψ^2 تمثل إحتمال وجود الإلكترون عند x,y,z. هكذا يتضح مفهوم الأفلاك (الأوربتالات) ذات الثلاثة أبعاد واستخدامها بديلاً لمدارات بور ذات البعدين.

أعداد الكم الناتجة عن حل معادلة شرودنغر :

عدد الكم الرئيس n

عدد الكم الفرعي l

عدد الكم المغناطيسي m_l

عدد الكم المغزلي m_s

معادلة شرودنجر:

$$h\frac{\partial}{\partial}\psi(r,t) = -\frac{h^2}{2m}\nabla^2\psi(r,t) + V(r,t)\ \psi(r,t)$$

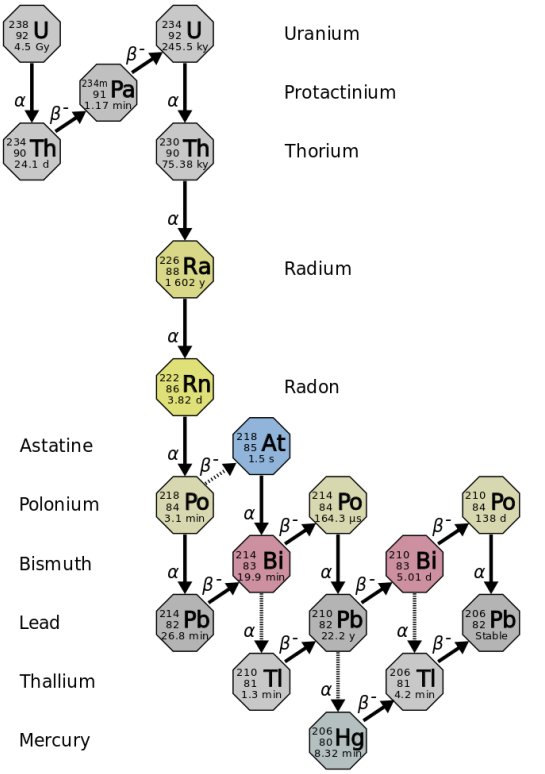
حيث:

h	ثابت بلانك (6.626×10^{-34} جول.ث)
ψ	دالة موجية
m	كتلة الجسيم
∇^2	عامل يساوي $\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

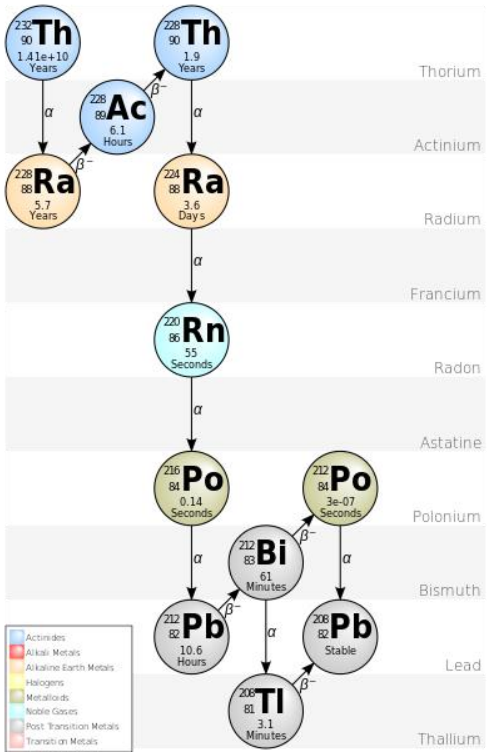
ملحق د السلاسل الإشعاعية

تعني سلسلة إنحلال إشعاعي (أو سلسلة إشعاعية) واحدة من أربع مجموعات منفصلة مكونة من نويدات عناصر ثقيلة غير مستقرة يتوالى إنحلالها بإشعاع ألفا وبيتا حتى تتكون نواة مستقرة. بإنحلال النواة 'الأم ' تتكون نواة 'وليدة' . النواة الوليدة ما لم تكن مستقرة تصبح بدورها أمّاً لنواة وليدة أخرى. تعاقب أم – وليدة يبدأ وينتهي خلال العناصر بأعداد ذرية أكبر من 81 (الرقم الذري لعنصر ثاليوم Tl).

عند إنحلال النظير يورانيوم-238 ($^{238}_{92}U$) يتكون النظير ثوريوم-234 ($^{234}_{90}Th$) وهذا بدوره يشع ليكون بروتاكتينيوم-234 ($^{234}_{91}Pa$) الذي يضمحل حتى ينتهي الحال بالنظير رصاص-206 ($^{206}_{82}Pb$). هذه هي سلسلة إنحلال يورانيوم-238 ويطلق عليها سلسلة راديوم حيث تحتوي على نظير الراديوم الأكثر استقراراً($^{226}_{88}Ra$).
توجد سلاسل إشعاعية أخرى أهمها سلسلة إشعاع يورانيوم-235 التى تنتهى بالنظير رصاص-207 ($^{207}_{82}Pb$) و سلسلة إنحلال ثوريوم-232 ($^{232}_{90}Th$) التي تنتهى بالنظير رصاص-208 ($^{208}_{82}Pb$).



سلسلة إنحلال الراديوم (سلسلة يورانيوم) تبدأ بيورانيوم- 238 ($^{238}_{92}U$) (4.5 بليون سنة) وتنتهي برصاص- 206 ($^{206}_{82}Pb$).



سلسلة إنحلال ثوريوم-232 ($^{232}_{90}Th$) التي تنتهى بالنظير رصاص-208 ($^{208}_{82}Pb$).

ملحق هـ العلاقة بين ثابت اتزان الضغوط الجزئية (K_p) وثابت اتزان التركيز (K_c)

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

حسب معادلة التفاعل الإفتراضي أعلاه، يمكن كتابة صيغة الاتزان التالية:

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

ومن معادلة الغاز المثالي

$$PV = nRT$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) RT \qquad P = CRT$$

حيث $\left(\frac{n}{V}\right) = (C)$ = التركيز

بتعويض قيمة الضغط في المعادلة:

$$K_p = \frac{(C_C \times RT)^c (C_D \times RT)^d}{(C_A \times RT)^a (C_B \times RT)^b}$$

$$K_p = \frac{(C_C)^c (C_D)^d}{(C_A)^a (C_B)^b} \times \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

$$K_p = K\,(RT)^{\Delta n}$$

حيث (Δn) تساوي الفرق بين مجموع معامل النواتج والمتفاعلات:

Δn = (c+d) - (a+b)

مثال

$$2H_2S_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + S_{2(g)}$$

للتفاعل أعلاه إذا كانت قيمة ثابت الاتزان (K_p) :

$K_p = 2.21 \times 10^{-6} atm$

أحسب ثابت الاتزان للتفاعل أعلاه عند 24°C.

الإجابة

T = 24 + 273 297K $\qquad \Delta n$ = (2+1) -2 = 1

بتعويض القيم في المعادلة:

$$\therefore K = 9.1 \times 10^{-8}\ mol.L^{-1}$$

ملحق و الإنتروبيا واللا-نظام

الإنتروبيا ورمزها (S) مصطلح يتعلق بتغيير طبيعة المادة في نظام ديناميكا حرارية، و بالتحول نحو حالة أكثر انتشارية (عشوائية). الانتشار (أو الا-نظام) يتيح حرية حركة الجسيمات خلال المادة و يمنح المزيد من الفرص لتوزيع الطاقة الحركية في النظام.
يمكن توضيح مفهوم الانتروبيا وتوزيع الطاقة بمقارنة جسيمات المادة في حالاتها الثلاث؛ فبينما تكون الجسمات متماسكة ومحصورة في أماكنها في الحالة الصلبة فإنها تنطلق من اماكنها وتتحرك بحرية في الحالة السائلة، فتجد مجالاً أوسع لتوزيع طاقتها الحركية. بعد ذلك يتاح لجسيمات المادة المزيد من حرية الحركة والانتشار ومن ثم المزيد من الإستقرار بالتحول من الحالة الصلبة إلى السائلة أو من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية.

هكذا تتحول مادة صلبة إلى مادة سائلة أو مادة سائلة إلى غاز فيكون التغير في الانتروبيا تغير موجب ($\Delta S > 0$). بتعبير آخر؛ الانتروبيا (S) في الحالة السائلة أعلى منها في الحالة الصلبة ($S_{صلب} < S_{سائل}$)، وفي الحالة الغازية أعلى من السائلة ($S_{سائل} < S_{غاز}$).

حسب القانون الثاني للديناميكا الحرارية: في أي نظام معزول لا يُشاهد إنخفاض في الانتروبا بل تستمر في الزيادة حتى يصل النظام حالة من التوازن حيث أعلى قيمة للإنتروبيا.



ينصهر الثلج تلقائياً بعد أن تتجاوز درجة الحرارة درجة الصفر سلزيوس ($0°C$). بعد ذلك يستمر انصهار الثلج (التغير من الحالة الصلبة إلى السيولة) رغماً عن كونه تغيراً غير مؤاتياً (تغير ماص للحرارة). الزيادة المضطردة في الإنتروبيا هي المسئولة عن دفع هذا التغيير.

ملحق ز التوزيع الإلكتروني للذرات في الحالة الأرضية

الرمز	توزيع إلكتروني	الرمز	توزيع إلكتروني	الرمز	توزيع إلكتروني	الرمز	توزيع إلكتروني	الرمز	توزيع إلكتروني
H	$1s^1$	V	$[Ar]3d^34s^2$	Rh	$[Kr]4d^85s^1$	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	Ac	$[Rn]6d^17s^2$
He	$1s^2$	Cr	$[Ar]3d^54s^1$	Pd	$[Kr]4\ d^{10}$	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	Th	$[Rn]6d^27s^2$
Li	$[He]2s^1$	Mn	$[Ar]3d^54s^2$	Ag	$[Kr]4\ d^{10}5s^1$	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	Pa	$[Rn]5f^26d^17s^2$
Be	$[He]2s^2$	Fe	$[Ar]3d^64s^2$	Cd	$[Kr]4\ d^{10}5s^2$	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	U	$[Rn]5f^36d^17s^2$
B	$[He]2s^22p^1$	Co	$[Ar]3d^74s^2$	In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	Np	$[Rn]5f^46d^17s^2$
C	$[He]2s^22p^2$	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	Sn	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	Hf	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	Pu	$[Rn]5f^67s^2$
N	$[He]2s^22p^3$	Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	Sb	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	Ta	$[Xe]4f^{14}d^26s^2$	Am	$[Rn]5f^77s^2$
O	$[He]2s^22p^4$	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	Te	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	W	$[Xe]4f^{14}d^46s^2$	Cm	$[Rn]5f^76d^27s^2$
F	$[He]2s^22p^5$	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	Re	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$	Bk	$[Rn]5f^97s^2$
Ne	$[He]2s^22p^6$	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	Os	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$	Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$
Na	$[Ne]3s^1$	As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	Cs	$[Xe]6s^1$	Ir	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$
Mg	$[Ne]3s^2$	Se	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	Ba	$[Xe]6s^2$	Pt	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$	Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$
Al	$[Ne]3s^23p^1$	Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	La	$[Xe]5d^16s^2$	Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$
Si	$[Ne]3s^23p^2$	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	Hg	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$
P	$[Ne]3s^23p^3$	Rb	$[Kr]5s^1$	Pr	$[Xe]4f^36s^2$	Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	Lr	$[Rn]5f^{14}7s^27p^2$
S	$[Ne]3s^23p^4$	Sr	$[Kr]5s^2$	Nd	$[Xe]4f^46s^2$	Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	Db	$[Rn]5f^{14}6d^27s^2$
Cl	$[Ne]3s^23p^5$	Y	$[Kr]4d^15s^2$	Pm	$[Xe]4f^56s^2$	Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	Rf	$*[Rn]5f^{14}6d^37s^2$
Ar	$[Ne]3s^23p^6$	Zr	$[Kr]4d^25s^2$	Sm	$[Xe]4f^66s^2$	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$		
K	$[Ar]4s^1$	Nb	$[Kr]4d^45s^1$	Eu	$[Xe]4f^76s^2$	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$		
Ca	$[Ar]4s^2$	Mo	$[Kr]4d^55s^1$	Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$		
Sc	$[Ar]3d^14s^2$	Tc	$[Kr]4d^55s^2$	Tb	$[Xe]4f^96s^2$	Fr	$[Rn]7s^1$		
Ti	$[Ar]3d^24s^2$	Ru	$[Kr]4d^75s^1$	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	Ra	$[Rn]7s^2$		

ملحق ح جهد القطب القياسي لبعض العناصر عند 298K

لتفاعل النصفي للإختزال في المهبط	E^o الجهد القياسي (فولت)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.78
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.33
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.23
$NO_3^-(aq) + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O(l)$	+0.96
$(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)^+\underline{Ag}$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(s)$	+0.77
$(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)_2\underline{I}$	+0.54
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.520
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.340
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.0000
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.04
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.25
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.44

ملحق ط ثابت حاصل الذائبية (Ksp)لبعض الأملاح شحيحة الذوبانية

المركب		Ksp
كربونات الباريوم	$BaCO_3$	2.0×10^{-9}
كربونات الكادميوم	$CdCO_3$	1.8×10^{-14}
كربونات الكالسيوم	$CaCO_3$	3.3×10^{-9}
كربونات المغنيزيوم	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}
كربونات النحاس الثنائي	$CuCO_3$	3×10^{-12}
كربونات رصاص ثنائي	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}
كربونات الخارصين	$ZnCO_3$	1.0×10^{-10}
كرومات الباريوم،	$BaCrO_4$	2.1×10^{-10}
كرومات الكالسيوم	$CaCrO_4$	1×10^{-8}
كرومات الرصاص الثنائي	$PbCrO_4$	2.3×10^{-13}
كرومات الفضة	Ag_2CrO_4	2.6×10^{-12}
سينيد الزئبق الأحادي	$Hg_2(CN)_2$	5×10^{-40}
سينيد الفضة	$AgCN$	2.2×10^{-16}
فلوريد الباريوم	BaF_2	1.5×10^{-6}
فلوريد الكالسيوم	CaF_2	3.2×10^{-11}
فلوريد الرصاص الثنائي	PbF_2	3.6×10^{-8}
فلوريد المغنيزيوم	MgF_2	7.4×10^{-9}

المركب		Ksp
كلوريد الفضة	$AgCl$	1.8×10^{-10}
كلوريد النحاس الأحادي	$CuCl$	1.9×10^{-7}
بروميد الفضة	$AgBr$	5.0×10^{-13}
كلوريد الرصاص	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}
يوديد الرصاص	PbI_2	7.9×10^{-9}
يوديد الفضة	AgI	8.3×10^{-17}
هيدروكسيد حديد ثلاثي	$Fe(OH)_3$	1.6×10^{-39}
هيدروكسيد الألومنيوم	$Al(OH)_3$	3×10^{-34}
هيدروكسيد الكادميوم	$Cd(OH)_3$	7.2×10^{-15}
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$	6.5×10^{-6}
فوسفات الفضة	Ag_3PO_4	2.6×10^{-18}
فوسفات الكالسيوم	$Ca_3(PO_4)_2$	1.2×10^{-29}
كبريتات الباريوم	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
كبريتات الكالسيوم	$CaSO_4$	2.4×10^{-5}
كبريتيد الكادميوم	CdS	1.0×10^{-24}
كبريتيد الزئبق لثنائي	HgS	2×10^{-50}
كبريتيد الفضة	Ag_3S	8×10^{-48}

ملحق ي ثابت التأين (K_a) لبعض الحموض الضعيفة

الحمض	الصيغة	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
أكساليك	$HOOCCOOH$	5.60×10^{-2}	5.42×10^{-5}	
إيثانويك	CH_3COOH	1.75×10^{-5}		
أيوديك	HIO_3	1.7×10^{-1}		
بكريك	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	4.3×10^{-1}		
بنزويك	C_6H_5COOH	6.28×10^{-5}		
بوريك	H_3BO_3	5.81×10^{-10}		
بيرأيوديك	H_5IO_6	2×10^{-2}	5×10^{-9}	
بيروكسيد الهيدروجين	H_2O_2	2.2×10^{-12}		
ترتريك	$HOOC(CHOH)_2COOH$	9.20×10^{-4}	4.31×10^{-5}	
زرنيخ	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
ستريك	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	7.45×10^{-4}	1.73×10^{-5}	4.02×10^{-7}
سينيك	$HOCN$	3.5×10^{-4}		
فوسفوريك	H_3PO_4	7.11×10^{-3}	6.32×10^{-8}	4.5×10^{-13}
فوسفوروز	H_3PO_3	3×10^{-2}	1.62×10^{-7}	
فينول	C_6H_5OH	1.00×10^{-10}		
فيوماريك	$trans$-$HOOCCH{:}CHCOOH$	8.85×10^{-4}	3.21×10^{-5}	
كبريتوز	H_2SO_3	1.23×10^{-2}	6.6×10^{-8}	
كبريتيد الهيدروجين	H_2S	9.6×10^{-8}	1.3×10^{-14}	
كربونيك	H_2CO_3	4.45×10^{-7}	4.69×10^{-11}	
كروميك	H_2CrO_4	1.5×10^{-1}		
كلورواستيك	$ClCH_2COOH$	1.36×10^{-3}		
لاكتيك	$CH_3CHOHCOOH$	1.38×10^{-4}		
ماليك	cis-$HOOCCH{:}CHCOOH$	1.3×10^{-2}	5.9×10^{-7}	
ميثانويك	$HCOOH$	1.80×10^{-4}		
نيتروز	HNO_2	7.1×10^{-4}		
هيدرازويك	HN_3	2.2×10^{-5}		
هيدروسينيك	HCN	4.9×10^{-10}		
هيدروفلوريك	HF	6.8×10^{-4}		

ملحق ك ثابت التأين (K_b) لبعض القواعد الضعيفة

القاعدة	الصيغة	K_b
أمونيا	NH_3	1.76×10^{-5}
أنيلين	$C_6H_5NH_2$	4.0×10^{-5}
ثنائي إيثيل أمين	$(CH_3CH_2)_2NH$	8.6×10^{-4}
ثنائي ميثيل أمين	$(CH_3)_2NH$	5.9×10^{-4}
إيثيل أمين	$CH_3CH_2NH_2$	4.3×10^{-4}
إيثلين ثنائي الأمين	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	5.81×10^{-10}
ميثل أمين	CH_3NH_2	4.4×10^{-4}
هيدرازين	N_2H_4	1.7×10^{-6}
هيدروكسيل أمين	NH_2OH	1.1×10^{-8}
بايردين	C_6H_5N	1.4×10^{-9}
ثلاثي ميثيل أمين	$(CH_3)_3N$	6.5×10^{-5}
يوريا	NH_2CONH_2	1.5×10^{-14}
ثلاثي إيثيل أمين	$(CH_3CH_2)_3N$	5.2×10^{-4}
ببريدين	$C_5H_{10}NH$	1.3×10^{-3}

ملحق ل إجابات التمارين

فصل 1

1-1 (هـ)

3-1 (أ) 3 (ب) 2 (ج) 4 (د) 2 (هـ) 5

5-1 (أ) 0.0100 جم (3) (ب) 100.0 سم (4) (ج) 21000 لتر (2)

(د) 0.000050 سم2 (2) (هـ) 0.0200 قدم (3)

6-1 3.93

8-1 4.5 جم\سم^3

9- 1 (أ) 4 (ب) 6 (ج) 8

(د) 3 (هـ) 3 (و) 4

11-1 (1) 6.02×10^{6}

(2) 5.12×10^{9}

14-1 (أ) 1.407×10^{3} (ب) 1.19×10^{6} (ج) 5.5×10^{3}

15-1 (أ) 2,670,000 (ب) 3.822 (ج) 979

16-1 (أ) 3.5×10^{10} (ب) 1.246×10^{3} (ج) 1.17×10^{1}

(د) 2.573×10^{-6} (هـ) 1.45×10^{-13}

19-1 2.70 جم\سم3

21-1

(أ) $\frac{1 \text{ كلم}}{1000 \text{ متر}}$ ، $\frac{1000 \text{ متر}}{1 \text{ كلم}}$

(ب) $\frac{1 \text{ لتر}}{10^{6} \text{ ميكرولتر}}$ ، $\frac{10^{6} \text{ ميكرولتر}}{1 \text{ لتر}}$

(ج) $\frac{1 \text{ ثانية}}{10^{3} \text{ مليثانية}}$ ، $\frac{10^{3} \text{ مليثانية}}{1 \text{ ثانية}}$

(د) $\frac{1 \text{ جم}}{100 \text{ سنتجرام}}$ ، $\frac{100 \text{ سنتجرام}}{1 \text{ جم}}$

24-1 74.7

26-1 (أ) 5.4500×10^{6} (ب) 2.4512×10^{-4} (ج) 9.0962×10^{-2}

30-1 (أ) 25500 (ب) 1007 (ج) 0.00000000435 (د) 0.02007

31-1 (أ) 63,700 (ب) 0.00541 (ج) 8.90×10^{8}

فصل 2

2-2 107.87 وحدة كتلة ذرية (u)

6-2 أ- $Ca_3(PO_4)_2$ ب- H_2O_2 ج- Na_2SO_3 د- K_2CrO_4

7-2 أ- خامس كلوريد فسفور ب- كلوروفورم ج- ثالث فلوريد بورون

د- ثاني كبريتيد كربون هـ- كبريتيد صوديوم و- بيركلورات حديد(II)

11-2 أ- مكثفة ب- مكثفة ج- شمولية د- شمولية

18-2 0.241 كجم

20-2 1.67×10^{15} جم\سم3

21-2 (د)

فصل 3

2-3 101.8 جول\ °C

3-3 63.0 كيلوجول

5-3 9.99 جم

8-3 195.7 كيلوجول

10-3 الزئبق

11-3 334 جول\جم

12-3 2526 جول\ °C

16-3 0.048

18-3 3.56 جول\جم.كلفن

19-3 11.0 كيلوجول

فصل 4

4-2 7.81 مول

4-3 9.274×10^{-23}

4-4 2

4-6 1.64×10^{15} ذرة

4-12 21.2 جم

4-15 2.88 مول

4-23 75 %

4-25 12.075 جم

4-26 كتلة الألمنيوم 241 جم ، عدد وحدات الصيغ من Fe_2O_3 تساوي 2.69×10^{24} وحدة صيغة

4-27 2.5×10^{-5} مول\لتر

4-28 11.6 مول\دسم3

4-29 (أ) النسبة المئوية الوزنية: 6.5%

(ب) الكسر المولي : 0.020

(ج) المولارية: 1.1 مول\دسم3

(د) المولالية: 1.08 مول\كجم

4-34 1.04×10^{24} وحدة صيغة

4-38 (أ) الأيون: بروميد ، الحمض: هيدروبروميك (HBr)

(ب) الأيوم: أيودات ، الحمض: أيوديك (HIO_3)

(ج) الأيون :سينيد ، الحمص : هيدروسينيك

4-40 8 $2.29\ M$

4-43 8.7419 سم^3

4-45 التغير في المحتوى الحراري (ΔH) يكون موجب حيث يتطلب التفاعل طاقة لكسر روابط $O - O$

فصل 5

5-1 (ج)

5-3 (أ)

4-5 1. المعادلة الأيونية بعد التفكك:

$Fe^{3+}(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$

المعادلة الأيونية النهائية (بعد حذف الأيونات المتفرجة):

$Fe^{3+}(aq) + OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s)$

2. المعادلة الأيونية بعد التفكك:

$Pb(NO_3)_2(aq) + K_2SO_4(aq) \rightarrow PbSO_4(aq) + KNO_3(aq)$

كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) ذائبة في الماء وكذلك نترات البوتاسيوم (KNO_3) فلا يحدث تفاعل ترسيب.

8-5 نعم $OH^-(aq) + Cd^{2+}(aq) \rightarrow Cd(OH)_2(s)2$

9-5 1. تفاعل أكسدة – إختزال

2 . تفاعل أكسدة – إختزال وأيضاً تفاعل إتحاد

11 -5

1. تفاعل إحلال مزدوج
2. تفاعل إتحاد
3. إحلال أحادي

12 -5

1. تفكك
2. إتحاد
3. إتحاد

15-5 أيونات الفضة Ag^+ وأيونات اليود I^- تتحد ويتكون أيوديد الفضة AgI الذي يترسب

$Ag^+_{(aq)} + I^-_{(aq)} \rightarrow AgI_{(s)}$

16-5 تترسب كبريتات باريوم

$SO_4^{2-} + Ba^{2+}_{(aq)} \rightarrow BaSO_{4(s)}$

19 -5 (د) HF

20 -5 (د) H_2SO_3

فصل 6

2-6 (أ) بوتاسيوم (K)
(ب) كلور (Cl)
(ج) سكانديوم (Sc)
(د) منغنيز (Mn)

4-6 (أ) Ni
(ب) Na
(ج) S
(د) N

5-6 (أ) Pb
(ب) Al
(ج) Sr
(د) As

8-6 أ- تتزايد البروتونات لكن في نفس الدورة فلا يحدث زيادة في الحجب وتزيد الشحنة النووية الفعالة ويزداد جذب الإلكترونات للنواة

ب- في بورون (B) الإلكترون الخارجي في p2 وبالنسبة لبريليوم (Be) في s2 . الإلكترون في p2 يجد حجب أكبر من إلكترون في s2 . الإلكترون في B يجد حجب أكبر من Be فيلقى جذب أقل من النواة.

ج- في الأكسجين الإلكترون في P2 متزاوج. في N غي متزاوج فيكون في الأكسجين تنافر داخل المدار يجعل الإلكترون سهل المغادرة

10-6

أ- الإلكترون الأول ينتزع من S3 الثاني من P2 حيث تضعف قوة الحجب –الشحنة النووية الفعالة

ب- يزداد عدد البروتونات ، الحجب لا يتأثر ، فيزيد جذب الإلكترونات الخارجية تنجذب أكثر نحو النواة الشحنة النووية الفعالة

ج- إزدياد الدورات ، إزدياد الحجب يتناقص جذب الإلكترونات الخارجية للنواة فتبتعد أكثرً

د- تكون الكاتايونات أصغر من الذرات المقابلة ؟ : الكترونات أقل ، تنافر أقل فتتقارب الإلكترونات من النواة

هـ- الأنيونات أكبر من ذراتها ؟ : الكترونات أكثر ، تنافر أكثر وإبتعاد أكثر عن النواة

17-6 الشحنة النووية الفعالة تزيد بأضطراد عبر الدورة ولذلك يتقلص الحجم الذري (لزيادة قوة الجذب بين الإلكتروتات والنواة) وترتفع قيم كل من جهد التأين والكهرسلبية.

18-6 (أ) Rb > Ca > Sr (ب) Se > Br> Cl (ج) I > Xe > Ba

20-6 (أ) He > Ar> Kr
(ب) Te > Sb> Sn
(ج) Ca > Kr> Rb
(د) Xe > I> Cs

فصل 7

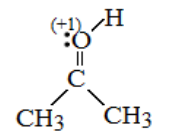
1-7 (ب)

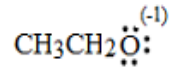
5-7 (ب)

6-7 (أ)

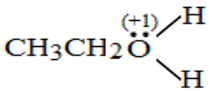
7-7 أ- HI هـ- SO2

10-7

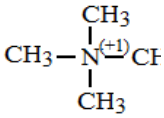




12- 7



(1)



(2)

15-7 (ج)

16-7 (د)

19-7 (أ)

20-7 (د)

فصل 8

2-8 455 نانومتر

3-8 5.49×10^{14} هيرتز

5-8 +½ ,0 ,0 ,5

6-8 (أ)

7-8 (ب)

8-8 (أ)

13-8 $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$

17-8 (ج)

19-8 (د)

20 -8 $1s^22s^22p^63s^1$

23-8 الخطأ في العزم 10^{-26} × 5.0 = (Δp) كجم.م\ث

27-8 الفلك d3

فصل 9

3-9 (ج)

4-9 (أ)

5-9 (د)

6-9 (ج) يخفض بنسبة 10%

9-9 1.83 جم\لتر

10-9 0.8 ض.ج.

13-9 سرعة انتشار أكسجين تعادل 1\4 سرعة انتشار هيليوم

14-9 187.5 مول

18-9 لحجم محدد من غاز عند درجة حرارة ثابتة ضغط الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع عدد مولات الغاز

21-9 3.42 دقيقة

23-9 2.40 دسم3

فصل 10

1-10 (ب)

4-10 761 كيلوجول

6-10 (ج)

7-10 (ب)

8-10 752.4 تور

11-10 66.8 كيلوجول

17-10 التوتر السطحي يكون أقوى في الماء المالح حيث توجد القوى الأيونية التي تزيد متوسط قوى التجاذب بين الأيونات وجزيئات الماء القطبية في السائل.

18-10

(أ) البيوتان الحلقي : لأنه متضام ومدمج أكثر من C_4H_8

(ب) PBr_3 : حيث أن القوى القطبية فيه أضعف من الروابط الأيونية في NaBr

(ج) HBr حيث أن القوى القطبية فيه أضعف من روابط الهيدروجين في الماء

22-10 $CH_3CH_2CH_2OH < HOCH_2CH_2OH < HOCH_2CH(OH)CH_2OH$

روابط هيدروجين أكثر تعني تجاذب أقوى بين الجزيئات يعيق تدفقها

23-10 قوى التماسك في الماء وزئبق أقوى من قوى الإلتصاق مع سطح الشمع غير القطبي). ضعف قوى الإلتصاق يؤدي لتكوين الكريات. قوى الإلتصاق في الزيت تتغلب على قوى التماسك الضعيفة فتنتشر قطرات الزيت على السطح الشمعي.

24-10 لأن القوى البين جزيئية في المادة الصلبة أقوى من القوى البين جزيئية في المادة السائلة

27-10 (أ) قوى التشتت (ب) روابط هيدروجين (ج) قوى التشتت

فصل 11

1-11 6.4 %

3-11 125.0 مل

7-11 2.8 مول \ لتر

8-11 0.680 مول\ كجم

9-11 11.64 مول\ لتر

11-11 (ب)

12-11 (ج)

13 -11 -26.668 ℃

16-11 0.12 مول HCl

19-11 0.18 مول\دسم3

22-11 (أ) المولارية، النسبة الوزنية الحجمية (w/v) والنسبة الحجمية الحجمية (v/v)

(ب) النسبة الوزنية الوزنية (w/w) (ج) المولالية

25-11 3.52 جم

26-11 14 جزء في المليون (14ppm)

27-11 (ج)

28-11 0.21 جم\دسم3

32-11 (أ)

فصل 12

1-12

(أ) NH_4^+ (ب) HCN (ج) NH_3

6-12 (أ) قاعدي

(ب) قاعدي

(ج) متعادل

(د) حمضي

(هـ) حمضي

7-12 (أ) و (ج)

8-12 ما لا يعتبر قاعدة لويس في ما يلي هو:

(أ) Cl^-

(ب) Cu^+

(ج) CN^-

(د) PH_3

9-12 (ب)

10-12 (أ)

16-12 (أ) محلول قاعدي (ب) محلول قاعدي (ج) محلول قاعدي

(د) محلول حمضي (هـ) محلول متعادل (و) محلول قاعدي

18-12 (ب)

19-12 (أ)

22 12

(1) يتفكك في المحلول المائي وينتج الأيونات Na^+, OCl^- :

$$NaOCl_{(S)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + OCl^{-}_{(aq)}$$

(2) أيون صوديوم لا يتميأ (أيون متفرج) OCl^{-} (القاعدة المقترنة للحامض $HOCl$)
تتميأ كما يلي:

$$OCl^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HOCl_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$$

(3) إنتاج أيون الهيدروكسيد (OH^{-}) يرفع الرقم الهيدروجيني أعلى من 7 ويصبح المحلول قاعدي

فصل 13

1-13 H: +1; O: -1; P: +5

3-13 (أ) -4 (ب) -2
(ج) +2 (د) +2

6-13 +2

11-13 $2CrO_3^{-} + MnO_2 \rightarrow 2CrO_4^{-} + Mn$

12-13 (أ) $2Cr + 3Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3\ Fe$
(ب) $O^{2-} + F_2 \rightarrow O_2 + 2F^{-}$

13-13 (ت)

14-13 (د)

17-13

1. فلوريد كالسيوم (CaF_2) Ca, +2; F, −1
2. فورمالهيد (CH_2O) C, 0; H, +1; O, −2
3. أكسيد سيزيوم (Cs_2O) Cs, +1; O, -1/2
4. إيثانول (CH_3CH_2OH) H, +1 ;O, −2; H, +1; C, −1; H, +1; C, −3
5. أكسيد حديد مغناطيسي (ماجنتيت) (Fe_3O_4) Fe, +8/3; O,-2

19-13 (أ) +7 (ب) +4 (ج) +3 (د) -1

20-13 (أ) لا يوجد

(ب) (يوجد) العامل المؤكسد H_2O_2 ، العامل المختزل H_2

(ج) (يوجد) العامل المؤكسد $AlCl_3$ ، العامل المختزل Mg

(د) (يوجد) العامل المؤكسد Ca، العامل المختزل H^+

(هـ) (يوجد) العامل المؤكسد Br_2، العامل المختزل I^-

(و) (لا يوجد)

21-13 $3Ag^+ + Al \rightarrow 3Ag + Al^{3+}$

فصل 14

1-14 (أ) +1

(ب) 0

(ج) (-2)O، (+6) Cr

(د) (-2)O، (+5) V

3-14 (أ) Ag تأكسد ، O_2 أختزل

(ب) لا يوجد إختزال

(ج) CH_3OH تأكسد ، O_2 أختزل

5-14 أيونات الفضة (Ag^+)

7 -14 $Ba\ (s) \mid Ba^{2+}\ (aq) \parallel H^+\ (aq), H_2O_2\ (aq) \mid Pt$

10-14 (ب)

11-14 (ج)

13-14 1. نعم 2. E = 1.76V

19-14 1. هو إستخدام تيار كهربائي يمرر خلال محلول الكتروليتي لحث تفاعل كيميائي غير تلقائي

1. خلية التحليل الكهربائي تستخدم تيار كهربائي لتفاعل غير تلقائي، بينما تستخدم الخلية الفولتية تفاعل تلقائي. إشارة المهبط والمصعد معكوسة في الخليتين

3- الأكسجين يتطلب جهد كهربائي أعلى لأنه غاز بينما يتطلب القصدير جهد أقل حيث أنه في الحالة الصلبة

4- في الخلية الفولتية يحدث الإختزال عند المهبط وفي خلية التحليل الكهربائي يحدث الإختزال أيضاً عند المهبط

20-14 1.975 جم Zn

21-14 (أ) 2.89×10^5 كولوم (ب) 289500 كولوم

23-14 6.35 من نحاس و 21.6 من فضة.

24-14 125.09 ثانية

فصل 15

1-15 السرعة $(r) = k[A]^2[B]$

2-15 512 مرة

4-15 المرتبة صفر

5-15 (ب)

6-15 معدل تكوين $NO_2 = 1.25 \times 10^{-2}$ مول\دسم3.ث

معدل تكوين $O_2 = 3.125 \times 10^{-3}$ مول\دسم3.ث

9-15

(أ) حسب معادلة التفاعل $\Delta[H_2O] = \frac{6}{2}\Delta[N_2]$ فإن معدل سرعة تكوين الماء

= 3 × (0.27 مول\دسم3.ث) = 0.81 مول\دسم3.ث

(ب) مع تكوين 2 مول من نيتروجين تستهلك 4 مول من NH3. معدل إختفاء الأمونيا يكون:

2 × (0.27 مول\دسم3.ث) = 0.54 مول\دسم3.ث

11-15 (أ) $K= 7.70X10^{-3}\ min^{-1}$

(ب) 180 دقيقة

12-15 21.66 ثانية

14-15 284.27 دقيقة

18-15

(أ) متوسط السرعة يساوي ميل الخط بين نقطتين في منحنى التركيز – زمن

بين النقطتين، وكلما تقاربت النقاط كلما إقترب متوسط السرعة من السرعة اللحظية

(ب) السرعة الأولية هي السرعة اللحظية في نقطة على المنحنى حيث الزمن = 0

(أي لحظة خلط المتفاعلات)

19-15 (أ) $r = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$

(ب) سرعة تناقص 4 = [A]مول\ دسم^3 .ث

فصل 16

2-16 $K_p = \frac{P^2_{(CO)}}{P_{CO2}}$ $K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$

6 -16 $Q_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O\ ]} = \frac{(2.0\ )(2.0)}{(1.0)(1.0)} = 4.0$

بما أن 4.0 > 1.0 تكون K_c > Q_c

∴ النظام ليس في حالة اتزان والتفاعل يتجه نحو اليسار

8-16 Qc = 64.0 Qc > Kc

التفاعل يسير جهة اليسار ليتحقق الاتزان

9-16 $Q_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2}$

10-16 $Q_c = \frac{1}{[SO_3]}$

13-16 عدد المولات الكلي = 0.524 مول

عدد مولات ميثانول = 0.104

14-16 ثابت الاتزان 10.4 = (Kc) دسم^3\مول^2

17-16 0.042 مول\دسم

20- 16 $[Cl_2]$

21- 16 $[H_2] = 0.0377$ مول. دسم$^{-3}$

23- 16 (ج)

فصل 17

1-17 $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+}\ \ 2OH$

$[OH^-]_{Ca(OH)2} = 0.08\ M$

pOH = 1.097

pH = 14 - 1.097 = 12.9

3-17 pOH = 2.72

pH = 11.28

6-17 PH =3

7-17 PH = 10

9-17 $[OH^-] = 10^{-2}$

10-17 ثابت التفكك للحمض 0.0122 = (Ka)

12-17 pH = 4.92

15-17 (د)

16-17 (د)

20-17 (ب)

21-17 (ج)

فصل 18

3-18 الملح الذائب يتفكك في المحلول: $Hg_2Br_{2(s)} \rightleftharpoons Hg^{2+}_{2(aq)} + 2Br^-_{(aq)}$

ثابت حاصل الذائبية 6.40×10^{-23}= $[Hg_2^{2+}]\,[Br^-]^2$ (Ksp)

5-18 ثابت حاصل الذائبية 1.96×10^{-8} = (Ksp)

6-18 ذوبانية هيدروكسيد كالسيوم = 1.2×10^{-2} مول \دسم3

10-18 الذائبية = 2.279×10^{-5} مول\دسم3

الكتلة = عدد المولات× الكتلة المولية = $2.279 \times 10^{-5} \times 590$ = 0.0134 جم

11-18 (د)

12-18 (د)

13-18 كلوريد الذهب (AuCl)

15-18 (أ) $K_{SP} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$

(ب) $K_{SP} = [Cr^{3+}]^{\,2}[CO_3^{2-}]^{\,3}$

(ج) $K_{SP} = [Ca^{2+}][OH^-]^{\,2}$

(د) $K_{SP} = [Ca^{2+}]^3[AsO_4^{3-}]^2$

19-18 (أ) $AlPO_{4(S)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + PO^{3-}_{4(aq)}$

$K_{SP} = [Al^{3+}][PO_4^{3-}]$

(ب) $Hg_2Br_{2(S)} \longrightarrow Hg^{2+}_{2(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)}$

$K_{SP} = [Hg_2^{2+}][Br^-]^2$

فصل 19

2-19 (أ) عدد الذرات المرتبطة بالكربون إنخفض: تفاعل حزف

(ب) عدد الذرات المرتبطة بالكربون إرتفع : تفاعل إضافة

(ج) عدد ذرات الكربون لم يتغير : تفاعل إستبدال

3-19 (ب)

4-19 (ج)

7-19 (أ)

10-19 (ج)

13-19 (أ)

14-19 (أ)

17-19 (أ) عدد ذرات الكربون الأولية (1°) (ب) عدد ذرات الكربون الثانوية (2°)

(ج) عدد ذرات الكربون الثالثية (3°) (د) عدد ذرات الكربون الرباعية (4°)

19-19 (أ) 1 – برومو –3– يودو بروبان

(ب) 2 – برومو – 1 – كلورو – 3 – يودو بيوتان

22-19 1- الكحول البنزيلي 2- الفينول

26-19 ج

29-19 أ

فصل 20

1-20 0.125 جم

3-20 إنزياح الكتلة = 236.9601 - 235.0349 = 1.9252 وحدة كتلة ذرية (amu)

طاقة الربط = 1793.321.9252 = 931.5 ˣ ميجا الكترون (MeV)

4-20 8.790 ميجا الكترون فولت\نيوكليون

7-20

$^{37}_{19}\mathrm{K} \rightarrow {}^{37}_{20}\mathrm{Ca} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$

$^{239}_{94}\mathrm{Pu} \rightarrow {}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$

$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{97}_{40}\mathrm{Zr} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{137}_{52}\mathrm{Te}$

$^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{243}_{97}\mathrm{Bk} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$

$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$

8-20 (1) $^{210}_{83}\mathrm{Bi} \rightarrow {}^{206}_{81}\mathrm{Tl} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}^{2+}$

(2) $^{252}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{10}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{262}_{103}\mathrm{Lr}$

9-20 1,590,649.357 ذرة $^{205}_{83}\mathrm{Bi}$ في العينة

.

10-20 عمر العينة الخشبية في حدود 5700 عام

14-20 $^{36}_{17}\mathrm{Cl} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{36}_{16}\mathrm{S}$

17-20 النسبة المتحللة = 0.76

18-20 1.7×10^{9} عام

20-20 11185 ميجا الكترون فولت (MeV)

21-20 3 أعوام

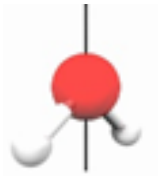
22-20 1- 39.67 دقيقة 2- 13.25 دقيقة

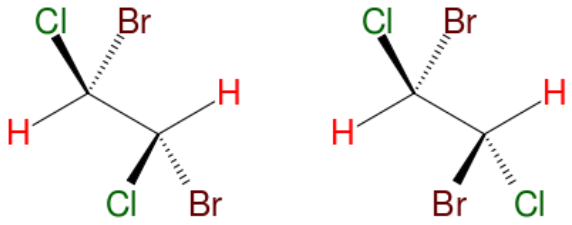
26-20 عمر النصف للنويدة = 438.7 ساعة

مصطلحات

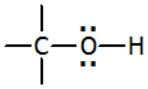
اتزان كيميائي	حالة تكون فيها سرعة التفاعل الأمامي مساوية لسرعة التفاعل العكسي.
أس هيدروجيني (pH)	القيمة السالبة للوغارثم تركيز أيون الهيدروجين في محلول .
أس هيدروكسيدي(pOH)	القيمة السالبة للوغارثم تركيز أيون الهيدروكسيد في محلول.
اشباه فلزات	عناصر بخواص وسط بين الفلزات واللافلزات.
أشعة جاما (γ)	أشعة كهرو مغناطيسية ذات طاقة عالية.
أشعة المهبط	الأشعة الصادرة من المهبط (القطب السالب) في أنبوب تفريغ.
أشكال رنينية	عدد من أشكال لويس في مجملها تمثل صيغة جزيئ لا يمكن تمثيله بشكل واحد.
إماهة (تميّه، تذاوُب)	عملية تُطوّق فيها دقائق المذاب بجزيئات المذيب.
امفوتيرية (تذبذب)	القابلية للتفاعل كحمض أو قاعدة.
انتشار	إختلاط المواد أو تسرب مادة خلال مادة أخرى.
انتشار أسموزي	عملية إنسياب دقائق مذيب من محلول مخفف إلى محلول أعلى تركيزاً.
انتشار أسموزي عكسي	عملية إنسياب دقائق مذيب من محلول مركز إلى محلول أدنى تركيزاً.
إنخفاض نقطة التجمد (ΔT_f)	خاصية تجميعية حيث تنخفض نقطة تجمد محلول نتيجة وجود مذاب غير متطائر.
إندماج نووي	إندماج نواتين وتكوين نواة أثقل مع إنبعاث طاقة هائلة.
أنهيدريد حمض	مركب يتفاعل مع الماء وينتج الحمض المقابل.
أنود	القطب حيث تجري عملية التأكسد في خلية كهروكيميائية.
أنيونات	شقوق سالبة
ايسومر	(إيزومير ، متماكب) واحد أو أكثر من مركبات بنفس الصيغة الجزيئية مع إختلاف في ترتيب المجموعات التي تشكل هذه المركبات.
ايناتيومر	(متماكب ضوئي) أحد مترامرين ضوئيين يمثلان مرآة لبعضهما ولا يتطابقان.
أيون متفرج	أيون متواجد في تفاعل دون أن يؤثر في التغير اكيميائي.
أيون هيدرونيوم (H_3O^+)	بروتون برابطة ثنائية مع جزيئ ماء.

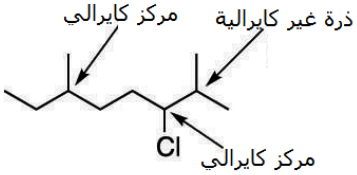
الكتروليت	مادة تتأين في الماء وتوصل التيار الكهربائي.
إلكترون فولت (eV)	الطاقة (بالجول) الممنوحة لواحد الكترون متسارع تحت تأثير فولت واحد. $1\,eV = 1.6 \times 10^{-19}\text{J}$
باسكال (Pa)	الوحدة القياسية للضغط، 1 باسكال =1 نانوميتر\متر2
برق	تفريغ كهربائي هائل ينشأ بين مناطق مشحونة كهربائياً ضمن السحب أو بين سحابة وسطح كوكب.
تأثير الأيون المُشترك	خفض ذائبية مركب أيوني شحيح الذوبان بسبب وجود قدر زائد من أحد الأيونات المتعلقة بتزان الذائبية.
تأين ذاتي	تفاعل جزيئان من مادة لتنتج أيونات. أهم مثال للتأين الذاتي تأين الماء: $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$
تدفق	سريان جزيئات مادة (غاز) خلال منفذ ضيق دون حدوث تصادمات بينها.
تسامي	عملية تحول مادة صلبة مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بحالة السيولة.
تكسير حراري	تحطيم مركبات الزيت الخام (البترول) الكبيرة وتكوين جزيئات صغيرة.
تميؤ (تحليل بالماء)	تفكك جزيئ بالتفاعل مع الماء حيث يرتبط جزء من الجزيئ بالهيدروكسيل
توزيع إلكتروني	التوزيع المداري للإلكترونات في الذرة. التوزيع الإلكتروني يوصف بأربعة أعداد كمية تشير إلى 1- مستوى الطاقة، 2- الشكل، 3- التوجيه في الفضاء، و4- الدوران المغزلي.
تونر سطحي	قوة جذب نحو الداخل تعمل على تقليص مساحة سطح السوائل. كلما كانت قوى التجاذب البين –جزيئية أقوى كلما كان التوتر السطحي أكثر تأثيراً . في الماء (OH-)والجزء الآخر بذرة الهيدروجين(H).
ثابت الغاز (R)	أيضا يطلق علية ثابت الغاز المثالي وهو الثابت الفيزيائي في معادلة قانون الغاز المثالي ومعادلات أساسية أخرى. $PV = nRT$ حيث P الضغط، V الحجم، n عدد المولات و T درجة الحرارة قيمة ثابت الغاز تعتمد على وحدات الضغط والحجم و الحرارة. $R = 0.0821$ لتر.ض.ج\ مول.كلفن $R = 8.3145$ جول\ مول.كلفن
ثابت بلانك (h)	ثابت فيزيائي ينسِب طاقة الفوتون لترددة. قيمة الثابت تساوي 6.626×10^{-34} جول.ث
ثابت حاصل الذائبية (K_{sp})	ثابت يمثل حالة اتزان بين مركب أيوني شحيح الذوبان و أيوناته في محلول مائي مشبع. ثابت حاصل الذائبية يساوي حاصل ضرب التراكيز المولارية للأيونات في المحلول المشبع.
ثابت الاتزان (K)	القيمة العددية لنسبة تراكيز المواد الناتجة إلى تراكيز المواد المتفاعلة مع رفع التراكيز إلى أس يساوي للمعامل الخاص به في المعادلة الموزونة.
ثابت السرعة (k)	قيمة عددية تربط بين تركيز المتفاعلات بسرعة التفاعل عند درجة حرارة معينة.
ثابت تأين حمض (K_a)	قيمة تعبير ثابت الاتزان لتاين الحمض

ثابت تأين قاعدة (K_b)	قيمة تعبير ثابت الاتزان لتاين القاعدة
ثابت تأين الماء(K_w)	(الناتج الأيوني للماء Kw) ثابت الاتزان للتأين الذاتي للماء ويساوي حاصل ضرب تراكز أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيد في المحاليل المائية.
جهد الخلية (V)	فرق الجهد بين أقطاب خلية كهروكيميائية حالة عدم مرور تيار . جهد الخلية يساوي الفرق في الطاقة الذي يجعل التيار يسري بين القطبين، و عادة يرمز له بالحرف V.
جهد القطب القياسي (E^o)	الجهد المتعلق بنصف التفاعل الممثِل لعملية الإختزال، و يطلق عليه 'جهد الإختزال القياسي'. ويمثل قابلية قطب في إتصال مع أيوناته لفقد أو إكتساب الكترونات في الظروف القياسية.
جول (J)	وحدة الطاقة في النظام العالمي (SI). 1 جول يساوي كمية الطاقة في جسم كتلته 2.0 كغم وسرعته 1.0 متر في الثانية $1\text{J} = 1\text{kg m}^2 / \text{s}^2$
حرارة الاحتراق	كمية الحرارة الناتجة عن حرق 1.0 مول من مادة.
حرارة التكوين القياسية	كمية الحرارة المرافقة لتكوين1 مول من مركب في الظروف القياسية.
حماية مهبطية (كاثودية)	تقنية مستخدمة لحماية الهياكل الفلزية خاصة هياكل الحديد والفولاذ، في السفن أو في أنابيب نقل الماء والغاز وغيرها. للحد من تآكل الفلز يوصل بأقطاب عناصر أنشط (عوامل إختزال أقوى) مثل مغنيزيوم و خارصين. الحديد يصبح مهبط الخلية الجلفانية وتسري الإلكترونات من المصعد (الفلز الضحية) الذي يتآكل عوضاً عن الحديد.
حرارة نوعية (s)	(طالع سعة حرارية نوعية)
حرارة مولية للإنصهار	كمية الحرارة اللازمة لتغيير حالة 1 مول من مادة من الحالة الصلبة إلى حالة السيولة.
حرارة مولية للتبخر	كمية الحرارة اللازمة لتغيير حالة 1 مول من مادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية.
حركة براونية	حركة عشوائية ومستمرة تُشاهد في دقائق مادة الانتشار في المخاليط الغروية.
خاصية تجميعية	خاصية المحلول التي تعتمد على كمية المادة المذابة وليس على نوعها. الخواص التجميعية تشمل ضغط البخار، رفع نقطة الغليان، خفض نقطة التجمد والضغط الأسموزي.
خط التماثل	خط وهمي يفصل مركب الى جزئين متماثلين 
خلية جلفانية (فولتية)	خلية كهروكيميائية تستخدِم تفاعل كيميائي تلقائي لتوليد طاقة كهربائية.
خواص شمولية	خواص فيزيائية، مثل الكتلة والحجم، تتغير قيمتها بتغيير كمية المادة.

خواص مكثفة	خواص فيزيائية مميزة للمادة ، مثل الكثافة، لا تتأثر بحجم النظام ولا بكمية المادة، ولا تختلف قيمها في أي عينة من النظام.
دالة حالة	خاصية تمثل الحالة الراهنة دون إعتبار لتاريخ النظام.
داين (dyn)	وحدة قوة مشتقة $1dyn = 1g.cm/s^2$
دِقة	مدى تقارب نتائج قياس من بعضها البعض.
دياستيرومرات	متزامرات ضوئية لا تشكل صورة مرآة مع بعضها ولا تتطابق:
	
ذائبية مولية (M)	أكبر عدد من مولات مركب يمكن إذابتها في 1.0 دسم3 من محلول مشبع. أو هي مولارية مركب في محلول مشبع.
ذوبان	عملية إحاطة جسيمات المذاب بجسمات المذيب.
ذوبانية (s)	أكبر كتلة من مادة تذوب في كمية محددة من مذيب عند درجة حرارة معينة، مع وجود نسبة فائضة من المذاب.
رابطة هيدروجين	رابطة تنشأ بين الجزيئات
رقم أفوجادرو (N_A)	(ثابت أفوجادرو) ثابت يساوي $6,022 \times 10^{23}$ وهو عدد الوحدات (ذرات، جزيئات، أيونات . . .) في 1.0 مول من عنصر أو مركب. رقم أفوجادرو يساوي عدد الذرات في 12.0000 جم من النظير كربون – 12 .
زوج مترافق	حمض وقاعدة مرتبطتان عن طريق منح وإستقبال هيدروجين.
سبيكة	مخلوط صلب – صلب مكون من عنصرين أو أكثر ويتميز بخواص فلزية.
سعة محلول منظم (β)	مقياس قدرة محلول منظم على مقاومة التغير في الأس الهيدروجيني (pH). السعة كميّاً تساوي عدد مليمولات حمض أو قاعدة تغير الأس الهيدروجيني في محلول بوحدة واحدة.
سعة حرارية (C)	كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم بمقدار درجة واحدة سلزيوس (كلفن) ووحدتها العالمية جول\كلفن (J/K).
سعة حرارية نوعية (c)	كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1.0 جم من مادة 1كلفن (1K)
سلسلة الراديوم	(سلسلة يورانيوم) أحد السلاسل الإشعاعية التي تبدأ بالنظير يورانيوم- 238 (4.5 بليون عام) وتنتهي بالنظير رصاص- 206.

شحنة نووية فعالة (Z_{eff})	الشحنة الفعلية التي تصل لإلكترون في المدارات الخارجية بعد إعتبار الحجب الناتج عن الإلكترونات الأخرى. الشحنة النووية الفعالة يمكن تقديرها بالصيغة التالية: $Z_{eff} = z - s$ حيث Z_{eff} = الشحنة النووية الفعالة Z = العدد الذري S = عدد الإلكترونات الحاجبة
ضغط أسموزي (П)	قيمة الضغط المُفعل على محلول لوقف إنسياب دقائق المذيب خلال غشاء شبه منفذ.
طاقة التأين	(جهد التأين) مقدار الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأقل إرتباطاً وإزالته من الذرة التي تتحول إلى أيون موجب. جهد التأين الأول يتعلق بإزالة أول إلكترون من الذرة، وقيمته أدنى من جهد التأين الثاني وهذه أدنى من قيمة جهد التأين الثالث والسبب أن نزع إلكترون من ذرة متعادلة يكون أيسر من نزعه من أيون موجب.
طاقة التنشيط (E_a)	أدنى طاقة لازمة لتتصادم الجزيئات ويكتمل تفاعل كيميائي.
طاقة داخلية (E)	مجموع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة في نظام.
طاقة ربط نووي	الطاقة التي تنطلق عندما تندمج نواتان من عناصر خفيفة وتكوّن نواة أثقل كما يحدثفي التفجير النووي الحراري (القنبلة الهيدروجينية). أيضاً طاقة الربط تساوي الطاقة المنطلقة من إنشطار نواة ثقيلة (مثل يورانيوم) وتكوين نواتين أخف (كما يحدث في القنبلة الذرية أو المفاعلات النووية).
طيف خطي	إشعاع في هيئة خطوط تظهر خلف منشور زجاجي بأطوال موجية (ألوان)محددة ومميزة لكل عنصر. الإشعاع يصدر عند إثارة عنصر بواسطة لهب أو بمفعول شرارة كهربائية. الإلكترونات تكتسب طاقة وتنتقل إلى مدارات أعلى ثم تهبط إلى مستويات أدنى. الطاقة المفقودة والتي تعادل الفرق بين المدارين تظهر في شكل إنبعاث ضوئي بأطوال موجات مميزة للعنصر.
ظاهرة تندال	تشتيت الشعاع الضوئي بواسطة محلول غروي.
عدد التأكسد	(حالة التأكسد) مقياس الشحنة في ذرة أو مجموعة و دلالة على التغير في عدد الإلكترونات حالة حدوث تفاعل كيميائي.
عدد ذري (Z)	عدد البروتونات في ذرة عنصر.
عزم قطبي (μ)	مقياس قطبية الجزيئات ويساوي قيمة الشُحن الجزئية في جانبي الجزيئ (بوحدة كولوم) مضروبة في المسافة بينهما (بوحدة متر).
غاز مثالي	غاز إفتراضي ينصاع لقوانين الغازات ويُظهِر علاقة خطية بالنسبة للحجم، الضغط، درجة الحرارة وكمية المَادة(عدد المولات).
غلاف جوي	خليط غازي يمتد من سطح كوكب ليصل الفضاء الخارجي.
فلك ذري	(دالة موجية) دالة تصف إحتمالات الحالة الكمومية لجسيم (المكان ، التسارع والوقت). يرمز للدالة الموجية بالحرف Ψ و تُمثل إحتمال تواجد إلكترون في نقطة معينة من الفضاء.
فوتون	وحدة الإشعاع الكهرومغناطيسي أو كمّة الضوء.

قانون الغاز المثالي	صيغة تبين العلاقة بين الحجم، الضغط، درجة الحرارة وكمية المادة (المولات) في غاز مثالي. الصيغة العامة لقانون الغاز المثالي تشمل ثابت التناسب (R) الذي يطلق عليه ثابت الغاز: $PV = nRT$
قاعدة لوشاتيليه	(مبدأ لوشاتيليه) قاعدة تنص على أنه إذا تعرض نظام في حالة اتزان حركي لحالة من الإضطراب فإن النظام يستجيب بتوجيه الاتزان في الجهة التي تقلل من تاثير الإضطراب.
قانون هنري	قانون ينص على أن ذائبية غاز في سائل تتناسب طردياً مع الضغط الجزئي للغاز فوق السائل. $S_{\text{غاز}} = K_H \times P_{\text{غاز}}$
قوى تشتت	القوى الضعيفة الناتجة عن التغير في كثافة الإلكترونات في السحابة الإلكترونية.
قوى ثنائية القطب	قوى التجاذب بين مناطق مختلفة الشحنة في الجزيئات القطبية.
كاتايون	شق موجب
كاشف حموض وقواعد	مركب يكتسب ألوان مغايرة في الحموض و القواعد.
كاشف مُحدِد	الكاشف الذي يستهلك في تفاعل وبالتالي يحدد أعلى نسبة ناتج من التفاعل.
كتلة ذرية	متوسط الكتلة لجميع النظائر الطبيعية لعنصر مقارنة بكتلة النظير كربون-12 التي حددت قيمتها بالإتفاق لتكون 12.0000 وحدة ذرية (u).
كحول	مركب عضوي يحتوي على الزمرة الوظيفية 
كسر مولي (x)	نسبة مولات مكون لعدد المولات الكلي في مخلوط.
كلفن (K)	الوحدة القياسية العالمية لقياس الحرارة . 1 كلفن تساوي 1 درجة سازيوس.
كهرسلبية	(سالبية كهربائية) ميل ذرة في رابطة لجذب الإلكترونات المشتركة.
لاإلكتروليت	مادة لا تتأين في الماء ولا توصل التيار الكهربائي.
لزوجة	مقياس مقاومة سائل للحركة والتدفق.
ماء ملكي	محلول من حمض هيدروكلوريك مركز (3 حجوم) و حمض نتريك المركز (حجم واحد).
مبدأ البناء التصاعدي	(مبدأ أوف باو Aufbau) نموزج للتوزيع الإلكتروني وبناء الذرات يبدأ بتسكين الإلكترونات في المستويات الفرعية الأقل طاقة وتتدرج العملية في المستويات الفرعية الأعلى طاقة حتى تصل غلاف الطاقة الخارجي (غلاف التكافؤ).
مبدأ الريبة	(مبدأ اللايقين) صيغة رياضية قدمها العالم الألماني ويرنر هايزنبرج عام 1927 تنص على أنه: من المستحيل أن يتزامن تحديد خاصيتين مقاستين بنفس الدرجة من الدقة.
محتوى حراري	(حرارة التفاعل) كمية الحرارة المنطلقة أو المكتسبة في تفاعل

	كيميائي.
مخلوط راسمي	مخلوط يحتوي على كميات متساوية (1:1) من المتماكبات الفراغية اليمينية لجزيء يدوي فلا يكون لهما قدرة على التدوير الضوئي. المخلوط الراسمي يرمز له بالعلامة (±)
مخلوط مُعلّق	مخلوط غير متجانس يمكن فصله بالترشيح أو بالطرد المركزي و تترسب مكوناته بالترويق.
مخلوط غروي	مخلوط وسط بين المحلول الحقيقي والمخلوط المعلق تتراوح فيه أبعاد المذاب. تتراوح أبعاد دقائق المخلوط الغروي (مادة الانتشار) من 1 إلى 1000 نانوميتر.
مركز كايرالي	ذرة في جزيء مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة تفضي إلى نشاط ضوئي. 
مصداقية	مدى قرب نتائج القياس من القيمة الحقيقية.
معادلة أرهينيوس	معادلة توضح العلاقة الأسية بين درجة الحرارة وثابت السرعة. $K = Ae^{-E/RT}$
معادلة نيرنست	معادلة توضح العلاقة الحسابية بين جهد الخلية القياسي والجهد في الظروف غير القياسية. يتضح أن جهد خلية تحت أي ظروف يعتمد على الجهد القياسي و وتركيز مكونات الخلية. $E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \left(\frac{RT}{nF}\right) LnQ$
معادلة هندرسون-هاسلباخ	معادلة تمثل صيغة عامة لتفاعل حمض وقاعدة برونشتد-لوري، وتستخدم لحساب الأس الهيدروجيني (pH) في محلول منظم. $pH = pKa + \log\left(\frac{[قاعدة]}{[حمض]}\right)$
مفعول كهرضوئي	ظاهرة انبعاث إلكترونات (تيار كهربائي) عند سقوط حزمة ضوئية على سطح فلز.
مُنظم (محلول مُنظم)	محلول مقاوم للتغير في الأس الهيدروجيني(pH) عند إضافة كميات محدودة من حمض قوي أو قاعدة قوية.
مُنتَج حقيقي	كمية الناتج الفعلية في تفاعل كيميائي
موصلية حرارية	قابلية لنقل الحرارة خلال جسم دون حدوث تغير في التركيب البلوري للمادة. الموصلية الحرارية تقاس بوحدة واط \ متر.كلفن.
مول	الوحدة القياسية العالمية (SI) لكمية المادة. 1 مول من مادة يحتوي على عدد أفوجادرو من الدقائق (جزيئات، ذرات، أيونات ...)
نصف قطر الذرة	تقدير لحجم الذرة بافتراض أنها مستديرة الشكل ويساوي نصف المسافة بين مركز ذرتين بالنسبة للجزيئات البسيطة ثنائية الذرات.
نصف قطر الأيون	تقدير لحجم الأيون ويساوي نصف المسافة بين مركز أيون سالب وأيون موجب متجاورين في مركب أيوني صلب. نصف قطر الأيون يعين عادة بواسطة الأشعة السينية.
نظائر	عناصر بأعداد مختلفة من النيوترونات وبالتالي كتل ذرية مختلفة.
نظرية التصادم	نموزج يوضح أن التفاعل الكيميائي لا ينتج إلا بتصادم الجسيمات التي تمتلك حد أدنى من الطاقة.

نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ (VSEPR)	نموزج للتنبؤ بالأشكال الهندسية للجزيئات أو الأيونات متعددة الذرات. الإلكترونات في الروابط التساهمية تميل للتباعد عن بعضها نتيجة للتنافر الكهروستاتيكي وتتخذ الوضع الذي يحد من هذا التنافر وبذلك يتحدد الشكل الهندسي للجزيئات.
نقطة ثلاثية	درجة الحرارة والضغط حيث تكون حالات المادة الثلاث (الحالة الصلبة والسائلة والغازية) في حالة اتزان.
	وحدة القوة وتشتق من وحدات كغم ، متر، ثانية.
نيوتن (N)	1 نيوتون يساوي 1 كغم .متر\ث^2
	$1\mathrm{N} = \quad 1\mathrm{Kg.\,m/s^2}$
نيوكليونات	الجسيمات دون الذرية التي تكون النواة في الذرة والتي تشمل البروتونات والنيوترونات.
وحدة كتلة ذرية (amu)	كتلة تساوي 1/12 من كتلة ذرة الكربون-12.
هدرجة	عملية صناعية تتم فيها إضافة حفزية للهيدروجين . الهدرجة تستخدم في الصناعات البترولية والصيدلانية وغيرها وتستخدم في الصناعات الغذائية لتحويل الدهون غير المشبعة (روابط كربون مزدوجة) في الزيوت السائلة لدهون مشبعة (صلبة).
هيدروكربونات	مركبات عضوية مكونة من كربون وهيدروجين فقط.
هيدروكربون مشبع	هيدروكربون كل ذرة كربون فيه مرتبطة بأربع ذرات كربون

إسناد الصور والأشكال

الفصل 1 ص 7 : يمين وحدات القياس Dontalk public domain ص **8**: blogs.dordt.edu blogsl ،ص **10** وسط Linkedin.com . **الفصل 2** شكل 2-1 : مروي Liezl Bugtay | Flickr،شكل 2-3 Slide share. شكل 2-4 Fastfission at wiki . شكل 2-6 natickhighwebdesign.com، ص 29: : شكل 2-8 يمين irocks.com ، وسط spiritual-stuff.com يسار static.fjcdn.com، ص **31** :شكل 2 -9 Thinstock، ص **33** : شكل 2- 11 U.S. Air Force photo by Edward Aspera Jr ،12-2 /www.iter.org/sci ص **34**: شكل 2- 13 Slashme public domain ،ص **35** : شكل 2-14 Wilko.com،ص **35** شكل 2-15 يمين Jonathan Zander (Digon3 يسار Materialscientist (talk). **الفصل 3** الشعار Einar Helland Berger، ص **53**: شكل 1-3 /glossary.periodni.com. **الفصل 4** الشعار: catalog.flatworldknowledge ص **67** شكل 1-4 sites.google.com. **الفصل 5** الشعار : getrealscience.com، ص **87** : شكل 1-5 en.wikipedia ، شكل 2-5 perfpower.com،ص **89** : شكل 3-5 Thegreenj، ص **90** : شكل 4-5 ChemSkills . **الفصل 6** الشعار: فلزات: : قائمة 1-6 :**100** ص ،Pseventrentals.com شكل 1-6 **98**: ص ،Fundamental photos James St. John (Hg) wisegeek.com (thinglink.com Macro_Digon3.jpg Wikipedia.com Greenhorn W. Oelen Wikipedia.com :لافلزات . James St. John Wikipedia.com Wikipedia.com imagesofelements.com .galleries.com :أشباه الفلزات www.thinklink.com linkedin.com diytrade.com webelements.com ، ص **103** : شكل 2-6 DMarks ,3.0 CC BY-SA، ص **104** : شكل 3-6 Clackamas Community College ، ص **107** شكل 4-6 Physchim62 public domain . **الفصل 7** الشعار Enzo Menna public domain، ص **118**: قائمة 1-7 Wdcf، ص **119** : شكل 1-7 (talk Benjah-bmm27،ص **120** : أسفل يسار Bkell ، ص123 : شكل 4-7 Pngbot ،ص**123** : وسط يسار OChemPal ، ص **125** :شكل 6-7 Revolvy.com ، ص **130**: شكل 8-7 Ben Mills public domain ص **139**: شكل 10-7 Byju's. **الفصل 8** الشعار tybeeisland.com ، ص **146**: يسار Lykaestria،ص **146** : شكل 1-8 MatthiasKruger، ص **147** : أسفل Shutterstock ، ص**148** : شكل 2-8 Leader Tech ، ص **149** : شكل 3-8 Eric rolph،ص **150**: شكل 4-8 /schools.nyc.gov ، ص **150**: أسفل يسار /tybeeisland.com، ص **151** شكل 5-8:

سترونشيوم Herge	نحاس WedelNielsen	صوديوم Nielsen	Wedel	ليثيوم Herge

ص **151**: شكل 6-8 Merikanto, Adrignola، ص **152**: أعلى يسار Silber، ص **154**: شكل 8-8 incolors.club، ص **155**: شكل 9-8 3edgesword.blogspot.com،ص **155**: شكل 10-8 Htepattern.net، ص **157**: شكل 11-8 CK-12 Foundation Creative commons ، ص**159**: شكل 8- 12 Htepattern.net، ص **159**: شكل 13-8 www.quora.com، ص**162**: أعلى antoine.frostburg.edu، ص **162**: شكل 14-8 general chem on line (f-Orbital) ، ص **169**: شكل 18-8 www.rcs.org. **الفصل 9** الشعار areaprojecto8a.wikispaces.com،ص **180**: شكل 1-9 www.doosvolplezier.nl، ص **181**: شكل 2-9 Look4Chemistry ، ص **182** : شكل 3-9 Hannes Grobe ، ص **184** : شكل 5-9 Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar ، ص **191**: شكل 8-9 s.cool.co.UK. **الفصل 10** الشعار thinstock.com،ص **202** : شكل 1-10 wps.prenhall.com، ص **203**:شكل 2-10 everythingmaths.co.za، ص **205** : شكل 3-10

Magasjukur، ص **206** : شكل 10-4 أعلى يمين Wimmel أعلى يسار Jdrewitt ، ص **206** : شكل 10-5 Roblavensk .Vasil , Reno Christ ، ص **207** : شكل 10-6 وسط يمين RedAndr وسط يسار www.quora.com أسفل يسار LHcheM ، ص **208** : شكل 10-7 أعلى يمين faculty.virginia.edu/ASTR. أعلى يسار medcoat.us/dlc-coatings.، ص **208** : وسط يمين wordPress.com ، ص **209** : شكل 10-8 Booyabazooka ، شكل 10-9 Flickr.com، 10-10 wisegeek.com، ص **211** : شكل 10-11 يمين Dutch Wikipedia ،Jcwf General chemistry: principles and modern applications يسار، Ralph H.Petruccl شكل 10-13 ch302.cm.utexas.edu، ص **215** : شكل 10-14 أعلى يسار Pavel Novak أعلى يمين Hammy07 public domain، ص **217** : شكل 10-15 Indiamart.com (أ) (ب) rosesci.com، شكل 10-16 Alibaba.com . **الفصل 11** الشعار Bing.com images، ص**229**: شكل 11-1 sciforums.com، ص **230**: شكل 11-2

socratic.org ، شكل 11-3 sciencebuddies.org **32**: شكل 11-4 .pascack.k12، ص **234**: أسفل يسار Flicker، ص **235** : شككل 11-5 slideplayer.com شكل 11-6 askiitians.com ، ص **248** : شكل 11-7 Erstellt، ص **251** : شكل 11-8 GreenBookPages.com، شكل 11-9: slideshare ص **251** : شكل 11-10 pooltilecleaningtucson.com. شكل ص 242 أسفل sciencesfp.com.**الفصل 12** الشعار ck12.org، ص**258** : شكل 12-1 funsci.com ، ص **259** : وسط يسار WebElements،شكل 12-2 freemedia ص **261** : شكل 12-3 wik E Clem23 ، ص**269** : شكل 12-4 LHcheM ، ص **269** : أسفل يسار Bordercolliez

الفصل 13الشعار Pparl ،ص**277** : شكل 13-1 (أ) Insite.Ips.Org ، (ب) saroselectronic.com، ص **286** : شكل 13-3 Nepachem ، شكل 13-4 slideplayer.com. **الفصل 14** الشعار slideshare.net، ص **297**: شكل 14-1 you-tube.com، ص**299** : شكل 14-2 Henry Muelpfordt (talk) ، ص **305** : شكل 14-3 /slidesharecdn.com،ص **306** : شكل 14-4 Slideplayer.com، ص **307** : شكل 14-5 Zephyris، ص **307**: شكل 14-6 Chem wiki، ص **308** : شكل 14-7 داونس Snubcube (talk) ، ص **309** : شكل 14-8 /chem.libretexts.org، ص **310** : شكل 14- 9 Kashkhan ، ص **311** : شكل 14-10 chem.tamu.edu ، ص **313** : شكل 14-11 chem.libretexts.org. ص **314** : شكل 14-12 ibchem.com ، شكل 14-13 Highschoolphysics.com . **الفصل 15** شعار imgur.com/rUoNIrh.jpg ، ص **330** : شكل 15-1 إشتعال الخشب Vince pahkala. تخسر الحليب ryansaffer.com صدأ الحديد Laitr Keiows تحول الماس Laitr Keiows، ص **344** : شكل 15-4 Chemwiki، ص **346**:أعلى يسار Debivort. ، ص **347** : شكل 15-6 askiitians.com ص **348** : شكل 15-7 chem.libretexts.org . ص **349**: شكل 15-8 philschatz.com ، ص **350** : شكل 15-9 Auther Bkell . **الفصل 16** الشعار : physicsclassroom.com، ص **358** : شكل 1-16 chem.msu.su/eng . ص **360** : شكل 2-16 slideplayer.com ، شكل 3-16 Jahschem.com . **الفصل 17**الشعار: LHcheM، ص **383** : شكل 1-17 Acidalkalinebreakthrough.com، ص **396**: شكل 2-17 matest.com ، شكل 3-17 fccj.us . ص **397**:شكل 4-17 الشعار:**18 الفصل** . chem.libretexts.org 5 -17 ، شكل terpconnect.umd.edu الشعار: **19 الفصل** ..santarosa.edu/~oraola/CHEM1BLECT/Ch ، animal free download

ص**420** : وسط يمين Ben Mills public domain، ص **421** : وسط يسار BorisTM، ص **422** : شكل 19-2 Krcsd.com، ص **425**: وسط يسار Ben Mills public domain، ص **427** : أسفل يسار wikispaces، شكل 19-7 ،slideplayer.com ، ص **429** : شكل 19-8 Edgar181 ، ص **431** : أعلى يسار Ben Mills public domain ، ص **434** : شكل 19-9 NIKSAN، ص 436 : شكل 19-10 Masur، ص **437** : شكل 19-11 businessdailyafrica.com، 447 : شكل 19-13 Thecitrusfruits.blogs pot.com، ص449 : شكل 19-14 beecareapiaries.com، ص **450**: شكل 19-15 Ben Mills.public domain ، شكل 19-16 chemwiki.ucdavis.edu. **الفصل 20** الشعار: Freedownload.com ،ص **463** : شكل 20-1 Kenobi Napy. public domain ص **467** : شكل 20-2 http://www.hk-phy.org،شكل 20-4 cienceline.ucsb.edu شكل 20-3 svjo-2، ص **476** : شكل 20-5 patina.ac.th، ص **477** : شكل 20-6 Tutorvista.com، ص **478** : أعلى يمين misfitsarchitecture.com، شكل 20-7 From 2academic1s0cial، ص **479** : شكل 20-8 hk-phy.org/، ص **480** : شكل 20-9 pnl.gov, US Department of Energy ,public domain، ص **482** : شكل 20-10 IBTimes.UK، شكل 20-11 Ivy King detonation US Department of Energy.

مؤشر استدلالي

أ

إبن سينا 3، 23
أبوبكر الرازي 3
إتجاهات السلوك الفلزي 110
اتزان أيوني 409
اتزان كيميائي 357
أحمد زويل 156
إختزال (↰تأكسد -إختزال)
أرجون 98، 179، 195
أرزينوبيريت 29

أرقام سحرية 462
أرقام مثبتة 12

أرقام معنوية 8-11
إزالة الهيدروجين المحفزة 442
أزواج مترافقة 262
أس هيدروجيني 378 ، 382، 383
أس هيدروكسيدي 383، 390
أسبرين 77

إ

إستخدامات الطاقة النووية 476 -80
إسترات 446، 447

إستقرار نووي 459 -461
إستقطاب 306
أستون 210، 212، 439

أسر الكترون 458
أسلحة نووية إنشطارية 480
أسمدة 179
أسيتوفينون (↰فينيل إيثانون)
أشباه فلزات 99، 100
إشعاع ألفا 457، 458، 464

إشعاع بوسترون 458 ، 471

إشعاع بيتا 457، 464
إشعاع جاما 431، 457 ، 458، 477

أشعة المهبط 25، 26
أشعة تحت الحمراء 148،153
أشعة سينية 148، 155
أشعة فوق بنفسجية 148، 153
أشعة كهرمغناطيسية 146، 155
أشعة مرئية 146، 149
أشكال رنينية 129 -130

أطياف ذرية 150
إعادة التشكيل 424 ، 427 ، 428
أعداد التأكسد (↰ حالات التأكسد)
أعداد التكافؤ 129
أعداد الكم 158

أغلفة الإماهة (التذاوُب) 230

الأغلفة والمستويات الفرعية160
أفلاك ذرية 157 ، 158
أكاسيد فلزات 263، 268
أكاسيد لافلزات 263، 267
أكتان 202
أكتنيدات (أكتنويدات) 100، 103

أكسجين 59، 169، 179، 195،470
أكسيد القصدير 206، 278
أكسيد النيتروجين 267 ، 334 ،342،358، 359
أكسيد الخارصين 29
أكسيد الفضة 440
أكسيد الكالسيوم 59، 87
أكسيد مغنيزيوم 121، 207
أكسيد المنغنيز 306، 350
أكوامرين 207
ألانين 444
ألدهيدات 438 - 442

ألفة إلكترونية 107 - 110
الألكانات 419 - 424

الألكاينات 426 - 427
إلكتروليتات 241، 250

إلكترون فولت 473
ألكوكسيد 435 ، 436
ألكينات 421 ، 424 – 426 ، 434
إماهة (تذاوُب) 230، 232 ، 425
أملاح 265
أملاح حمضية 267
أملاح حمضية - قاعدية 266
أمونيا 138،205،231، 233، 261، 264، 350 ، 359 ، 388
أميدات 447 ، 448
أمينات 443، 444
أمينوبنزين (انيلين) 429

انتشار أسموزي 246، 247
انتشار أسموزي عكسي 251
إنتروبيا 230 ، 231
أنتمون 29، 101، 264
إنثالبي (↰محتوى حراري)
أنثراسين 327
إندماج نووي 470، 476

إنزياح الكتلة 471 - 473
إنشطار نووي 474
أنهيدريدات 268
أنيلين 393، 427

أوزمول 250

أوزمولارية 250
أوزمولالية 250
الأوزون 179 ،195، 218
أول أكسيد الكربون 59 ، 76، 359
إيثان 73 ، 122، 419
إيثانال 439 ، 441
ايثانول 432 ،434 ، 436، 445 ،427
إيثاين (أستلين) 426، 427
إيثرات 436 - 438
إيثيل أمين 393
إيثيل البنزين 429
إيثيل فينيل إيثر 438

إيثيل ميثيل الإيثر 436، 437
إيثيل ميثيل كيتون (↰بيوتانون)
أيزوبروبان 422
أيزوبروبانول 433
أيزوبروبيل ميثيل الإيثر 436
أيسوميرات نووية 456
أيون الخارصين 294، 298
أيون الفضة 88، 409 ، 440

أيون الفلوريد 90، 264
أيون المغنيزيوم 409
أيون النترات 29، 88، 264
أيون النتريت 130، 264
أيون الهيدروكسيد 90 ، 91، 261، 264
أيون الأكسونيوم 435
أيون الإيثانوات 261، 264، 379
أيون البيكربونات 263، 264
أيون السينيد 264، 379
أيون الكبريتيت 267
أيون الكربونات 122، 123،130، 264

أيون الكلوريد29، 88، 264 ،300،407

أيون مشترك 407، 408
أيون الهيبوكلوريت 122، 123
أيون الهيدرونيوم 123، 267 ، 263 ،377، 380، 382
أيون اليوديد 90، 300
البرت أينشتاين 4، 149، 472 ، 473
الجدول الدوري 98، 165 ،169
الماس 52، 55، 99، 207، 208، 330
النظام الدولي للوحدات (SI) 7، 8

ب

بارا-زايلين 429
باراسيتامول 71 ، 429
بارامغناطيسية 170 - 172
باروميتر 182

باريوم 89، 95 ، 150 ، 410 ، 474
بالاديوم 228 ، 350 ، 421
باولنج (مقياس) 106 ، 108
باولي 167
بايريدين 393

بتروكيماويات 418، 428

بيرمنغنات بوتاسيوم 286، 426 ،441

بروبان 419
بروبان حلقي 420
بروبانال 439
بروبانول 434 ، 442
بروبانون 442 ، 443
بروبيونالدهيد (بروبانال) 442
بروم 28 ،27 ،101، 279، 425، 426

بروموبروبان 431

بروموثيمول أخضر 270
بروموثيمول الأزرق 269، 270
بروموكريسول أخضر 270

برومو-كلورو-فلورو ميثان 424
بروميد البوتاسيوم 121، 229
بروميد السيزيوم 121
بروميد الصوديوم 279
بروميد الفضة 403 ، 405
بروميد الهيدروجين 260، 349
بلاتين 7 ، 29، 36، 299 ،331، 341
بلازما 31- 33

بلاستيك 205
بلوتونيوم 465
بنتان 210، 219
بنتان حلقي 420
بنتانون 439
بنزين 212، 216 ، 219، 246، 428

بوتاسيوم 28، 105 ، 165، 331
بورون 101 ، 163 ، 167
بوزونات ملحق أ
بولونيوم 465
بولي ببتيدات 448

بيكربونات الصوديوم 33 ، 57، 59، 87
بيكريل 456، 463
بيوتان 73 ، 419، 422
بيوتان حلقي 420

بيوتانون 439 ، 440

ت

تأثير الأيون المشترك 407 ، 408
تأكسد-إختزال 277 – 282 ، 293 - 294 ، 322
تأين ذاتي 380 ، 381
تبخر الماء 43، 46،57 ، 213 ، 220
تحليل كهربائي 308-316

تخصيب اليورانيوم 477

تخفيف المحاليل 240

تدوين علمي 13، 14
ترسيب تفضيلي 409، 410
تركيب الرنين 129،130
تركيز المحاليل 236 – 238، 302
ترميز نووي 456
تريتيوم 480
تشعيع 471 ، 477، 478

تصبن 447

تصنيف المخاليط 234
تغير أدياباتيكي 43
تغير طارد للحرارة 47 ،58، 107 ،231
تغير ماص للحرارة 47 ،229
تفاعل نووي تسلسلي 475، 477
تفاعلات إحلال أحادي 88
تفاعلات إحلال مزدوج 88، 89
تفاعلات الإضافة 424- 440
تفاعلات الإتحاد 87
تفاعلات الاحتراق 90
تفاعلات التعادل 91 ، 265

تفاعلات التفكك 87
تفاعلات إنعكاسية 359
تفاعلات تامة 358
تفاعلات حزف 435

تفجير نووي حراري 480

استقطاب لحظي 202
استقطاب مُحث 202

تكاثف 58، 213
تكسير حراري 424
تكنيتيوم 102 ، 459
تماسك وإلتصاق 212 ، 213
تماكب (تزامر) 422 - 424
تميؤ 265 ، 266، 447
توكاماك 33

توتر سطحي 209 ، 210

توزيع إلكتروني 102-109، 162 ،165
توصيل كهربائي 32 ، 110، 241، 242 ،336
تولوين (↰ميثيل بنزين)

ث

ثابت الاتزان (K_c) 300 ، 361- 363
ثابت الاتزان (Kw) 380
ثابت التفكك 378، 379، 389 ،391، 393
ثابت السرعة 337،342 -345، 351
ثابت الغاز (R) 188، 189
ثابت حاصل الذائبية (K_{sp}) 403 - 406
ثابت رايدبرج 152
ثابت فاراداي 318 ، 319
ثاني أكسيد النيتروجين 359
ثاني أكسيد الكبريت 59، 75، 203 ، 267، 350 ، 358 ،366
ثاني أكسيد الكربون59 ، 86، 123 - 125، 179 ، 195، 179 ، 203 ، 214
ثاني أكسيد المنغنيز 350
ثقل نوعي 34، 35
ثلاثي ميثيل أمين 443

ثلاثي ميثيل البورون 259
ثنائي ايثيل الكيتون 439
ثنائي بروموبيوتان 431
ثنائي ايثيل ايثر 212 ، 423، 436، 438
ثنائي إيثيل الكيتون (3-بنتانون) 439
ثنائي برومو بيوتان 431
ثنائي فينيل إيثر 438
ثنائي كرومات البوتاسيوم 232، 286 ،287، 441

ثنائي كلورو إيثين 423
ثنائي ميثيل أمين 393 ،443
ثنائي ميثيل الإيثر 436، 437
ثوريوم ملحق د

ج

جابر بن حيان 3، 23، 257
جاذبية أرضية 181 ، 234
جبل إفرست 215
جبل مرة 215
جرافيت 52 ، 208، 306-313،311، 330
جراي 463
جرعة الامتصاص 463
جرعة مكافئة 463
جسم أسود 149
جسيم ألفا (↰إشعاع ألفا)

جسيمات دون – الذرية 24، 25 ، 156 ، 456 ، 470

جلوكوز 45 ،73 ، 477
جلوونات ملحق أ 487

جلايسين 444
جلسرول 447
جليكول الأيثيلين 52، 245، 434
جهد الإختزال القياسي 299
جهد التأين(↑طاقة التأين)
جهد الخلية 298 ، 299 ،321
جهد الخلية القياسي300،299، 301

جهد القطب القياسي 295 - 300
جهد كهربائي (↑قوة دافعة كهربائية)
جهدالتأين 104 - 106
جول 47
جولد شتين 25

جون دالتون 4، 23، 192

جير حي (↑أكسيد الكالسيوم)
جير مطفأ (↑هيدروكسيد الكالسيوم)

ح

حاسب جايجر 465 ، 466
حالات التأكسد 278 - 282
حالات المادة 31 - 33

حالات قياسية (↑ ظروف قياسية)
حالة الاتزان 279، 359 ، 366

حالة سائلة ، 31، 208 - 212
حالة صلبة 31، 32، 58، 205 – 208
حالة غازية 32، 180،204
حجم مولي 189
حديد 35، 99، 171، 308 ، 314
حرارة التبخر 43 ، 58 ،219
حرارة التفاعل 45 ، 50 ، 57
حرارة التكوين 56 - 59

حرارة الذوبان 229 - 231

حرارة مولية للإنصهار والتبخر 58

حرارة نوعية 34، 48
حركة براونية 235
حركية الإنحلال النووي 466، 467
حزام الإستقرار النووي 459 ، 460
حفز 350، 434، 441، 442
حفز متجانس وغير متجانس 350

حليب 312
حمض إيثانويك 3، 73، 257
حمض بنزويك 391، 441، 446
حمض بيركلوريك 260، 384
حمض بيوتريك 446

حمض ثلاثي فلور ميثان سلفونيك 260
حمض سليسيلك 77
حمض ستريك 447، 448
حمض فساليك 446
حمض فورميك (↑حمض ميثانويك)
حمض فوسفوريك 260 ،264، 391
حمض الكبريتوز 260 ، 267
حمض الكبريتيك 3، 35، 257، 260، 265، 424 ، 428
حمض الكبريتيك المدخن 261
حمض ميثانويك 445 ، 446
حمض النيتروز 260، 391
حمض هيدروأيوديك 260
حمض هيدروبروميك 260، 264، 391
حمض هيدروسينيك 258، 264 ، 391
حمض هيدروفلوريك 264، 391
حمض هيدروكلوريك 257 – 263،395
حموض أمينية 444 ،447

حموض دهنية 446 ، 447
حموض ضعيفة 384 ، 435، 445
حموض عضوية 259

حموض فائقة 260
حموض قوية 260
حموض كاربوكسيلية 440 - 446
حموض معدنية 259
حموض و قواعد نموزجية 263

حيود الأشعة السينية 104، 155

خ

خارصين 293، 277، 296- 299 ، 306 ،308، 315
خاصية شعرية 212 - 213

خام بتشبلند 456
خام بيريت 206
خام بيريل 206، 207
خام دولوميت 206، 207
خام الفلوريت (↑فلوريد كالسيوم)
خام كازيتريت 206

خام زنسيت 29
خام هالايت 29
خامس كلوريد الفسفور 129
خفض ضغط البخار 242، 243
خفض نقطة التجمد 242، 244

خلايا تحليل كهربائي 308، 309، 316
خلايا أولية 305
خلايا ثانوية 305 - 307
خلايا كهروكيميائية 293 ، 296، 297
خلايا النبات الخضراء 86 ، 179
خلية وقود 306 ، 307
خلية أيون الليثيوم 307 ، 308
خلية تحليل الماء 309
خلية جلفانية 296 ،297 ، 298 ، 316

خلية فولتية 300
خلية خارصين-منغنيز (↑المركم الجاف)
خلية داونز 308، 310 ، 311
خلية زئبق 312، 313
خلية لوكلانشي 306

خلية هول 308، 313 ، 314

خواص الأملاح 266
خواص تجميعية 242 - 251

خواص شمولية 34 ، 37

خواص مغناطيسية 170 ،171
خواص مكثفة 33 ، 34

د

دالات حالة 48
دالة موجية 157 - 158
دايامغناطيسية 171 - 172
دقة و مصداقية 9 ، 10
دهون فسفورية 446
دورية الخواص 100، 102
دي برولي 154، 155
ديكان 419
ديلزة 246
ديناميكا حرارية 330
ديوتيريوم 308، 480

ذ

ذائبية 229- 233، 409
ذائبية مولية 403
ذرة 24 - 28
ذهب 3 ، 28،36، 99، 228، 470

ر

را بع كلوريد كربون 219 ،246
رابطة أيونية 119، 135
رابطة تساهمية 121 – 124، 134

رابطة الهيدروجين 204 ، 205 ، 218

راد 463
رادون 465
راديوم 457، 462، 471
رائز التفاعل 367 ، 368
رتبة التفاعل 337 - 339
رزرفورد 25، 146، 470
رصاص 36، 264، 305، 464، 478
رفع نقطة الغليان 242، 244، 432
رم 463
رموز الخلايا الخطية 298
رموز لويس 118، 125، 126

روابط ببتيد 448
روبرت بويل 23- 183

ز

زجاج 52، 205
زرنيخ 29، 38، 101
زمر وظيفية 430
زوج مترافق 263
زئبق 181، 182، 218،228، 312
زيت زيتون 212
زيت الزاج 257
زينون 179

س

سايكلوترون 471
سداسي كلور إيثان 69
سرعة موجة ضوية 146- 147
سعة محلول منظم 390

سعة حرارية 49
سعة حرارية مولية 50
سعر حراري 48
سكروز 207، 210 ، 244
سلاسل إشعاعية 459،461 ، 478

سلزيوس (نظام) 15، 16

سلسلة ألكانات متتالية 419
سلسلة كهروكيميائية 88 ، 89
سلسلة متساوية الإلكترونات 105 ، 170

سلسلة هرمية لأعداد الكم 159
سلسلة يورانيوم 461، ملحق د
سلفنة 429
سلفناميد 450
سلفيد كاربونيل 203
سليكون 98 -100، 106
سوابق وحدات القياس 9
سينات الأمونيوم 418
سينيد الميثيل 125 ،203
سينيد الصوديوم 387
سينيد الفضة 413

سيريوم 106

ش

شبكة بلورية 207، 208، 220

شحن ظاهرية 132
شحنة تقديرية 130
شحنة نووية فعالة 103
شمعة 8

ص

صدأ 314 - 315
صفر مطلق (كلفن) 16
صودا كاوية (أ هيدروكسيد صوديوم)
صوديوم 216،64، 310

صيغ أولية 72 - 73
صيغ جزيئية 72 - 73

ض

ضغط أسموزي 247 - 248

ضغط بخار 213- 214
ضغط الغازات 181- 183
ضغط جزئي 191، 233
ضغط جوي 181 – 182
ضوء 146 - 148

ط

طاقة المدارات 152
طاقة الذرة 153 - 156
طاقة السطح 209

طاقة الفوتون 149، 154

طاقة كهربائية 305 – 308، 316
طاقة إلكترون 152، 153
طاقة الربط النووي 471 - 473
طاقة الشبكة البلورية 120، 230
طاقة المدارات 152
طاقة موجات ضوئية 148
طاقة تأين 104
طاقة تفكك الرابطة 122
طاقة تنشيط 345 ،346
طاقة حرة 321، 322
طاقة حركية 15 ،16 ،44، 45 ،47 ،180 ، 185 ، 187 ، 193، 221
طاقة داخلية 45 ، 46
طاقة كامنة 44 – 47، 58 ، 296، 347
طاقة كيميائية 44، 305 ، 308، 316

طاقة نووية 471، 474 ، 476
طريقة العامل المصنف 14
طريقة هابر 359
طريقة وليمسون 436
طلاء كهربائي 308، 314

طول موجي 146، 147، 155
طيف إنبعاث ذري (أ طيف خطي)
طيف خطي 150 - 152
طيف ذري 151- 152

طيف مرئي 146- 148
عامل حفز 350
عامل فانت هوف 250

ظ

ظاهرة السلوك الدوري 98
ظاهرة تندال 235 - 236
ظروف قياسية 57

ع

عدد أفوجادرو 66

عدد ذري 26
عدد كتلي 26
عزم قطبي 124 - 125

عمر النصف 343-345

عناصر الأتربة النادرة (↰لانثانيدات)
عناصر ممثلة 100
عناصر ومركبات 28، 52
عيارية 238 -239

غ

عزم زاوي 158 – 161
غاز الإصطناع 359
غاز حقيقي 188، 190، 191
غاز طبيعي 35، 419
غاز مثالي 184، 191
غازات نبيلة 99، 118،461
غدة درقية 477
غلاف جوي 179، 180

ف

فاناديوم 442
فحم 418، 426، 427
فرميونات ملحق أ
فرن ذري 476
فسفور 73 ،129 ،218 ، 418
فضة 50، 88، 89 ،228 ،442 ، 308
فعالية المحلول المنظم 390
فعالية ضوئية 423
فلزات 98 - 99
فلزات إنتقالية 100، 103
فلزات إنتقالية داخلية 100
فلزات قلوية 99 – 104، 261،268
فلزات قلوية ترابية 99- 102، 261
فلور 218 ، 300، 308، 428
فلوريد الألمنيوم 313
فلوريد الأكسجين 280
فلوريد البوتاسيوم 308
فلوريد البورون 203
فلوريد الصوديوم 90، 120، 313
فلوريد الكالسيوم 206، 413
فلوريد الليثيوم 135، 230
فلوريد الهيدروجين 241 ،259 ،308
فهرنهايت (نظام) 15
فوتونات 146 ، 149
فورمالدهيد 72 ، 439
فوسفات مغنيزيوم 404
فوسفورامايد 448
فوسفين 261
فوق أكسيد الصوديوم 280
فوق أكسيد الهيدروجين 280
فوهلر 418
فيرومغناطيسية 171
فينول 246، 429
فينولفثالين 91 ، 270
فينيل-إيثانون 440
فيوران 438

ق

قاعدة الثمانية 118- 128
قاعدة ماركوفنيكوف 426،427، 434
قاعدة هند 169
قانون أفوجادرو 188
قانون السرعة 337
قانون السرعة التكاملي 338
قانون الغاز المثالي 188، 190، 191
قانون النسب الثابتة 24
قانون نسب متضاعفة 24
قانون بقاء الكتلة 23
قانون بويل 183 ، 184
قانون جاي لوساك 186 ، 187
قانون راؤول 243
قانون بقاء الطاقة 44
قانون دالتون 192
قانون شارلس 184، 185
قانون فاراداي الأول 317
قانون فاراداي الثاني 318
قانون فعل الكتلة 360 ، 361
قانون هنري 233
قانون هيس 54 ، 55
قصدير 29، 90، 110، 264
قضبان التحكم 476
قطب الهيدروجين 299
قطبية الجزيئات 124، 138
قطبية الروابط 124،125، 134- 138
قنبلة هيدروجينية 480
قنينة الثقل النوعي 34
قواعد الذوبانية في الماء 90
قوانين الإتحاد الكيميائي 23، 24
قوانين الغازات 183 - 192
قوس قزح 149
قوى بين جزيئية 201 - 205
قوى التشتت 202
قوى قطبية 203
قوى كولوم 471
قوى لندن (↰قوى التشتت)
قياس الحرارة 15- 16
قياس ضغط الغاز 182- 183

ك

كاتيون ميثيل الأمونيوم 444
كادميوم 307، 476
كاشف تولن 440
كاشف جريجنارد 421
كاشف الرادون 465
كاشف عام 270
كاشف محدِد 73
كالسيوم 29 ، 59، 459
كاليوم 28
كبريتات الألمنيوم 71 ، 232
كبريتات الباريوم 409
كبريتات الثيريوم 232
كبريتات الحديدوز 257
كبريتات الكالسيوم 409
كبريتات النحاس 35، 278 ، 296
كبريتات الرصاص 305، 403
كبريتات الكالسيوم 409
كربونات الصوديوم 33 ، 59، 258
كربيد الكالسيوم 426
كروم 36، 52، 166، 170 ، 315
كرومات البوتاسيوم 89، 287
كرومات الفضة 404، 406
كسر مولي 237
كشف اللهب 151
كلفن (↰صفر مطلق)
كلور 99، 106، 119، 308- 312
كلوريد الأمونيوم 229، 306، 388
كلوريد الإيثيل 432
كلوريد الباريوم 88
كلوريد البوتاسيوم 250، 296
كلوريد البورون (BCl3) 110، 128

كلوريد البيريليوم 128
كلوريد الحديد 279
كلوريد الصوديوم 29، 52، 59، 121، 215 - 219 ، 231 – 232، 277
كلوريد الفضة 407 - 408
كلوريد الكالسيوم 121، 229،231
كلوريد المغنيزيوم 121 - 410
كلوريد النحاس 88، 410 ، 414
كلوريد الهيدروجين 203، 233، 280
كمّة (↑كوانتم)
كمومية الطاقة 149 - 152
كهرسلبية 106، 134، 204
كوارتز 52 ، 205
كوارك م1
كوانتم 149
كوبالت 171
كوري 462
كولسترول 420
كيتونات 438 - 441
كيلوغرام معياري 7

ل

لاإلكتروليتات 241
لافلزات 99
لامصداقية 10- 14
لانثانيدات 100، 103، 162
لبتونات (ملحق أ)
لبيدات 446
لدائن 179
لزوجة 210- 212
ليثيوم 35، 151، 218، 308

ن

ناتج أيوني 380، 382، 404
نترات الأمونيوم 231
نترات البوتاسيوم 29، 257
نترات الصوديوم 403
نترات الفضة 88، 277، 278، 296
نترات النحاس 277
نترون 28
نتريت الصوديوم 261
نتريد الليثيوم 35
نتريد الزركونيوم 207
نحاس 35، 88، 99، 277، 309
نزع الهيدروجين 442
نزع الماء من الكحولات 436
نزع الألكلة 428
نزع هاليد الهيدروجين 424
نسبة التفكك 385
نسبة مولية 69
نسبة مئوية للعائد (المُنتج) 76
نسبة مئوية مولية 238
نشاط إشعاعي 455
نصف قطر الايون 104
نصف قطر الذرة 104
نظائر 27
نظائر مشعة 470، 478
نظرية التصادم 346
نظرية الحالة الإنتقالية 347 - 349
نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ 136، 139
نظرية حركية 181
نظرية ذرية 150
نظرية كمية 149
نظير منشطر 474 ، 475
نفاذية مغناطيسية 171
نفثالين 427 ، 429
نقطة الاتزان 359
نقطة الإنصهار 216، 217
نقطة التجمد 216
نقطة التعادل270، 395 ، 396
نقطة التكافؤ 269
نقطة الغليان 34، 213، 217، 244
نقطة النهاية 269
نمل أحمر 445
نموزج الذرة في ميكانيكا الكم 156
نموزج بوهر 153 ، 155
نونان 419
نيترة 429
نيتروبنزين 429
نيتروجين 195 ،108-109 ، 179
نيكل 166، 293، 305 ، 308
نيوترونات حرارية 476
نيوترينو ملحق أ
نيوتون 7
نيوكلونات 25 ،26
نيون 119، 163 ، 179 ، 195 ، 458

م

ماء ثقيل 308، 476
ماء خفيف 476
ماء مقطر 209، 240
ماء ملكي 3، 257
ماكس بلانك 4 ، 146، 149
مانوميتر 182 ، 183
مايكل فارادي 25
مبدأ الإستثناء 167
مبدأ البناء التصاعدي 162
مبدأ الإرتياب 155
مبدأ لوشاتيليه 366
متسارعات 471
متساويات الكتل 456
متسلسلات خطوط الطيف 154
متعادلات النيوترون 456
مثبطات النيوترون 476
مجموعات وظيفية (↑زمر وظيفية)
محاليل قياسية 240
محاليل متساوية التوتر 248
محاليل منظمة 387
محاليل وريدية 248

محتوى حراري للإنصهار 215
محتوى حراري للتبخر (ΔHحرارة التبخر)
محتوى حراري للتكوين (ΔHحرارة التكوين)
محلول فوق المشبع 233
محلول مشبع 233، 404
مخاليط 228، 234
مخطط المحتوى الحراري 55
مخطط طاقة الربط النووي 474، 475
مخططات الأطوار 221 ، 222
مخططات الأفلاك الذرية 167
مخلوط غروي 235، 236
مخلوط غير متجانس 234
مخلوط متجانس 234
مركبات أيونية 29، 99، 207 ، 265
مركبات غير مشبعة 419 - 424
مركبات مشبعة 418 ، 419
مركم جاف 306
مركم الرصاص 305
مركم نيكل- كادميوم 307
مستوى الطاقة الأرضي 152، 154
مستوى تناظر 424
مستوى عقدي 158
مستويات طاقة 151-153، 158،168
مستويات فرعية في الجدول الدوري 160 - 169
مسعر إنفجاري 50 - 53
مسعر بسيط 50 - 53
مصباح تنجستن 148
مصفاة الخرطوم 421
مطاط 205
معادلات كيموحرارية 43 ، 79
معادلة أينشتاين 154، 472
معادلة رايدبرج 151
معادلة فانت هوف 247
معادلة نووية 457
معادلة نيرنست 302
معادلة هندرسون-هاسلباخ 389
معايرات حموض وقواعد 269، 270
معايرات تأكسد وإختزال 286، 287
معدل سرعة لحظية 335 ، 336
معدل سرعة إنحلال نووي 466
معدل سرعة تفاعل كيميائي 332-334
مغنيزيوم 88، 260 ، 279، 315، 421
مفاعل نووي 476
مفعول كهرضوئي 149
مفهوم إزدواجية موجة– جسيم 149
مفهوم أرهينيوس 258
مفهوم الذرة 24 - 26
مفهوم المول 66 - 67
مفهوم برونشتد – لوري 258
منتج حقيقي 76
منتج نظري 73
منحنى توزيع الطاقة الحركية 213، 214
منحنى حراري 219- 221
منحنيات معايرات التعادل 395-96
مندليف 98
منشور زجاجي 148 - 150
منغنيز 286، 306
مواد مترددة 263 -264
موجة ضوئية 146 - 148
مول 66
مولارية 238
مولاس 435
مولالية 238
ميتا – زايلين 429
ميثان 203، 359، 419، 427 ،431
ميثانال 439-440، 442 ، 445
ميثانول (ΔHكحول ميثيلي)
ميثيل أحمر 270
ميثيل أمين 393، 443
ميثيل برتقالي 269- 270
ميثيل بروبان 422
ميثيل بنتانون 440
ميثيل بنزين 429
ميثيل سينيد 125 ، 203
ميليكان 25

هـ

هادرونات ملحق أ
هاليدات ألكيل 430 – 432
هبتان 419
هدرجة 421، 425، 428
هكسان 419، 428
هكسان حلقي 420 ، 428
هلجنة 425، 428
هالوجينات 103، 104، 265،280
هيدرازين 393
هيدروجين 118، 151، 152 ، 204
هيدروكربونات 418
هيدروكربونات عطرية 427
هيدروكسي اباتيت 90
هيدروكسيد الرصاص 404
هيدروكسيد الباريوم 230، 261، 262
هيدروكسيد البوتاسيوم 231، 262، 307
هيدروكسيد الحديد 261
هيدروكسيد الخارصين 261
هيدروكسيد السترونتيوم 262
هيدروكسيد الصوديوم 91، 258، 261، 311-313

هيدروكسيد الكالسيوم 87، 232، 261، 407
هيدروكسيد المغنيزيوم 88، 230، 261، 410
هيدروكسيدات الفلزات 263
هيدروكسيل أمين 393
هيدروميتر 35
هيدريدات 218 ، 259، 263
هيليوم 118، 179،195،221، 459، 476، 480 ،

و

وحدات القياس 14،9،7
وحدة بار (Bar) 181
وحدة باسكال (Pa) 181، 211
وحدة بويز (P) 211
وحدة داين 209
وحدة صيغة 68
وزن معادلات تأكسد-إختزال 282 - 285
وقود نووي 476 - 477
ولفرام (تنغستان)
ويرنر هايزنبرج 156

ي

يود 29، 38، 101، 287، 477
يوديد البوتاسيوم 287
يوديد الزئبق 413
يوديد الصوديوم 121
يوديد الهيدروجين 260 ،333 ،341
يورانيوم 457 - 465 ، 474، 476 ،480
يوريا 393، 418
يودوميثان 437

معجم الكلمات

إبدال (إحلال)	Substitution	إستبدال أروماتي	Aromatic substitution
إتحاد	combination	محب للإلكترونات	Electrophilic
إتحادية العناصر	Stoichiometry	إستخلاص	Extraction
اتزان	Equilibrium	إسترات	Esters
اتزان الحموض والقواعد	Acid-base equilibria	أسترة	Esterification
اتزان كيميائي	Chemical equilibrium	إستقطاب	Polarization
أحادي التكافؤ	Monovalent	أستلين	Acetylene
آحادي الذرة	Monatomic	أستون	Acetone
احتراق	Combustion	أسر إلكترون	Electron capture
إحلال أحادي	Single displacement	استقطاب مُحَث	Induced polarization
		أشباه فلزات	Metalloids
إحلال مزدوج	Double displacement	إشعاع	Radiation
أحماض كاربوكسيلية	Carboxylic acids	أشعة ألفا	Alpha rays
أحماض أمينية ألفا	a- Amino acids	إشعاع بوسترون	Positron emission
أحماض دهنية	Fatty Acids	أشعة بيتا	Beta rays
إختبار اللهب	Flame test	أشعة جاما	Gama rays
اختزال	Reduction	مفتعل	Induced
أدياباتيكي (معزول حرارياً)	Adiabatic	أشعة كونية	Cosmic rays
إذابة	Dissolution	أشعة مهبطية	Cathode rays
أرقام مثبتة (محددة)	Exact Numbers	أشكال رنين	Resonance Structures
أرقام معنوية	Significant figures	اعادة التكوين الحفزي	Catalytic reforming
إزالة الماء	Dehydration	إعادة تشكيل	Reforming
إزالة هيدروجين محفزة	Catalytic dehydrogenation	أعداد التأكسد	Oxidation numbers
إزدواجية موجة جسيم	Wave-particle duality	أعداد التكافؤ	Covalence numbers
أوزمول	Osmole	أعداد الكم	Quantum numbers
أزموميتر	Osmometer	أعداد سحرية	Magic numbers
أزواج مترافقة	Conjugate pairs		

أغلفة	Shells	إنصهار	Fusion
أكتنويدات	Actinoides	إنفجار	Detonation
أكسدة	Oxidation	أنيون	Anion
إلتصاق	Adhesion	إيثاين	Ethyne
ألدهيد	Aldehyde	إيثر	Ether
ألفة إلكترونية	Electron affinity	إيثيلين	Ethylene
ألكانات	Alkanes	أيسوميرات نووية	Nuclear isomers
ألكاينات	Alkynes	إيمين	Imine
إلكتروليت (موصل للكهرباء)	Electrolyte	أيون متعدد الذرات	Polyatomic ion
إلكترونات التكافؤ	Valence Electrons	بارامغناطيسية	Paramagnetism
ألكينات	Alkenes	بروبانون	Propanone
إماهة (تذاوب)	Solvation	بلازما	Plasma
أمفوتيرية (متردد)	Amphoteric	بولي إيثيلين	Polyethylene
أملاح حمضية	Acid salts	مبلمرات	Polymers
أميدات	Amides	أيون مشترك	Common Ion
أمينات	Amines	تأين	Ionization
انتشار	Diffusion	تبلور	Crystallization
انتشار أسموزي	Osmosis	تجاذب كهرستاتيكي	Electrostatic Attractions
انتشار أسموزي عكسي	Reverse osmosis	تحورات خلقية	Mutations
إنحلال	Degradation	تحولات نووية	Transformations
إنحلال إشعاعي	Radioactivity	تحويل العناصر	Transmutation
إندماج نووي	Nuclear fusion	تدفق	Effusion
إنزياح الكتلة	Mass defect	تردد	Frequency
إنشطار نووي	Nuclear Fission	تصادم	Collision

Electron configuration	توزيع إلكتروني	Resonance Structure	تركيب الرنين
Equilibrium constant	ثابت الاتزان	Sublimation	تسامي
Dissociation (ionization) Constant	ثابت التفكك(التأين)	Saturation	تشبع
Solubility product constant (ksp)	ثابت حاصل الذائبية	Elastic collisions	تصادمات مرنة
Specific gravity	ثقل نوعي	Saponification	تصبن
Dimethyl Ether	ثنائي ميثيل إيثر	Electrometallurgy	تعدين كهربائي
Absorbed dose	جرعة الامتصاص	Enthalpy change	تغير في المحتوى الحراري
Parts per Billion (ppb)	جزء في البليون	Isothermal process	تغير حادث في حرارة ثابتة
Parts per million	جزء في المليون (ppm)	Redox reaction	تفاعل تأكسد-إختزال
Molecules	جزيئات	Exothermic Reaction	تفاعل طارد للحرارة
Alpha particle	جسيم ألفا	Endothermic Reaction	تفاعل ماص للحرارة
Antimatter	جسيم مضاد للمادة	Neutralization reactions	تفاعلات تعادل
Ethylene glycol	جليكول الإيثلي	Decomposion reactions	تفاعلات تفكك (تحليل)
Standard oxidation-reduction potential	جهد تأكسد - إختزال قياسي	Reversible reactions	تفاعلات إنعكاسية
Cell potential	جهد الخلية	Thermonuclear Detonation	تفجيرنووي حراري
Standard cell potential	جهد الخلية القياسي	Carbon-14 dating	تقدير الأعمار بكربون- 14
Standard electrode potential	جهد قطب قياسي	Cohesion	تماسك
Joule	جول	Isomerization	تماكب
Geiger counter	حاسب جايجر	Structural Isomerism	تماكب موضعي
Oxidation states	حالات التأكسد	Hydrolysis	تميؤ
Standarad states	حالات قياسية	Electrolytic refining	تنقية بالكهرباء
Condensed phase	حالة جامدة	Parallel spin	توازي الغزل
Excited state	حالة مثارة	Surface tension	توتر سطحي

Voltaic Cell	خلية فولتية	Heat	حرارة
Fuel cell	خلية وقود	Heat of formation	حرارة التكوين
Yeast	خميرة	Specific Heat	حرارة نوعية
Intensive properties	خواص مكثفة	Translational motion	حركة إنتقالية
Colligative properties	خواص تجميعية	Brownian motion	حركة براونية
Extensive properties	خواص شمولية	Calorimetry	حساب تغيرات الطاقة في
Metallic properties	خواص فلزية	Ethanoic acid	حمض إيثانويك
State Function	دالة حالة	Dibasic acid	حمض ثنائي القاعدية
Wave function	دالة موجية	Difluoroethanoic acid	حمض ثنائي فلورو إيثانويك
Diamagnetism	دايامغناطيسية	Citric Acid	حمض ستريك
Diol	دايول	Fluoroethanoic acid	حمض فلوروإيثانويك
Absolute Temperature	درجة الحرارة المطلقة	Chloroethanoic acid	حمض كلوروإيثانويك
Precision	دقة	Chlorous acid	حمض كلوروس
Dialysis	ديلزة	Conjugate acid	حمض مرافق
Thermodynamics	ديناميكا حرارية	Formic Acid	حمض ميثانويك (حمض النمليك)
Solubility	ذائبية	X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية
Molar solubility	ذائبية مولية	Surface tension	خاصية شعرية
		Periodic property	خاصية دورية
Solubility	ذوبانية	Extensive Property	خاصية شمولية
Bond	رابطة	Intensive Property	خاصية مكثفة
Hydrogen bond	رابطة الهيدروجين	Rate determining step	خطوة تحديد السرعة
Ionic bond	رابطة أيونية	Freezing point depression	خفض نقطة التجمد
Covalent bond	رابطة تساهمية	Electrochemical cells	خلايا كهروكيميائية
Dative covalent bond	رابطة تساهمية تساندية	lithium-ion battery	خلية أيون ليثيوم
Polar covalent bond	رابطة تساهمية قطبية	Galvanic cell	خلية جلفانية

Kelvin scale	سلم كلفن	Single Covalent Bond	رابطة تساهمية مفردة
Metallic behavior	سلوك فلزي	Polar Bond	رابطة قطبية
Prefixes	سوابق (بادئات)	Hydrogen bond	رابطة هيدروجين
Mobile liquids	سوائل متحركة	Reaction quotient	رائز التفاعل
Sievert	سيفرت	Tetrahedral	رباعي السطوح
Crystal lattice	شبكة (نسيج) بلورية		
Formal charge	شحنة تقديرية	Tetrahedron	رباعي الوجوه
Effective nuclear charge	شحنة نووية فعالة	Chemical bonding	ربط كيميائي
Rust	صدأ	Boiling point elevation	رفع نقطة الغليان
Absolute zero	صفر مطلق	Avogadro's constant	رقم (ثابت) أفوجادرو
Structural Formula	صيغة بنائية	Lewis symbols	رموز لويس
Molecular formula	صيغة جزيئية	Single Covalent Bonds	روابط تساهمية احادية
Empirical formula	صيغة مجملة	Organic functional groups	زمر وظيفية عضوية
Osmotic Pressure	ضغط أسموزي	Conjugate Acid-Base Pair	زوج مترافق من حمض وقاعدة
Partial pressures	ضغوط جزئية	Initial rate	سرعة أولية
Exothermic	طارد للحرارة	Amplitude	سعة موجة
Ionization Energy	طاقة التأين	Heat Capacity	سعة حرارية
Nuclear binding energy	طاقة الربط النووي	Molar Heat Capacity	سعة حرارية مولية
Lattice energy	طاقة الشبكة (البلورية)	Specific Heat capacity	سعة حرارية نوعية
Activation Energy	طاقة تنشيط	Calorie	سعر حراري
Kinetic Energy	طاقة حركية	Celsius(C)	سلزيوس (C)
Internal Energy	طاقة داخلية	Homologous Series	سلسلة تتابعية
Potential Energy	طاقة كامنة	Radioactive decay series	سلسلة تحلل اشعاعي
Factor-Label Method	طريقة العامل المصنف - (التحليل البعدي)	Activity Series	سلسلة نشاط
Electroplating	طلاء بالكهرباء	Sulfonation	سلفنة

طول موجي	Wavelength	غير مستقر(حالة مُثارة)	Metastable
ظاهرة تندال	Tyndall Effect	فلز	Metal
ظروف قياسية	Standard Conditions	فلك	Orbital
عامل تجفيف	Dehydrating Agent	فهرنهايت (F)	Fahrenheit(F)
عامل حفز	Catalyst	فوتونات	Photons
عدد البروم	Bromine number	فورمالدهيد	Formaldehyde
عدد الكم المغزلي (m_s)	Spin quantum number	فورمالين	Formaline
عدد ذري	Atomic Number	يرومغناطيسية	Feromagnetism
عدد كتلي	Mass Number	فيزياء الجسيمات	Particle physics
عدد كم رئيس	Principal quantum number	قابل للسحب	Ductile
عدد كم العزم الزاوي	Angular momentum quantum number	قابل للطرق	Malleable
عدد كمي	Quantum number	قاعدة التجميع	Summation Rule
عدد مغزلي صحيح	Integer Spin	قاعدة الثمانية	Octet Rule
عدم تشبع	Unsaturation	قاعدة ثنائية	Deut Rule
عزم قطبي (عزم ثنائي القطب)	Dipole moment	قاعدة مرافقة	Conjugate Base
عناصر إنتقالية داخلية	Inner Transition Metals	قاعدة هند	Hund’s Rule
عناصر ممثلة	Representative Elements	قانون أفوجادرو	Avogadro's law
عيارية	Normality	قانون السرعة التكاملي	Integrated rate law
غاز منتج	Synthesis Gas	قانون (العام للغازات)	Combined gas law
غازات نبيلة	Noble Gases	قانون الغاز المثالي	The ideal gas law
غشاء شبه منفذ	Semipermeable Membrane	قانون النسب المتضاعفة	Law of multiple proportions
غلاف	Shell	قانون بقاء الطاقة	Law of Conservation of Energy
غلاف الإماهة (التذاوُب)	Hydration shell	قانون بويل	Boyle's law
غلاف خارجي	Valence Shell	قانون جاي لوساك	Gay-lussac's law
غليف	Subshell	قانون حفظ الكتلة	Law of conservation of mass
غير متبلر	Amorphous		

قانون دوري	Periodic law	كشف اللهب	Flame test
قانون شارلس	Charle's law	كلفن (K)	Kelvin (K)
قانون فعل الكتلة	law of mass action	كلوروميثان	Chloro-methane
قانون هيس	Hess`s law	كمّة	Quantum
قطب الهيدروجين المعياري	Standard hydrogen electrode	كهرستاتيكي	Electrostatic
قطبية	Polarity	كهروسلبية (EN)	Electronegativity
قنطرة ملحية	Salt Bridge	كيتونات	Ketones
قنينة الثقل النوعي	قنينة الثقل النوعيPycnometer	كيمياء حرارية	Thermochemistry
قوة دافعة كهربائية (emf)	Electromotive force	لاممركزة	Delocalized
قوة حيوية	Vital force	لاإلكتروليت	Nonelectrolyte
قوى تشتت	Dispersion forces	لافلزات	Nonmetals
قوى بين جزيئية	Intermolecular forces	لامصداقية	Uncertainty
قوى فاندير فال	Van Der Waals forces	لانثانيدات	Lanthanides
قوى قطبية	Dipole-dipole attractions	لبيدات	lipids
قوى كهرستاتيكية	Electrostatic forces	لزج	Viscous
قوى لندن	London forces	لزوجة	Viscosity
كاتايون (أيون موجب)	Cation	لف ذاتي	spin
كاشف مُحدِد	Limiting reagent	لؤلؤ	Pearls
كايرالية	Chirality	ماص للحرارة	Endothermic
الكترون فولت	Electron volt(eV)	مانع للتجمد	Antifreeze
كتلة ذرية	Atomic mass	مانوميتر	Manometer
كتلة مولية (كتلة جزيئية)	Molecular mass	مبدأ الريبة	Uncertainty principle
كثافة نسبية	Relative density	مبدأ لوشاتيليه	Le Chatelier Principle
كحول إيثيلي	Ethyl Alcohol	متبلرة	Crystalline
كحولات	Alcohols	مبدأ الإستثناء	Exclusion principle

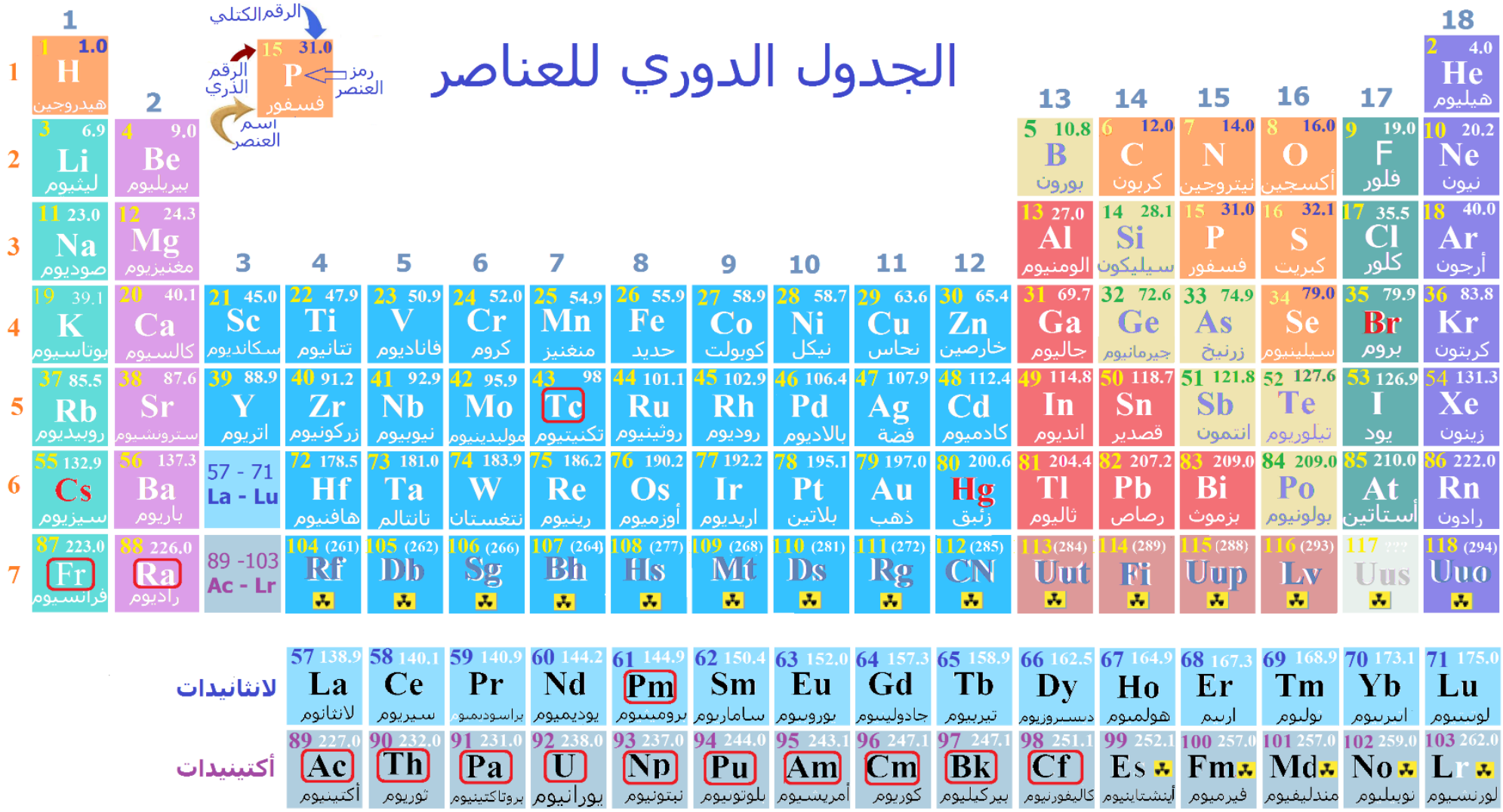
Aqueous solution	محلول مائي	Amphoteric	متردد (أمفتوري)
Homogeneous solution	محلول متجانس	Isomers	متزامرات
Saturated solution	محلول مشبع	structural isomers	متزامرات بنائية
Surroundings	محيط	Accelerators	متسارعات
Surroundings	محيط	Isotonic	متساوي التوتر
Energy diagram	مخطط الطاقة	Isobars	متساوي الكتل
Suspension	مخلوط معلق	Isotones	متساوي النيوترونات
Atomic Orbital	مدار ذري	Isobars	متساويات الكتل
Coordination compounds	مركبات تساندية	Isoelectronic	متشابهة الإلكترونات
Lead battery	مركم الرصاص	Isotones	متعادلات النيوترون
Substituents	مستبدلات	Phosphorescent	متفسفرة
linear	مستو	Inhibitor	مُثبط
Trigonal planar	مستو ثلاثي الزوايا	Neutron Moderators	مثبطات النيوترون
Ground state level	مستوى طاقة أرضي	Trigonal bipyramidal	مثلث ثنائي الهرمية
Energy level	مستوى طاقة	Carbonyl Group	مجموعة كاربونيل
Subshell	مستوى طاقة فرعي (غليف)	Hydroxyl Group	مجموعة هيدروكسيل
Nodal plane	مستوى عقدي	Isotonic solutions	محاليل متواترة
Triangular Planar	مستوي ذو ثلاثة زوايا	Buffer solutions	محاليل منظمة
Energy levels	مستويات طاقة	Enthalpy (H)	محتوى حراري (H)
Sub-shells	مستويات فرعية	Diffraction grating	محزوز الحيود
Carcinogenic	مسرطن	True solution	محلول حقيقي
coffee-cup calorimeter	مسعر كوب القهوة	Colloidal solution	محلول غروي
Bomb calorimeter	مسعر مصمت (انفجاري)	Nonhomogeneous solution	محلول غير متجانس
Accuracy of measuement	مصداقية القياس	Supersaturated solution	محلول فوق المشبع
Anode	مصعد	standard solution	محلول قياسي

Naphthenes	نافثينات	VantHoff equation	معادلة فانت هوف
Stoichiometry	نسب مولية	Thermochemical equation	معادلة كيموحرارية
Percent dissociation	نسبة التفكك (α)	Nernst equation	معادلة نيرنست
Mole ratio	نسبة مولية	Accelerators	معجِلات
Percent yield	نسبة مئوية للمُنتج	Collision frequency	معدل تردد التصادم
Mole percent	نسبة مئوية مولية	Rate of reaction	معدل سرعة التفاعل
Lattice	نسيج ثلاثي الأبعاد	Activated complex	مُعقد منشط
Fissile Isotope	نطير منشطر	Photoelectric effect	مفعول كهرضوئي
System	نظام	Electrochemical equivalent	مكافئ كهروكيميائي
International system of units (SI)	نظام دولي للوحدات	Quantized	مُكماة
Isotopes	نظائر	Actual Yield	مُنتج حقيقي
Collision theory	نظرية التصادم	Phase diagrams	مُنحنى الأطوار
Kinetic theory of gases	نظرية حركية للغازات	Cathode	مِهبط
Quantum theory	نظرية كمية	Ionic solids	مواد صلبة أيونية
Transition state theory	نظرية تحول الحالة	Network solids	مواد صلبة شبكية
Valence Shell Electron-pair Repulsion Theory (VSEPR)	نظرية تنافر أزواج الكترونات غلاف التكافؤ (VSEPR)	Metallic solids	مواد صلبة فلزية
Triple point	نقطة ثلاثية	Amphoteric compounds	مواد مترددة
Equilibrium Point	نقطة الاتزان	Reactants	مواد متفاعلة
Nitration	نيترة	Products	مواد ناتجة
Nitrile	نيتريل	Standing wave	موجة راكدة
Nucleons	نيوكلونات	Molarity	مولارية
Alkyl Halides	هاليدات ألكيل	Molality	مولالية
Octahedral	هرم ثماني السطوح	Methanal	ميثانال
Tetrahedral	هرم رباعي السطوح	Ion Product	ناتج أيوني

Formula unit	وحدة صيغة	Trigonal pyramid	هرمي ثلاثي
Dose Equivalent Unit	وحدة جرعة مكافئة	Hydration	إضافة الماء
atomic mass unit	وحدة كتلة ذرية	Hydrocarbons	هيدروكربونات
litmus paper	ورق عباد الشمس	Unsaturated	غير مشبعة
Dispersion Mediam	وسط التوزيع	Saturated	مشبعة
Rubies	ياقوت	Monomers	وحدات البوليمرات

قائمة الأعداد والكتل الذرية

العدد الذري	الإسم	الرمز	الكتلة الذرية	العدد الذري	الإسم	الرمز	الكتلة الذرية	العدد الذري	الإسم	الرمز	الكتلة الذرية
1	هيدروجين	H	1.008	36	كربتون	Kr	83.798	71	لوتيتيوم	Lu	174.9668
2	هيليوم	He	4.002 602	37	روبيديوم	Rb	85.4678	72	هافنيوم	Hf	178.49(2)
3	ليثيوم	Li	6.94	38	سترونتيوم	Sr	87.62(1)	73	تانتالوم	Ta	180.94788
4	بيريليوم	Be	9.012 1831	39	إتريوم	Y	88.905 84	74	تنغستن	W	183.84(1)
5	بورون	B	10.81	40	زركونيوم	Zr	91.224(2)	75	رينيوم	Re	186.207(1)
6	كربون	C	12.011	41	نيوبيوم	Nb	92.906 37	76	أوزميوم	Os	190.23(3)
7	نيتروجين	N	14.007	42	موليبدينيوم	Mo	95.95(1)	77	إريديوم	Ir	192.217(3)
8	أكسجن	O	15.999	43	تكنيتيوم	Tc	[97]	78	بلاتين	Pt	195.084(9)
9	فلور	F	18.998403	44	روثينيوم	Ru	101.07(2)	79	ذهب	Au	196.96656
10	نيون	Ne	20.1797(6)	45	روديوم	Rh	102.90550	80	زئبق	Hg	200.592
11	صوديوم	Na	22.989769	46	بالاديوم	Pd	106.42(1)	81	ثاليوم	Tl	204.38
12	مغنيزيوم	Mg	24.305	47	فضة	Ag	107.8682	82	رصاص	Pb	207.2(1)
13	ألمنيوم	Al	26.98154	48	كادميوم	Cd	112.414(4)	83	بزموت	Bi	208.98040
14	سليكون	Si	28.085	49	إنديوم	In	114.818(1)	84	بولونيوم	Po	208.9824
15	فسفور	P	30.973761	50	قصدير	Sn	118.710(7)	85	أستاتين	At	219.9871
16	كبريت	S	32.06	51	أنتمون	Sb	121.760(1)	86	رادون	Rn	222.0176
17	كلور	Cl	35.45	52	توليريوم	Te	127.60(3)	87	فرانسيوم	Fr	233.0197
18	أرجون	Ar	39.948	53	يود	I	126.90447	88	راديوم	Ra	226.0254
19	بوتاسيوم	K	39.0983	54	زنون	Xe	131.293(6)	89	أكتينيوم	Ac	227.0278
20	كالسيوم	Ca	40.078(4)	55	سيزيوم	Cs	132.90545	90	ثوريوم	Th	232.0377
21	سكانديوم	Sc	44.9559	56	باريوم	Ba	137.327(7)	91	بروتاكتينيوم	Pa	231.03588
22	تيتانيوم	Ti	47.867	57	لانثانوم	La	138.90547	92	يورانيوم	U	238.02891
23	فاناديوم	V	50.9415	58	سيريوم	Ce	140.116(1)	93	نبتونيوم	Np	237.0482
24	كروم	Cr	51.9961	59	براسوديميوم	Pr	140.90766	94	بلوتونيوم	Pu	244.0642
25	منغنيز	Mn	54.938044	60	نيوديميوم	Nd	144.242(3)	95	أمريشيوم	Am	2430614
26	حديد	Fe	55.845	61	بروميثيوم	Pm	[145]	96	كوريوم	Cm	247.0703
27	كوبولت	Co	58.933194	62	ساماريوم	Sm	150.36(2)	97	بركيليوم	Bk	247.0703
28	نيكل	Ni	58.6934	63	يوروبيوم	Eu	151.964(1)	98	كاليفورنيوم	Cf	251.0796
29	نحاس	Cu	63.546	64	جادولينيوم	Gd	157.25(3)	99	أينشتينيوم	Es	252.083
30	خارصين	Zn	65.38(2)	65	تيربيوم	Tb	158.92535	100	فيرميوم	Fm	257.0951
31	جاليوم	Ga	69.723	66	دسبروسيوم	Dy	162.500(1)	101	مندليفيوم	Md	258.10
32	جيرمانيوم	Ge	72.630	67	هولميوم	Ho	164.93033	102	نوبيليوم	No	259.1009
33	زرنيخ	As	74.92159	68	إربيوم	Er	167.259(3)	103	لورنسيوم	Lr	262.11
34	سيلينيوم	Se	78.971	69	ثليوم	Tm	168.93422	104	دوبنيوم	Db	262.114
35	بروم	Br	79.904	70	إتيربيوم	Yb	173.045	105	رزرفورديوم	Rf	261.11


الجدول الدوري للعناصر
الرقم الكتلي
15 31.0
P
فسفور
رمز العنصر
الرقم الذري
اسم العنصر
1 H هيدروجين 1.0
2 Be بيريليوم 4.0
3 Li ليثيوم 6.9
4 Be بيريليوم 9.0
11 Na صوديوم 23.0
12 Mg مغنيزيوم 24.3
19 K بوتاسيوم 39.1
20 Ca كالسيوم 40.1
37 Rb روبيديوم 85.5
38 Sr سترونشيوم 87.6
55 Cs سيزيوم 132.9
56 Ba باريوم 137.3
87 Fr فرانسيوم 223.0
88 Ra راديوم 226.0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
21 Sc سكانديوم 45.0
22 Ti تتانيوم 47.9
23 V فاناديوم 50.9
24 Cr كروم 52.0
25 Mn منغنيز 54.9
26 Fe حديد 55.9
27 Co كوبولت 58.9
28 Ni نيكل 58.7
29 Cu نحاس 63.6
30 Zn خارصين 65.4
39 Y اتريوم 88.9
40 Zr زركونيوم 91.2
41 Nb نيوبيوم 92.9
42 Mo مولبدينيوم 95.9
43 Tc تكنيتيوم 98
44 Ru روثينيوم 101.1
45 Rh روديوم 102.9
46 Pd بالاديوم 106.4
47 Ag فضة 107.9
48 Cd كادميوم 112.4
57 - 71 La - Lu
72 Hf هافنيوم 178.5
73 Ta تانتالم 181.0
74 W تنغستان 183.9
75 Re رينيوم 186.2
76 Os أوزميوم 190.2
77 Ir اريديوم 192.2
78 Pt بلاتين 195.1
79 Au ذهب 197.0
80 Hg زئبق 200.6
89 -103 Ac - Lr
104 (261) Rf
105 (262) Db
106 (266) Sg
107 (264) Bh
108 (277) Hs
109 (268) Mt
110 (281) Ds
111 (272) Rg
112 (285) CN
13 14 15 16 17 18
5 B بورون 10.8
6 C كربون 12.0
7 N نيتروجين 14.0
8 O أكسجين 16.0
9 F فلور 19.0
2 He هيليوم 4.0
10 Ne نيون 20.2
13 Al الومنيوم 27.0
14 Si سيليكون 28.1
15 P فسفور 31.0
16 S كبريت 32.1
17 Cl كلور 35.5
18 Ar أرجون 40.0
31 Ga جاليوم 69.7
32 Ge جيرمانيوم 72.6
33 As زرنيخ 74.9
34 Se سيلينيوم 79.0
35 Br بروم 79.9
36 Kr كربتون 83.8
49 In انديوم 114.8
50 Sn قصدير 118.7
51 Sb انتمون 121.8
52 Te تيلوريوم 127.6
53 I يود 126.9
54 Xe زينون 131.3
81 Tl ثاليوم 204.4
82 Pb رصاص 207.2
83 Bi بزموث 209.0
84 Po بولونيوم 209.0
85 At أستاتين 210.0
86 Rn رادون 222.0
113 (284) Uut
114 (289) Fl
115 (288) Uup
116 (293) Lv
117 ??? Uus
118 (294) Uuo
لانثانيدات
57 La لانثانوم 138.9
58 Ce سيريوم 140.1
59 Pr براسيوديميوم 140.9
60 Nd نيوديميوم 144.2
61 Pm بروميثيوم 144.9
62 Sm ساماريوم 150.4
63 Eu يوروبيوم 152.0
64 Gd جادولينيوم 157.3
65 Tb تيربيوم 158.9
66 Dy ديسبروزيوم 162.5
67 Ho هولميوم 164.9
68 Er اربيم 167.3
69 Tm ثوليوم 168.9
70 Yb ايتربيوم 173.1
71 Lu لوتيشيوم 175.0
أكتينيدات
89 Ac أكتينيوم 227.0
90 Th ثوريوم 232.0
91 Pa بروتاكتينيوم 231.0
92 U يورانيوم 238.0
93 Np نبتونيوم 237.0
94 Pu بلوتونيوم 244.0
95 Am أمريشيوم 243.1
96 Cm كوريوم 247.1
97 Bk بيركيليوم 247.1
98 Cf كاليفورنيوم 251.1
99 Es أينشتاينيوم 252.1
100 Fm فيرميوم 257.0
101 Md مندليفيوم 257.0
102 No نوبليوم 259.0
103 Lr لورنسيوم 262.0

المؤلف

عبد الرحمن البشير محمد (أستاذ مشارك)

بكالوريوس كيمياء (مرتبة الشرف) كلية العلوم, جامعة الخرطوم 1974م

دبلوم دراسات عليا في الكيمياء معهد شمال شرق ويلز 1979م

ماجستير كيمياء تحليلية جامعة سالفورد 1980م

المؤلفات

- عالم العناصر (موسوعة العناصر الكيميائية)
- الكيمياء العامة
- A universe of elements (Encyclopedia of chemical elements)