



جامعة ايبل الخاصة

كلية الصيدلة

الكيمياء العامة واللامضوية

الجزء النظري

الأستاذ الدكتور

جناح ارحيم

لطلاب المستوى الأول

(محاضرة 1+2+3)

البنية الذرية

1.1 مقدمة

تتألف الذرة من نواة مركزية وعددٍ من الإلكترونات مشحونة بشحنة سالبة تدور حول النواة ، ويختلف هذا العدد من ذرة عنصر إلى ذرة عنصر آخر . أما النواة المركزية فتتألف من جسيمات مشحونة بشحنة موجبة تدعى بالبروتونات وجسيمات أخرى معتدلة الشحنة تدعى بالنيوترونات ويكون عدد البروتونات الموجبة في الذرة مساوياً لعدد الإلكترونات السالبة مما يؤدي إلى بقاء الذرة معتدلة كهربائياً .

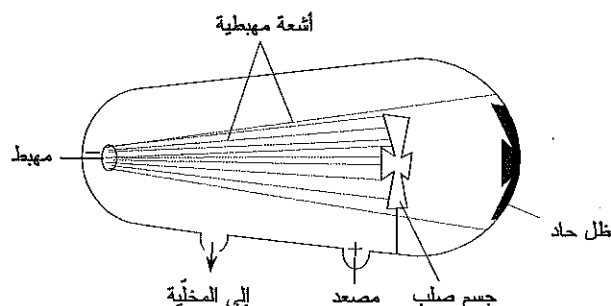
2.1 الإلكترون

قام العلماء بتجارب ومحاولات عديدة ساعدت على تطور النظرية الذرية ، وتحديد الطبيعة الكهربائية للمادة ومكونات المادة . فقد بين فاراداي أثناء عمله بالتحليل الكهربائي بأن الشحنة الكهربائية ليست مستمرة ولكن توجد بشكل جسيمات منفصلة (أي عبارة عن دقائق) . لم يستطع فاراداي تفسير طبيعة الضوء في ذلك الوقت ، ثم جاء العالم ستوني G. L. Stoney الذي استفاد من تجارب فاراداي في التحليل الكهربائي ، وأطلق على أصغر جسيمة بالإلكترون ، الذي يحمل شحنة كهربائية سالبة ومساوية بالقيمة للشحنة اللازمة لتحرر ذرة حقيقية واحدة لعنصر أحادي التكافؤ .

بقيت تسمية الإلكترون بدون إثبات تجريبي حتى جاء العالم تومسون Thomson مستفيداً من تجارب كروكس Crookes في حادثة الانفراغ الكهربائي في الغازات ، فلقد أثبت تومسون تجريبياً على وجود الإلكترون ودراسة خواصه عن طريق اكتشاف الأشعة المهبطية .

تم اكتشاف الأشعة المهبطية عن طريق إمرار التيار الكهربائي في أنابيب الانفراغ الكهربائي (أنابيب مفرغة من الهواء) كما هو في الشكل (1.1) عبارة عن

أنبوب زجاجي مفرغ من الهواء ، يتكون من مسريين ، مطلي بكبريتيد الزنك ZnS ، يُملأ بغاز النيون ، يُمرّر تيار ذو توتر عالي يبلغ 10^4 Volt على المسريين فتتطلق أشعة سالبة الشحنة من المسرى السالب ، نلاحظ خلال ذلك تألق للغاز المجاور للمهبط بأشعة منبعثة تسمى بالأشعة المهبطية وهي تسير بخطوط مستقيمة وتسبب تألق للزجاج المطلي بكبريتيد الزنك وأن هذه الأشعة تسير بشكل مستمر ، وعند وضع حاجز في طريق الأشعة المنطلقة من المهبط ، يكون ظل على هذا الحاجز مما يؤكد على أن هذه الأشعة تسير وفق خطوط مستقيمة .



الشكل (1.1)

أنبوب انقراغ كهربائي

وعند تعريض هذه الأشعة لمجال كهربائي أو مغناطيسي وُجد أن هذه الأشعة تنحرف نحو القطب الموجب ، مما يدل على أن الأشعة المهبطية عبارة عن جسيمات (دقائق) ذات شحنة سالبة ، اعتبر تومسون أن هذه الجسيمات السالبة ما هي إلا عبارة عن الإلكترونات .

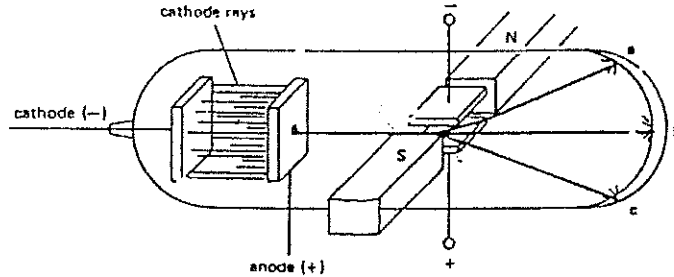
3.1 تحديد كتلة الإلكترون وشحنته

قام تومسون بعدة بحوث وتجارب ، استطاع من خلالها قياس نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته e/m وذلك من دراسة انحراف الأشعة المهبطية بواسطة الجهاز الموضّح في الشكل (2.1) .

حيث يتم إمرار الأشعة المهبطية من خلال ثقب ، تنتشر الأشعة منه بشكل مستقيم ، وعند تطبيق حقل كهربائي (بفعل مكثفة) على الأنبوبة تنحرف الأشعة المهبطية بحيث يتناسب انحرافها :

1. طرداً مع مقدار الشحنة e ، حيث تتحرف الجسيمات ذات الشحنة الأكبر بشكلٍ أكثر من الجسيمة ذات الشحنة الأصغر .

2. عكساً مع كتلة الجسيمة m حيث الجسيمة ذات الكتلة الأكبر تتحرف بشكلٍ أقل من انحراف الجسيمة ذات الكتلة الأصغر ، ومن تحديد مقدار انحراف الأشعة المهبطية تمّ تحديد نسبة الشحنة إلى الكتلة أي قيمة النسبة $e/m = 1.7588 \times 10^8 \text{ coul/g}$.



الشكل (2.1) : انحراف الأشعة المهبطية بتأثير :

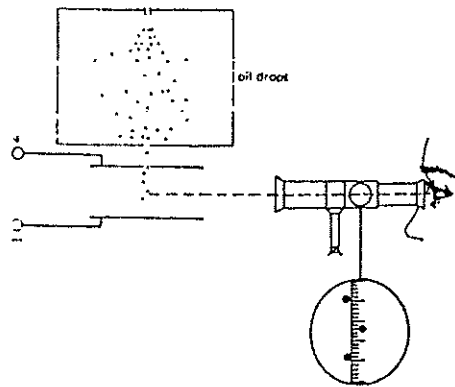
a- الحقل المغناطيسي

b- الحقلين الكهربائي والمغناطيسي

c- الحقل الكهربائي

1.3.1 تحديد شحنة الإلكترون

تمّ على يد العالم الأمريكي ميلكان Milikan تعيين شحنة الإلكترون e باستخدام الجهاز (3.1) .



الشكل (3.1) : تجربة ميلكان

اعتمد ميليكان في تجربته على الحقائق التالية :

إذا تشكلت قطرة صغيرة من أي سائل ، ماء كان أو زيتاً في وسط يحوي دقائق مشحونة فإن الدقائق المشحونة تميل للالتصاق على القطرات حيث يُكسبها شحنة كهربائية موجبة أو سالبة وذلك حسب طبيعة الدقيقة المشحونة . وأن مقدار هذه الشحنة يساوي عدداً صحيحاً من قيمة شحنة الإلكترون e .

يتألف جهاز ميليكان من :

1. غرفة تحوي هواء .
 2. صفيحتين (لبوسين) موصولتين عبر .
 3. بخاخ قطرات الزيت .
 4. منظار .
- تُسقط قطرات الزيت ، ثم تتحد مع الشوارد الناتجة عن تشرّد الهواء نتيجةً لتعرّضها للأشعة السينية ، يُلاحظ إحدى هذه القطرات ستبلغ سرعةً حدّيةً ، هذه السرعة تتعلق بحجم وكتلة القطرة التي يمكن حسابها إذا علمنا الوزن النوعي للزيت ولزوجة الهواء .

يُطبّق حقل كهربائي بين لبوسي المكثف ، فإن بعض القطيرات غير المشحونة ستُتابع سقوطها كما في السابق ولكن القطيرات التي تحمل شحنة فإن سرعتها ستتغير تحت تأثير الحقل الكهربائي وسوف تنجذب نحو اللبوس الموجب للمكثفة الموجود أعلاها ، وبواسطة منظار جانبي يمكن مشاهدة صعود قطيرات الزيت نحو اللبوس وملاحظة سرعة صعود القطيرات ، ثم بإعادة هذه التجربة لقطرات مختلفة وباستخدام عدد كبير من القياسات وجد ميليكان أن شحنة الإلكترون هي :

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ coul}$$

2.3.1 تحديد كتلة الإلكترون

نحسب كتلة الإلكترون من تقسيم شحنة الإلكترون على نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته نجد أن :

$$m = \frac{e}{e/m} = \frac{1.602 \times 10^{-19}}{1.76 \times 10^8} = 9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$$

ولمقارنة كتلة الإلكترون بكتلة ذرة الهيدروجين ، نعلم أن الوزن الغرامي للهيدروجين 1.008 ولحساب ذرة واحدة نقسم على عدد أفوغادرو من الذرات :

$$m_H = \frac{1.008}{6.02 \times 10^{23}} = 1.6737 \times 10^{-24} \text{ g}$$

وبالتالي يكون :

$$\frac{m_H}{m_e} = \frac{1.6737 \times 10^{-24}}{9.1 \times 10^{-28}} = 1837$$

وبالتالي فإن كتلة الإلكترون أصغر بـ 1837 مرة من كتلة ذرة الهيدروجين التي تُعتبر بدورها أخف ذرة معروفة . أما نصف قطر الإلكترون فلا يمكن تعيينه بدقة ، ولكن حسب بطرائق فيزيائية عديدة ووجد أنه من مرتبة 10^{-24} cm .

4.1 البروتون

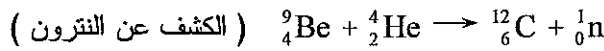
قام العالم تومسون بدراسة صفات هذه الأشعة فوجد أنها تنحرف تحت تأثير الحقل الكهربائي أو المغناطيسي نحو القطب السالب (المصعد) ، مما يدل على أنها تحمل شحنة موجبة ولكن انحرافها أقل بكثير من انحراف الأشعة المهبطية مما يدل على أن كتلتها أكبر من كتلة الإلكترونات المؤلفة للأشعة المهبطية .

لقد أثبت تومسون أن هذه الأشعة تتشكل من شوارد موجبة أطلق عليها بالبروتونات .

والبروتون هو جسيم مادي صغير مشحون إيجابياً كتلته تعادل كتلة ذرة الهيدروجين وشحنته تساوي الشحنة السالبة للإلكترون وهو يوجد في النواة ، يمكن الحصول على هذه الجسيمات بتطبيق فرق كمون معين في أنبوب تفريغ ، فتتسرد جزيئات الغاز المعتلة لتشكل جسيمات ذات شحنة موجبة وجسيمات ذات شحنة سالبة ، وقد لوحظ أن الشوارد الموجبة تتحرك متسارعة نحو المهبط مُشكّلة حزمة أشعة موجبة تسمى بالأشعة المصعدية وهي تنحرف بتأثير حقل كهربائي أو مغناطيسي ، فقد حسب كتلة البروتون (على أساس ذرة الهيدروجين) فوجد أنها تساوي $1.6726 \times 10^{-24} \text{ g}$ ، يُرمز للبروتون بالرمز p^+ .

5.1 النترون

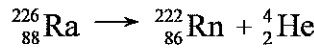
هو جسيمٌ معتدل كهربائياً يوجد في النواة يمكن الكشف عنه عند قذف بعض العناصر الخفيفة مثل Be البيريليوم بوساطة جسيمات ألفا ، أول من توقع وجودها العالم رذرفورد ، حيث فرض وجود جسيمة لا تحمل شحنة كهربائية ولها كتلة البروتون ودعاها بالنترون ، ولكن بعدها جاء العالم شادويك عندما قام بقذف عنصر البيريليوم Be بدقائق ألفا ، فلاحظ خروج جسيمات ذات قدرة عالية على النفوذ ولا تتأثر بالمجالين الكهربائي والمغناطيسي ، ووجد أن لها نفس كتلة البروتون تقريباً يساوي $1.6749 \times 10^{-24} \text{ g}$ ويُرمز للنترون بالرمز n^0 .



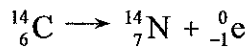
6.1 النشاط الإشعاعي (نواة الذرة)

هناك بعض الذرات الأم غير مستقرة ، تُصدر بشكل تلقائي بعض الجسيمات أو الأشعة متحوّلةً إلى ذرات أخرى ذات صفات كيميائية مختلفة ، هذه العملية تدعى بالنشاط الإشعاعي ، ومن أهم هذه الجسيمات أو الإشعاعات :

1. دقائق ألفا : جسيمات ذات شحنة موجبة وكتلتها تعادل تقريباً أربعة أضعاف كتلة البروتون ، تصدر من المادة المشعة بسرعة 16000 Km/s ويُرمز لها بالرمز α . وتُكتب في المعادلات الإشعاعية بالشكل ^4_2He .



2. دقائق بيتا : جسيمات ذات شحنة سالبة تساوي شحنة الإلكترون وتصدر عن المادة المشعة بسرعة تساوي سرعة الضوء ويُرمز لها بالرمز β^- (وهي نفسها الإلكترون) أو $^0_{-1}\text{e}$.



3. أشعة غاما : هي عبارة عن أشعة كهرومغناطيسية لها طبيعة الأشعة الضوئية ، عالية الطاقة وهي غير مشحونة ومماثلة للأشعة السينية ، يُرمز لها بالرمز γ .

7.1 الرموز الذرية

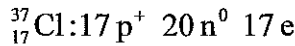
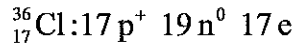
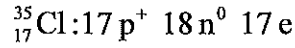
إن ذرة العنصر تُحدَّد بما يلي :

1. العدد الذري ويُرمَز له بالرمز Z ويتحدد فقط بعدد البروتونات (أو عدد الإلكترونات الكلّي في الذرة) باعتبار الذرة معتدلة كهربائياً ، فالعدد الذري للهيدروجين يساوي واحد .
2. العدد الكتلي : يُرمَز له بالرمز A ويتحدد بمجموع البروتونات والنترونات (الكتلة الذرية) ، عدد النترونات $N = A - Z$.

يمكن أن يُرمَز للذرة A_ZX : ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ ، ${}^{12}_6\text{C}$ ، ${}^{23}_{11}\text{Na}$ ، ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ، ${}^{39}_{19}\text{K}$.

8.1 النظائر

تُعرَّف بأنها الذرات التي تتساوى في العدد الذري Z وتختلف في العدد الكتلي ، فمثلاً عنصر الكلور يوجد في الطبيعة على شكل نظيرين :



يُلاحظ الخلف في عدد النترونات الموجودة في النواة ، إن نظائر العنصر الواحد تتشابه في معظم صفاتها الكيميائية وقد تمتلك بعض العناصر نظير واحد فقط موجود في الطبيعة بشكل مستمر مثل الصوديوم ، البيريليوم ، في حين أغلب العناصر تمتلك أكثر من نظير مثل القصدير الذي يملك عشر نظائر ، ويُستخدَم لتحديد النظائر جهاز طيف الكتلة .

كيف يتم حساب الوزن الذري للعنصر بدءاً من النظائر

يتم حساب الوزن الذري للعنصر بمعرفة : 1. نظائر العنصر ، 2. نسبة وجود النظير .

لنأخذ مثال على الكلور : وُجِدَ أن له نظيرين ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ نسبة وجوده (75.53%) و ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ نسبة وجوده (24.47%) ، فيكون الوزن الذري للكلور هو مجموع كتلة النظيرين معاً بعد ضرب كل منهما بنسبة وجوده ، أي :

$$^{35}_{17}\text{Cl} : 0.7553 \times 35 = 26.40$$

$$^{37}_{17}\text{Cl} : 0.2447 \times 37 = 9.04$$

ومنه يكون المجموع :

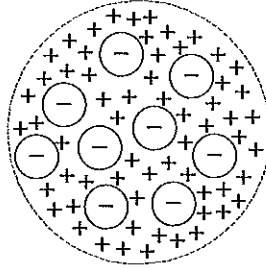
$$26.40 + 9.04 = 35.44 \approx 35.5$$

9.1 نماذج الذرة

إن المعلومات السابقة تسمح بتحديد طبيعة الجسيمات المُشكّلة للذرة ، لكنها لا تعطي أي معلومات عن الشكل الذي تتحد فيه هذه الجسيمات مُشكّلة الذرة .

1.9.1 نموذج تومسون

اقترح تومسون نموذجاً للذرة ، حيث افترض أن الذرة عبارة عن كرة نصف قطرها من مرتبة 10^{-8} cm ، معتدلة كهربائياً وتتوزع فيها الشحنة الموجبة التي تُشكّل معظم كتلة الذرة تقريباً توزيعاً منتظماً ومتكافئاً في جميع أنحاء الذرة والشكل (4.1) الذرة كما تصورها تومسون .

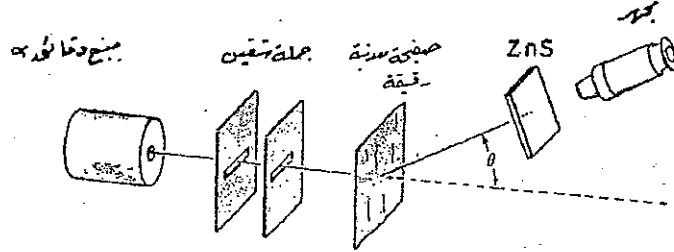


الشكل (4.1)
نموذج تومسون للذرة

وتتوزع الإلكترونات السالبة ضمن الكرة في نقاط توازن وهي تستطيع النوسان حول مواضع توازنها عند إثارتها أو تحريضها . وبذلك تغدو الذرة وفق هذا النموذج معتدلة كهربائياً وكتلتها متوزعة بشكل منتظم أو متجانس . لقد كان هذا النموذج في زمنه نموذجاً جيداً وكان له الفضل في تفسير وجود الخطوط الطيفية نتيجة نوسان الإلكترونات ولكنه صادف بعض الصعوبات العديدة ومن أهمها عجزه عن تفسير تشتت دقائق ألفا بزوايا كبيرة ، عند اصطدامها بصفيحة معدنية رقيقة جداً .

2.9.1 تجربة رذرفورد (1911)

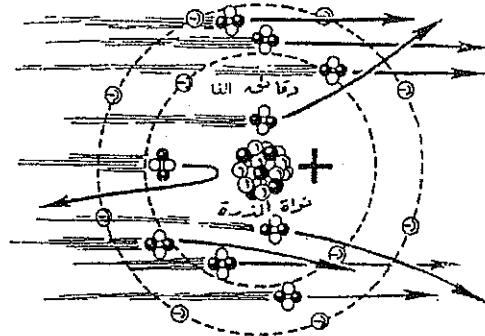
في هذه التجربة تُوجّه حزمة متوازية ضيقة من دقائق ألفا المشحونة إيجابياً والمؤلفة من نواة الهليوم على صفيحة رقيقة جداً من الذهب ، ويلاحظ التوزع الزاوي للجزيئات المشتتة بملاحظة البقع الضوئية المتشكلة على حاجز كبريت التوتياء .



الشكل (5.1) : تجربة رذرفورد

لاحظ رذرفورد لدى إجراء تجربته أن معظم جزيئات ألفا (96% من هذه الجزيئات) تمر من خلال الصفيحة إما دون أي انحراف أو تنحرف بزاوية صغيرة أو عدداً ضئيلاً جداً من الدقائق تُشَتَّت بزوايا كبيرة قد تبلغ 90° أو حتى 180° ، وقد تكون جسيمة واحدة من كل 20000 مرت في الصفيحة الذهبية دون انحراف . لتفسير هذه الانحرافات افترض رذرفورد أن الذرة مركزاً لقوة كهربائية كبيرة ، وأن هذه القوة ناتجة عن جسم ذي كتلة كبيرة إذا قورن بكتلة الإلكترون ، ولكي يُوفَّق رذرفورد بين هذه الحقيقة وبين النتيجة المهمة في تجربته من أن عدداً قليلاً من الدقائق قد انحرف بزوايا كبيرة فقد اقترح بأن القوة الكهربائية كبيرة وبالتالي كتلة الجسم ، التي هي مصدر هذه القوة ، متمركزة في حيز صغير إلى درجة تستطيع معها أغلب الدقائق أن تخطئه وأطلق على هذا المركز كلمة "نواة" كما في الشكل (6.1) .

فالذرة حسب نموذج رذرفورد ليست كرة متجانسة في توزيع كتلتها وشحنتها كما افترض لو كانت فرضية تومسون صحيحة لارتدت أغلب دقائق α عند احتوائها بالصفيحة الذهبية ، وافترض رذرفورد لاستقرار الذرة دوران الإلكترونات حول النواة حيث تتوازن على مداراتها بتأثير قوة جذب النواة لها والقوة النابذة الناتجة عن دورانها .



الشكل (6.1)

نموذج رذرفورد لتشتت دقائق α

يمكن تلخيص نموذج رذرفورد للذرة بالنقاط التالية :

1. الذرة معتدلة كهربائياً وتتألف من النواة والإلكترونات .
2. تتمركز الشحنة الموجبة مع معظم كتلة الذرة في نقطة صغيرة تقع في مركز الذرة تسمى بالنواة .
3. إن عدد الإلكترونات في كل ذرة يساوي عدد الشحنات الموجبة التي تحملها نواتها ، وبذلك تكون الذرة معتدلة كهربائياً .
4. تدور الإلكترونات ذات الشحنة السالبة على مدارات دائرية حول النواة وعلى مسافات بعيدة جداً منها .

3.9.1 الاعتراضات الموجهة لنموذج رذرفورد

لقد واجه نموذج رذرفورد للذرة صعوبات بالغة ، فوفقاً لجميع الأسس الفيزيائية المعروفة في عصره يجب أن يكون هذا النموذج غير مستقر . فإذا بقيت الإلكترونات ساكنة لا تتحرك على مداراتها تعرضت عندئذٍ لانجذابها نحو النواة وسقوطها عليها ، ولذا فهي لابد أن تكون في دوران مستمر . ولكن وفقاً لقوانين الكهرومغناطيسية على شحنة سالبة تدور في حقل مغناطيسي وتخضع لتسارع ناظمي نحو المركز فهي تُشع الطاقة بصورة مستمرة طويلة خضوعها لهذا التسارع ، وهذا الإشعاع المستمر سيؤدي إلى تناقص طاقة الإلكترون وبالتالي سرعته ، ونتيجة

ذلك تقل القوة النابذة المؤثرة عليه ، ويقترّب من النواة في حركة متخامدة وبالتالي لا يمكن لمحركه أن يكون دائرياً بل يصبح حلزونياً ويسقط الإلكترون في النهاية على النواة ، وبذلك تكون الذرة غير مستقرة لنموذج رذرفورد .

فإذا كان ذلك هو منطق القوانين الكلاسيكية في الكهربية فما هو الواقع ؟

الذرة في واقع الأمر مستقرة ، وليست جميع الذرات مشعة للطاقة بل ولا تستطيع تلقائياً وبدون إثارة أن تشع ، كما أن الإشعاع الصادر عن الذرات ليس مستمراً بل منقطعاً . أي بمعنى آخر فشل رذرفورد في تفسير سبب إصدار الطاقة الكامنة من الذرة بدون أن تتخرب .

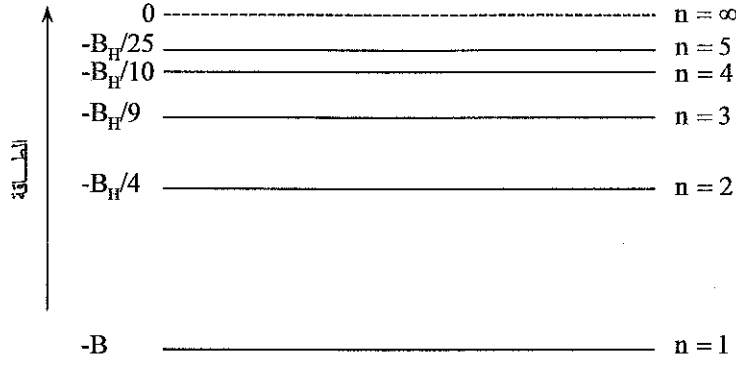
من أجل هذين السببين اعتُبر نموذج رذرفورد إما صورة غير كاملة للذرة أو خاطئة كلياً .

10.1 الطيف الخطية للذرات (طيف ذرة الهيدروجين)

إذا مرّت حزمة بيضاء صادرة عن جسم صلب مُسخّن لدرجة حرارة مرتفعة جداً ، خلال جملة موشور زجاجي ، تحللت إلى الأمواج المكوّنة لها وظهرت على حاجز موضوع خلف الموشور على شكل طيف مستمر مؤلّف من عصابات ملوّنة بجميع ألوان الطيف من الأحمر حتى البنفسجي . لقد وُجد من خلال التجربة أن الأجسام الصلبة تُصدر دوماً طيفاً مستمراً بينما الغازات والأبخرة تعطي إما مجموعات من الخطوط وتدعى بالطيف الخطية وهذه تصدر عن الذرات ، أو عصابات مؤلّفة من خطوط عديدة متقاربة تدعى بالطيف العصبية (تنشأ عن الجزيئات) .

لقد وُجد أن الطيف الخطية تختلف في عددها ولونها وترتيب خطوطها تبعاً لطبيعة الذرات وبكلمة أخرى نقول بأن كل ذرة تعطي طيفاً مميزاً لها .

فعند تعريض غاز الهيدروجين لطاقة تتحول جزيئاته إلى ذرات هذه الذرات تشع ضوءاً بذبذبات محدّدة تصدرها على شكل أمواج في المجالات المرئي ، فوق البنفسجي وتحت الحمراء .



الشكل (7.1)

لقد سُميت خطوط الطيف الناتجة بأسماء العلماء الذين اكتشفوها : سلسلة ليمان (فوق البنفسجي) ، سلسلة بالمر (المرئي) سلاسل باشن وبراكيت وبفوند (المجال تحت الحمراء) .

لقد اقترح بالمر عام 1885 علاقة تعطي تواترات خطوط الطيف للسلسلة التي تحمل اسمه بدلالة عدد صحيح متغير (في مجال الطيف المرئي) وهي :

$$\nu = C.R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (1.1)$$

حيث : ν تواتر أحد الخطوط الطيفية ، C سرعة الضوء ، R ثابت ريدبرغ وهو يساوي $109677.58 \text{ cm}^{-1}$ ، n_2 عدنان صحيحان موجبان يكون $n_1 < n_2$.
لكن تواتر شعاع معين مرتبط بطول موجته :

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \Rightarrow \frac{\nu}{C} = \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$$

حيث : $\bar{\nu}$ العدد الموجي أو عدد الأمواج في واحدة الطول .

$$\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (2.1)$$

ومن هذا يمكن التأكد أن خطوط سلسلة بالمر تقع في مجال الطيف المرئي .

ثم جاء لييمان واكتشف سلسلة أخرى من الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين في مجال الأشعة فوق البنفسجية :

$$\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (3.1)$$

بعد اكتشاف سلسلة بالمر تم اكتشاف سلاسل لييمان ، باشن ، براكيت ، وبفوند بحيث تأخذ العلاقة السابقة الشكل العام التالي :

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.1)$$

حيث : n_1 و n_2 عدنان صحيحان موجبان تتفق قيمته مع السلسلة المأخوذة ودائماً يكون $n_1 < n_2$.

R ثابت ريدبرغ قيمته في حال ذرة الهيدروجين $R_H = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$
 $\bar{\nu}$ العدد الموجي ووحداته cm^{-1} ، m^{-1} .

- فمن أجل $n = 1$ يكون $n_2 = 2, 3, 4, \dots$ نحصل على سلسلة لييمان في مجال الأشعة فوق البنفسجية من $100 - 1500 \text{ Å}$ ($10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}$) طول الموجة علماً أن $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$.

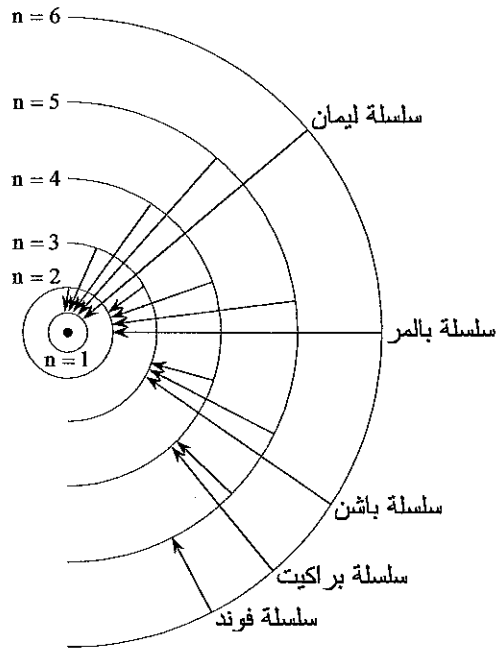
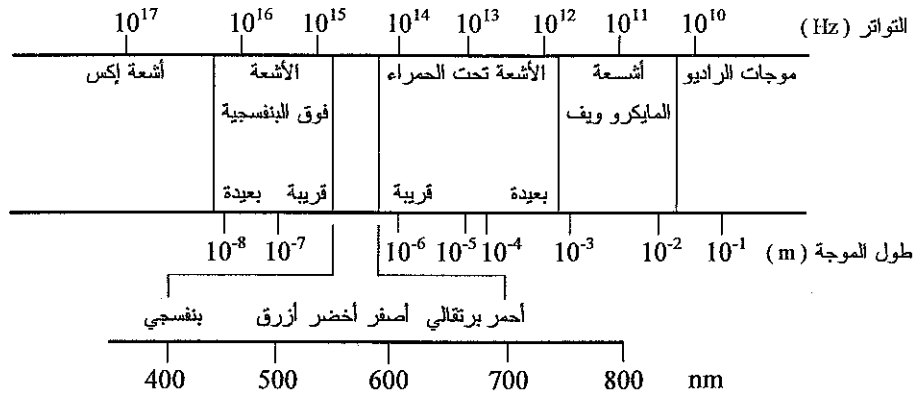
- فمن أجل $n_1 = 2$ يكون $n_2 = 3, 4, 5, \dots$ نحصل على سلسلة بالمر في مجال الأشعة المرئية من طول الموجة $1500 - 10000 \text{ Å}$.

- فمن أجل $n_1 = 3$ يكون $n_2 = 4, 5, 6, \dots$ نحصل على سلسلة باشن في مجال الأشعة تحت الحمراء ، طول الموجة $10^4 - 10^6 \text{ Å}$.

- من أجل $n_1 = 4$ يكون $n_2 = 5, 6, 7, \dots$ نحصل على سلسلة براكيت في مجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة .

- من أجل $n_1 = 5$ يكون $n_2 = 6, 7, 8, \dots$ نحصل على سلسلة بفوند في مجال الأشعة تحت الحمراء البعيدة .

وكما هو واضح بالشكل (8.1) .



الشكل (8.1)

مسائل محلولة

1. يبلغ طول موجة أحد خطوط طيف الإصدار لذرة الهيدروجين $\lambda = 4861.8 \text{ \AA}$ والمطلوب :

1. احسب قيمة n_2 .
2. إلى أي انتقال يوافق هذا الخط .
3. ما طول موجة الإشعاع الموافق لهذا الانتقال في حال شاردة الهيليوم He^+ .

الحل :

1. يمكن حساب n_2 باستخدام علاقة بالمر :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

بتوحيد المخارج n_1^2 ، نجد أن :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_1^2 n_2^2} \right)$$

$$\lambda R_H (n_2^2 - n_1^2) = n_1^2 n_2^2$$

$$\lambda R_H n_2^2 - \lambda R_H n_1^2 = n_1^2 n_2^2$$

$$\lambda R_H n_2^2 - n_1^2 n_2^2 = \lambda R_H n_1^2$$

$$n_2^2 (\lambda R_H - n_1^2) = \lambda R_H n_1^2$$

$$n_2^2 = \frac{\lambda R_H - n_1^2}{\lambda R_H n_1^2}$$

بالتعويض بالقيم العددية في n_2^2 وبعد التحويل من أنغستروم إلى متر

$$\lambda = 4861.8 \text{ \AA} = 4861.8 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$n_2 = \frac{4861.8 \times 10^{-10} \times 1.0967 \times 10^7 \times 4}{(4861.8 \times 10^{-10} \times 1.0967 \times 10^7) - (4)}$$

$$n_2 = 16.09 \Rightarrow n_2 = 4$$

إذاً الانتقال يتم من السوية الرابعة إلى السوية الثانية أي (4 → 2) .

2. يتم إصدار الخط الطيفي المعتبر في المجال المرئي (سلسلة بالمر لأنه

$\lambda = 4861.8 \text{ \AA}$) حيث يحدث بين المدارين $n_2 = 4$ والمدار $n_1 = 2$.

3. بما أن الشاردة هي شاردة هيدروجينية لذلك يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda'} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

حيث أن الشاردة He^+ ، $Z = 2$.

فإن طول الموجة λ' للخط الموافق للانتقال السابق يُحسب من تقسيم $\bar{\nu}_H$ على

$\bar{\nu}_{\text{He}}$.

$$\frac{\bar{\nu}_H}{\bar{\nu}_{\text{He}}} = \frac{\frac{1}{\lambda}}{\frac{1}{\lambda'}} = \frac{1}{Z^2} \Rightarrow \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{1}{Z^2}$$

$$\lambda' = \frac{\lambda}{Z^2} = \frac{4861.8}{4} = 1215.45 \text{ \AA}$$

ينتمي هذا الإشعاع إلى مجال الأشعة فوق البنفسجية .

2. احسب باستخدام علاقة بالمر الأعداد الموجية ، التواترات ، الأطوال الموجية

بالأنغستروم للخطوط الخمسة الأولى لطيف الإصدار للهيدروجين في المجال

المرئي مع العلم أن الخطوط تتشكل عندما يسقط الإلكترون على الطبقة الموافقة

لـ $n = 2$ من طبقات أبعد . علماً أن ثابت رايدبرغ $R_H = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$

وسرعة الضوء $C = 3 \times 10^8 \text{ m.sec}$.

الحل : يُكتب دستور بالمر كما يلي :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

بتوحيد المخارج n_1^2 ، n_2^2 نجد أن :

$$\bar{\nu} = \frac{R_H (n_2^2 - n_1^2)}{n_1^2 n_2^2}$$

تنتج سلسلة بالمر الطيفية من انتقالات الإلكترونات الساقطة على الطبقة الموافقة

$$n_1 = 2 \text{ من الطبقات التي تليها } n_2 = 3, 4, 5, 6, 7 .$$

- الخط الطيفي الأول : $n_1 = 3$ نعوض في $\bar{\nu}$ نجد أن قيمة العدد الموجي الأول تساوي :

$$\bar{\nu} = \frac{1.09 \times 10^7 (9 - 4)}{9 \times 4} = 1523290 \text{ m}^{-1} \text{ العدد الموجي الأول}$$

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \Rightarrow C \frac{1}{\lambda} = C \bar{\nu} \text{ التواتر}$$

$$\nu = 3 \times 10^8 \times 1523290 = 4569870 \times 10^8 \text{ Hz التواتر الأول}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

$$\lambda = \frac{1}{1523290} = 6564 \times 10^{-10} = 6564 \text{ Å طول الموجة الأول}$$

- الخط الطيفي الثاني : $n_1 = 2$ و $n_2 = 4$ بالتعويض بالعلاقة $\bar{\nu}$ نجد أن :

$$\bar{\nu} = \frac{1.09 \times 10^7 (16 - 4)}{16 \times 4} = 2056470 \text{ m}^{-1} \text{ العدد الموجي الثاني}$$

$$\nu = C \cdot \bar{\nu} = 3 \times 10^8 \times 2056470 \text{ cm}^{-1} = 61694 \times 10^{10} \text{ Hz التواتر الثاني}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{2056470} = 4862 \times 10^{-10} \text{ m} = 4862 \text{ Å طول الموجة الثاني}$$

بنفس الطريقة السابقة نحسب العدد الموجي ، التواتر ، وطول الموجة للخطوط الطيفية الثلاثة الباقية .

رقم الخط	n_1	n_2	$\bar{\nu} (\text{m}^{-1})$	$\nu (10^{10} \text{ Hz})$	$\lambda (\text{Å})$
3	2	5	2303620	69108	4341
4	2	6	2437300	73119	4103
5	2	7	21518260	75548	3972

3. حدّد عبارة موجة الخط الأول والخط الحدي (النهائي) لسلاسل ليمان ، بالمر وباشن في ذرة الهيدروجين ثم احسب λ_1 ، λ_∞ في الحالات السابقة مع العلم أن $R_H = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$.

الحل : يُكتَب دستور العدد الموجي الذي يعطي السلاسل الطيفية المختلفة في ذرة الهيدروجين كما يلي :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

أما موجة الخط الطيفي الأول في كل سلسلة فهو الخط الذي تكون من أجله n_2 أكبر بواحد فقط من قيمة n_1 بحيث يمكننا أن نكتب :

$$n_2 = n_1 + 1$$

بالتعويض في العلاقة السابقة :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{R_H} = \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1 + 1)^2} \right)$$

بتوحيد المخارج نجد أن :

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H \left(\frac{(n_1 + 1)^2 - n_1^2}{n_1^2 (n_1 + 1)^2} \right)$$

$$\lambda_1 = \frac{n_1^2 (n_1 + 1)^2}{R_H (2n_1 + 1)}$$

من أجل سلسلة ليمان يكون $n_1 = 1$ بالتعويض بالعلاقة السابقة :

$$\lambda_1 = \frac{1(1+1)^2}{109677 \times (2+1)} = 1215 \times 10^{-8} = 1215 \text{ Å}$$

الخط الطيفي الأول

أما موجة الخط الطيفي الحدي (النهائي) فهو آخر خط مستقل في سلسلة معينة وهو يُحدّد نهاية هذه السلسلة ويمكن الحصول عليها إذا عوضنا في العلاقة :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\cdot n_2 = \infty \text{ لأنه } \left[\frac{1}{n_2^2} \right]_{\infty} = 0 \text{ حيث}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{n_1^2} \Rightarrow$$

$$\lambda_{\text{lim}} = \frac{n_1^2}{R_H} = \frac{1}{109677} = 911 \times 10^{-8} \text{ cm} = 911 \text{ Å}$$

- من أجل سلسلة بالمر يكون $n_1 = 2$ وبالتعويض بالعلاقة السابقة وبنفس الطريقة نجد أن :

$$\lambda_1 = 6562 \times 10^{-8} \text{ cm} = 6562 \text{ Å}$$

$$\lambda_{\infty} = 3647 \times 10^{-8} \text{ cm} = 3647 \text{ Å}$$

- من أجل سلسلة باشن نعوض $n_1 = 3$:

$$\lambda_1 = 18751 \text{ Å} , \lambda_{\infty} = 8205 \text{ Å}$$

11.1 نموذج بور للذرة

اقترح العالم بور نموذجاً جديداً لبنية الذرة مستفيداً من نموذج رذرفورد . وقد قام بتفسير الطيف الخطية لذرة الهيدروجين أو الذرات والشوارد الوحيدة الإلكترون ، وتعيين تواترات خطوطها .

تتضمن فرضية بور النقاط التالية :

1. تتحرك الإلكترونات حول النواة على مدارات دائرية ثابتة ومستقرة وإن كل مدار يتمتع بسوية طاقة محدّدة وثابتة .

2. لا يُصدر الإلكترون أي طاقة عندما يكون مستقراً على مداره ولكنه إذا انتقل من مدار ذي سوية طاقة عليا E_2 إلى مدار ذي سوية طاقة أخفض E_1 فإنه يُصدر كوانتم من الإشعاع طاقته تساوي الفرق بين طاقتي المدارين أي :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu \quad (5.1)$$

وبالتالي يحتاج إلى $h \nu$ للانتقال من E_1 إلى E_2 .

3. إن المدارات التي يستطيع أن يتحرك عليها الإلكترون هي تلك التي يكون فيها العزم الزاوي للإلكترون مساوياً إلى عدد صحيح من $h/2\pi$ أو :

$$m v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (6.1)$$

حيث : $n=1,2,3,\dots$. m كتلة الإلكترون ، v سرعته ، r نصف قطر المدار (العزم الزاوي هو عزم كمية الحركة) .

بالاعتماد على العلاقة السابقة يمكن استخراج العلاقات التي ستحدّد أنصاف أقطار المدارات التي يتحرك عليها الإلكترون ، وسرعة الإلكترون على كل مدار ، وطاقة كل إلكترون أي (الطاقة الكلية للإلكترون على مدار معين) .

a. حساب نصف قطر المدار

إن ثبات حركة الإلكترون على مدار معين يتطلب توازن قوى التجاذب بين النواة والإلكترون مع القوة النابذة الناتجة عن الحركة الدائرية لهذا الإلكترون (إبعاد الإلكترون عن النواة) . فإذا كان Z العدد الذري للعنصر و e شحنة الإلكترون و m

كتلة الإلكترون و r بُعد الإلكترون عن النواة فتكون $+Ze$ الشحنة الموجبة للنواة ،
من أجل التوازن يجب أن تتحقق العلاقة التالية :

القوة الجاذبة = القوة النابذة

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{Z e^2}{r^2} \quad (7.1)$$

نضرب بـ r نحصل على :

$$m v^2 = \frac{Z e^2}{r} \quad (8.1)$$

ومنه :

$$v^2 = \frac{Z e^2}{m r} \quad (9.1)$$

وحسب فرضية بور الثالثة أن العزم الزاوي للإلكترون يساوي عدد صحيح من $h/2\pi$ والعزم الزاوي بالتعريف هو عزم كمية الحركة :

$$m v r = n \frac{h}{2\pi}$$

$$v = \frac{n h}{2\pi m r}$$

$$v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad (10.1)$$

بالمساواة بين العلاقتين (14.1) و (15.1) نجد أن :

$$\frac{Z e^2}{m r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$$Z e^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r}$$

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad (11.1)$$

حيث $n = 1, 2, 3, \dots$

نلاحظ من العلاقة أن نصف قطر المدار يتناسب طردياً مع مربع n حيث أن تأخذ قيمةً متقطعة وليست مستمرة ، ونلاحظ أن نصف قطر المدار يتناسب عكساً مع شحنة النواة .

مثال : احسب أنصاف أقطار المدارات للإلكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين علماً بأن : $h = 6.62 \times 10^{-27}$ ثابت بلانك ، $e = 4.8 \times 10^{-10}$ eus شحنة الإلكترون ، $m_e = 1.9 \times 10^{-28}$ g كتلة الإلكترون .

الحل : من أجل ذرة الهيدروجين $Z=1$ المدار الأول $n=1$ بالتعويض نجد أن :

$$r = \frac{(1)^2 (6.62 \times 10^{-27})^2}{(4) (3.14)^2 (9.1 \times 10^{-28}) (1) (4.8 \times 10^{-10})^2}$$

$$r_1 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.529 \text{ \AA} \quad \Leftarrow n=1 \text{ نصف قطر المدار الأول}$$

$$r_2 = 0.529 \times 4 = 2.216 \text{ \AA} \quad \Leftarrow n=2 \text{ نصف قطر المدار الثاني}$$

$$r_3 = 0.529 \times 9 = 4.761 \text{ \AA} \quad \Leftarrow n=3 \text{ نصف قطر المدار الثالث}$$

b. حساب سرعة الإلكترون

بتطبيق شرط العزم الزاوي للإلكترون على مداره يمكن حساب سرعة

الإلكترون :

$$m v r = n \frac{h}{2\pi}$$

$$v = \frac{n h}{2\pi m r} \quad (17.1)$$

بتعويض r بقيمتها في v :

$$v = \frac{n h}{2\pi m} \times \frac{4\pi^2 m Z e^2}{n^2 h^2}$$

$$v = \frac{2\pi Z e^2}{n h} \quad (12.1)$$

نستنتج من هذه العلاقة أن سرعة الإلكترون تتناسب طردياً مع شحنة النواة

وعكساً مع n ، هذا يعني أن سرعة الإلكترون تتناقص كلما ابتعدنا عن النواة

(عكساً مع n) ، وتزداد كلما زادت شحنة النواة أو العدد الذري أي تدور الإلكترونات القريبة من النواة بسرعة أكبر من الإلكترونات البعيدة عنها ونكون سرعة الإلكترون أكبر في الذرات ذات العدد الذري الكبير من الذرات ذات العدد الذري الصغير .

يمكن حساب سرعة الإلكترون إذا عوضنا r وذلك بتطبيق شرط العزم الزاوي مباشرة .

$$v = \frac{2h}{2\pi m r}$$

مثال : احسب سرعة إلكترون يتحرك على المدار الأول (مدار بور) في ذرة الهيدروجين اعتماداً على نظرية بور مع العلم أن $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Joul.sec ثابت بلانك ، $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ Kg كتلة الإلكترون ، $r = 0.53 \times 10^{-10}$ m كتلة الإلكترون .

الحل : من أجل المدار الأول $n = 1$ ، وبالتعويض في علاقة v السرعة نجد أن :

$$v = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{(4)(3.14)(9.1 \times 10^{-31})(0.53 \times 10^{-10})}$$

$$v = 2.2 \times 10^6 \text{ m/sec سرعة الإلكترون}$$

c. حساب الطاقة الكلية للإلكترون

إن الطاقة الكلية للإلكترون E على مداره تساوي إلى مجموع طاقته الحركية

T وطاقته الكامنة U :

$$E = T + U$$

حيث أن الطاقة الحركية تساوي :

$$T = \frac{1}{2} m v^2$$

نعوض في العلاقة السابقة :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + U$$

نعوض $m v^2$ بقيمتها من فرضية بور الأولى أي القوة الجاذبة = القوة النابذة :

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{Z e^2}{r^2} \Rightarrow m v^2 = \frac{Z e^2}{r}$$

فتصبح علاقة الطاقة الكلية :

$$E = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r} + U$$

- حساب الطاقة الكامنة

لحساب الطاقة الكامنة لابد من أخذ نقطة تُعتبر فيها هذه الطاقة صفراً ، وقد وُجد من الملائم في هذه الحالة ، اعتبار الطاقة الكامنة للإلكترون صفراً ، عندما يكون الإلكترون على مسافة قدرها لانهاية من النواة $U_{\infty} = 0$ ، حيث يندفع التأثير المتبادل بينهما ، وعندما يقترب الإلكترون من النواة يبذل عملاً وتنقص بالتالي طاقته الكامنة بنفس مقدار العمل الذي بذله :

$$U_{\infty} - U = W$$

$$U = W$$

ولحساب العمل نعلم أن الإلكترون عندما يقترب من النواة يخضع لدى اقترابه

إلى قوة جاذبة تبلغ وهو على بُعد r من النواة القيمة :

$$W = \int_{\infty}^r f dr = \int_{\infty}^r -\frac{Z e^2}{r^2} dr = -Z e^2 \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2}$$

$$W = -Z e^2 \left[-\frac{1}{r} \right]_{\infty}^r = Z e^2 \frac{1}{r}$$

$$U = -W = -\frac{Z e^2}{r}$$

$$E = T + U = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r} - \frac{Z e^2}{r}$$

بتوحيد المخارج :

$$E = \frac{2e^2}{2r} - \frac{2Ze^2}{2r}$$

الطاقة الكلية للإلكترون

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r}$$

نستنتج من هذه العلاقة أن الطاقة الكلية للإلكترون وهو على مدارٍ معيّن تساوي نصف طاقته الكامنة على ذلك المدار . أما المعنى الفيزيائي لإشارة السالب فهو أن طاقة الإلكترون داخل الذرة أقل من طاقته وهو يتحرك بحرية في اللانهاية التي اعتُبرت صفراً . بتعويض r بقيمتها المحسوبة سابقاً :

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

$$E = -\frac{Z e^2}{2} \times \frac{4\pi^2 m Z e^2}{n^2 h^2}$$

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

تدل هذه المعادلة على أن الطاقة الكلية للإلكترون لا يمكن أن تأخذ جميع القيم الممكنة بل تأخذ قيماً منقطعة تبعاً لـ n عندما تأخذ القيم $n = 1, 2, 3, \dots$ وتسمى كل قيمة من قيم الطاقة هذه بسوية الطاقة ومن أجل $n = 1$ نحصل على أخفض سوية طاقة وتسمى بالسوية الدنيا أو الطبيعية للطاقة .

$$E_1 = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \quad : \text{من أجل } n = 1$$

$$E_2 = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{4 h^2} = \frac{E_1}{4} \quad : \text{من أجل } n = 2$$

$$E_3 = \frac{E_1}{9} \quad : \text{من أجل } n = 3$$

وهكذا ...

إن السويات الأعلى من السوية الدنيا تسمى بالسويات المتحرضة ، يُلاحظ أنه كلما ازدادت قيمة n ازدادت قيمة الطاقة لأن جميع قيم الطاقة مسبوقة بإشارة سالب حتى تصبح صفراً من أجل $n = \infty$ ونحصل على ذرة متشردة ، أي لا يوجد أي ارتباط بين النواة والإلكترون . نسمي الطاقة اللازمة لطرد الإلكترون من مداره الطبيعي إلى اللانهاية بكمون التشرد ونرمز له بالرمز I .

مثال : احسب طاقة الإلكترون في كل المدارات الثلاثة الأولى لذرة غرامية من الهيدروجين
 علماً أن : $h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ Joul sec}$ ثابت بلانك ، $e = 4.8033 \times 10^{-10} \text{ eus}$ شحنة
 الإلكترون ، $m_e = 1.9095 \times 10^{-28} \text{ g}$ كتلة الإلكترون .

الحل : $Z=1$ ، $n=1$:

$$E_1 = - \frac{(2)(3.14)^2 (9.1095 \times 10^{-28}) (1)^2 (4.8033 \times 10^{-10})^4 (6.62 \times 10^{-23})}{(1)^2 (6.6262 \times 10^{-27})^2}$$

حيث $N = 6.02 \times 10^{-23}$ عدد أفوغادرو .

$$E_1 = -131.2905 \text{ KJ/mol}$$

وبنفس الطريقة نحسب E_2 و E_3 :

$$E_2 = \frac{E_1}{4} \quad , \quad E_3 = \frac{E_1}{9}$$

12.1 حساب تواترات طيف ذرة الهيدروجين

يُرافق انتقال الإلكترون من سوية طاقة لأخرى تغيير في طاقته ، وطبقاً
 لنظرية بور الثانية فإن الطاقة التي يُشعها الإلكترون لدى هبوطه من سوية طاقة
 مرتفعة E_{n_2} إلى سوية طاقة أخفض E_{n_1} (أقرب إلى النواة) تساوي كوانتم واحد
 طاقته $h\nu$ تساوي الفرق بين طاقة السويتين (حيث ν تواتر الإشعاع الصادر) :

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n_2^2 h^2} + \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n_1^2 h^2}$$

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

وإذا عبّرنا عن التواتر الموجي $\bar{\nu}$ الذي تربطه بالتواتر ν العلاقة حصلنا على :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{C}$$

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{C h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

حيث أن R نظرياً :

$$R = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{Ch^3}$$

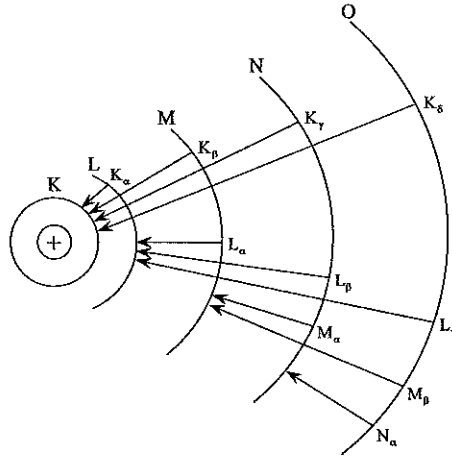
يدعى ثابت رايدربرغ

هي قيمة تتفق بشكل جيد مع القيمة التجريبية $R = 109737 \text{ cm}^{-1}$

القيمة التجريبية $R = 109677 \text{ cm}^{-1}$

إن هذا الاتفاق بين القيمة النظرية لثابت رايدربرغ وقيمه التجريبية نصراً حاسماً لنظرية بور .

لقد نجح بور في شرح سبب نشوء السلاسل المختلفة في طيف ذرة الهيدروجين وتتبا بتواترات خطوطها المختلفة في المجال فوق البنفسجية من الطيف (سلسلة ليمان) ، وفي مجال الأشعة المرئية للطيف (سلسلة بالمر) ، وفي مجال الأشعة تحت الحمراء (سلسلة باشن وبراكيت وبفوند) .



الشكل (9.1)

مثال : احسب العدد الموجي $\bar{\nu}$ لخطوط طيف ذرة الهيدروجين عندما تتم الانتقالات

التالية : 2- 3، 1 4، 1 5، 1 1 .

أولاً : من أجل الانتقال من 2- 1 تطبق العلاقة :

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\bar{v}_{2 \rightarrow 1} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\bar{v}_{2 \rightarrow 1} = 109678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 82259 \text{ cm}^{-1}$$

ثانياً : من أجل الانتقال من 2 إلى 1 :

$$\bar{v}_{3 \rightarrow 1} = 109678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 97492 \text{ cm}^{-1}$$

ثالثاً : من أجل الانتقال من 3 إلى 1 :

$$\bar{v}_{4 \rightarrow 1} = 109678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 102823 \text{ cm}^{-1}$$

رابعاً : من أجل الانتقال من 4 إلى 1 :

$$\bar{v}_{5 \rightarrow 1} = 109678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 105291 \text{ cm}^{-1}$$

13.1 الميكانيك الكوانتي الحديث

بعد انتصار ونجاح نظرية بور في تفسير طيف ذرة الهيدروجين وطيف شوارز وحيدة الإلكترون ، كان من المدهش أن تُهَجَرَ هذه النظرية بعد اثني عشر عاماً من ميلادها ، والسبب أنها لم تستطع تفسير أطياف الذرات متعددة الإلكترونات ، لم تكن هذه النظرية هي النظرية المنشودة وإنما كانت خطوة أساسية في الطريق إلى نظرية ذرية شاملة .

لقد ظهر فيما بعد الميكانيك الكوانتي الحديث الذي يزيل التناقض بين الميكانيك الكلاسيكي النيوتني والميكانيك الكلاسيكي والمفاهيم الجديدة (أينشتاين) أن الضوء ذو طبيعة جسيمية (مؤلف من جسيمات) فظهرت فرضيته في تناقض كلي مع الطبيعة الموجية للضوء .

يُعتبر مبدأ عدم التعيين (الاحتمية) من المبادئ الأساسية في الميكانيك الكوانتي الحديث .

3.13.1 معادلة شرودينغر

تُشكّل علاقة ديبروغلي $\lambda = h/P$ التي تربط بين طول موجة دقيقة ما وكمية حركتها الأساس في حركة دقائق صغيرة تتحرك بحرية كاملة . ثم جاء شرودينغر وعمم علاقة ديبروغلي لتشمل الدقائق المقيدة في حركتها ضمن مجال معين كالإلكترونات في الذرة . استنتج شرودينغر من خلال أبحاثه معادلة لدراسة حركة الإلكترون تشبه إلى حد بعيد معادلات الأمواج في النظرية الكلاسيكية ، لذا سماها بالمعادلة الموجية .

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

حيث أن المعاليم هي : m كتلة الإلكترون ، U الطاقة الكامنة للإلكترون وتساوي $U = -e^2/r$ ، E الطاقة الكلية للإلكترون في جميع الأوضاع الممكنة المسموح فيها ضمن الذرة ، ψ التابع الموجي الذي يُحقق المعادلة السابقة ويُعتبر حلاً لها .
بينما تمثل الحدود الثلاثة الأولى المشتق الثاني الجزئي للتابع الموجي ψ بالنسبة لـ x ، y ، z على الترتيب ، ومجموع هذه المشتقات يسمى مؤشر لابلاس ويعطى بالعلاقة :

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

بالتعويض في معادلة شرودينغر تأخذ المعادلة الشكل التالي :

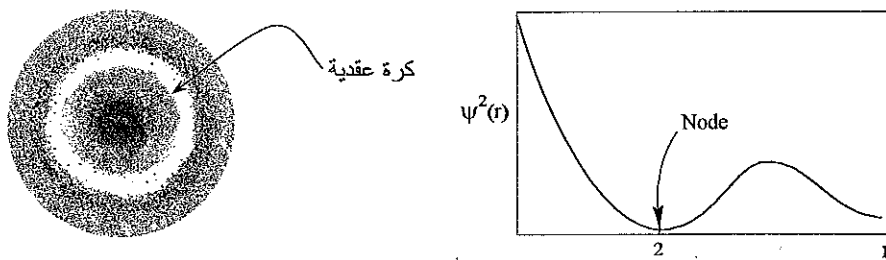
$$\nabla^2 \psi_{x,y,z} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

لقد وُجد عند حل معادلة شرودينغر من أجل إلكترون ذرة الهيدروجين أن الطاقة الكلية يجب أن تأخذ قيمة معينة ترتبط فيما بينها بأمثال صحيحة $n_1 = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ تُعرف بالأعداد الكوانتية ، وإن قيم الطاقات التي تنتج عن حل معادلة شرودينغر هي نفسها سويات الطاقة التي أوجدها العالم بور بالنسبة لذرة الهيدروجين .

ليس للتابع الموجي ψ أي معنى فيزيائي فهو عبارة عن تابع رياضي دوري يُمثل مطال الاهتزاز الموجي في نقطة إحداثيات x, y, z . لكن مربع التابع الموجي $|\psi|^2$ له معنى فيزيائي في غاية الأهمية فهو يدل على احتمال وجود الإلكترون في نقطة معينة من الفراغ ، كذلك $\psi^2 dv$ يقيس مقدار احتمال وجود الإلكترون في عنصر الحجم dv أو بتعبير آخر يقيس الكثافة الإلكترونية في عنصر الحجم dv .

فإذا رسمنا ψ^2 تابعاً للمسافة r بين النواة والإلكترون نحصل على الشكل (a-11.1) . هناك طريقة ثانية لتمثيل توزيع الكثافة الإلكترونية الاحتمالية ، وفيها يؤخذ عادةً تغير الكثافة الإلكترونية في طبقة كروية رقيقة حول النواة إلى عدد غير محدود من طبقات كروية متمركزة رقيقة جداً ، فيكون حجم الطبقة الكروية ذات نصف قطر r والسماكة dr هو $4\pi r^2 dr$ وتكون الكثافة الإلكترونية الاحتمالية الكلية لوجود الإلكترون ضمن هذه الطبقة هي $\psi^2 (4\pi r^2 dr)$ وتسمى بالاحتمالية القطرية . فإذا رسمنا الكثافة الاحتمالية القطرية بدلالة r نحصل على الشكل (b-11.1) أن النهاية العظمى لتابع الكثافة الإلكترونية الاحتمالية القطرية تقع عند قيمة r تساوي a_0 (نصف قطر بور للمدار الأول) وبأخذ القيمة $a_0 = r_1 = 0.529 \text{ \AA}$.

أي الميكانيك الكوانتي لا يعطي مكاناً محدداً للمدار كما في نظرية بور ولكن يعطي البعد الأكثر احتمالاً لوجود الإلكترون في هذا المدار ، لذلك تُمثل الكثافة الإلكترونية للمدار والتي تدعى أحياناً بالغمامة الإلكترونية بصورة فراغية يتوقف شكلها على أعداد صحيحة تدعى بالأعداد الكوانتية وتحاط بسطح يضم داخله معظم الكثافة الإلكترونية الخاصة به .



(b)

(a)

الشكل (11.1)

4.13.1

ذرة الهيدروجين

لقد دُرست ذرة الهيدروجين دراسةً نظريةً كاملةً باستخدام معادلة شرودينغر ، وكانت النتائج متطابقةً تماماً مع النتائج التجريبية ، كما أن المعالجة النظرية لذرة الهيدروجين بوساطة معادلة شرودينغر كانت اختباراً للميكانيك الكوانتي ، فهي ذات أهمية كبيرة لأنه يمكن استخدام نتائجها في التنبؤ بسلوك الإلكترونات ومناقشة أوضاعها في ذرات وجزيئات أكثر تعقيداً .

وعند تطبيق معادلة شرودينغر على ذرة الهيدروجين تبرز الأعداد الكوانتية كنتيجة حتمية للحل الرياضي ، ولقد بينت الدراسات النظرية والتجريبية أنه لا بد من وجود أربعة أعداد كوانتية لتعيين مستوى الطاقة المسموح بها وشرح سلوك الإلكترون في الذرة .

5.13.1 الأعداد الكوانتية

للتعرف على أي إلكترون في ذرته لا بد من حل معادلة شرودينغر ويلزم لهذا الغرض إدخال أربعة أعداد صحيحة تدعى بالأعداد الكوانتية وهذه الأعداد تُحدّد خواص الإلكترون وطاقته وهي :

1. العدد الكوانتي الرئيسي n

يُعتبر من أهم الأعداد الكوانتية ، يُحدّد هذا العدد المدارات المستقرة الأساسية في الذرة ، ويأخذ أعداداً صحيحة طبيعية عدا الصفر $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ويفيد هذا العدد في :

1. في تمييز الطبقات الإلكترونية الرئيسية حيث يُرمز لها بأحرف مقابلة لقيم n وهي :

$$n = K, L, M, N, O, P, Q, \dots$$

2. في تحديد سوية الطاقة التي ينتمي إليها الإلكترون في ذرة الهيدروجين أو أية ذرة أحادية الإلكترون وذات شحنة نووية Z ، وذلك وفق العلاقة التي نتجت من حل معادلة شرودينغر وهي تتفق مع علاقة الطاقة التي توصل إليها العالم بور :

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

حيث : $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$.

3. في تعيين البعد الأكثر احتمالاً لوجود الإلكترون في مداره عن النواة ، فيزداد هذا البعد بازدياد n أي أنه يفيد في تعيين حجم المدار ، أو ما يسمى بنصف قطر المدار r (وفق نظرية بور) ، ويعطى بالعلاقة :

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

حيث : $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$.

4. يفيد n في تعيين الطبقات الإلكترونية الكروية العقدية في المدار ، والطبقة الكروية العقدية هي الطبقة الكروية الكائنة بين طبقتين كرويتين إلكترونيتين رئيسيتين ويكون احتمال وجود الإلكترون في هذه الطبقة ضعيفاً أو حتى معدوماً . فمن أجل الطبقة K ($n=1$) لا يوجد أي طبقة كروية عقدية ، ومن أجل L ($n=2$) يوجد طبقة عقدية كروية واحدة ، ومن أجل M ($n=3$) توجد طبقتان كرويتان عقديتان ، وهكذا ...

2. العدد الكوانتي للعزم الزاوي ℓ

يفيد هذا العدد في تمييز شكل المدارات أو الطبقات الفرعية العائدة لطبقة معينة رئيسية ، أو يُحدّد شكل المجال الذي يتحرك ضمنه الإلكترون ، لذلك يسمى أحياناً العدد الكوانتي لشكل المدار ، ويُعَيّن العزم الزاوي للإلكترون على مداره . ويعطى بالعلاقة التالية :

$$P = \sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{h}{2\pi}$$

حيث : P العزم الزاوي .

لقد بيّنت الدراسات النظرية والتجريبية أن قيم ℓ ترتبط بقيم n وتأخذ ℓ جميع القيم الصحيحة من الصفر وحتى $n-1$ أي :

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

ويستعاض عنها بأحرف s, p, d, f, g وذلك منعاً للالتباس بينهما وبين n ، فعندما $\ell=0$ نقول أن المدار من الشكل s ، وعندما تكون $\ell=1$ نقول أن المدار من الشكل p ، ومن أجل $\ell=2$ نقول أن المدار من الشكل d ، وعندما $\ell=3$ نقول أن المدار من الشكل f وهكذا ... ، أي :

قيمة العدد الكوانتي ℓ	0	1	2	3	4	...
شكل المدار	s	p	d	f	g	...

- فعند $n=1$ تكون $\ell=0$ فقط ويكون المدار من الشكل s .
- وعندما $n=2$ تكون $\ell=0,1$ وهناك مداران أحدهما من الشكل s والآخر من الشكل p .
- وعندما $n=3$ تكون $\ell=0,1,2$ وهناك ثلاثة مدارات واحد من الشكل s والثاني من الشكل p والثالث من الشكل d .
- وعندما $n=4$ تكون $\ell=0,1,2,3$ وهناك أربعة مدارات فرعية من الشكل s, p, d, f .

ومنعاً للالتباس يوضع رقم الطبقة الرئيسية قبل الأحرف الدالة على شكل المدار ، فمثلاً $1s$ يعني أن المدار s التابع للطبقة K ، حيث $n=1$ و $3p$ يعني المدار p التابع للطبقة M حيث $n=3$.

تختلف الطبقات الفرعية (s, p, d, f) في سوية طاقتها فتزداد الطاقة بازدياد قيمة ℓ ، إذ أن العدد الكوانتي للعزم الزاوي يساهم مع العدد الكوانتي الرئيسي في تحديد طاقة الطبقة الإلكترونية .

3. العدد الكوانتي m_ℓ

يدل هذا العدد على الاتجاهات والأوضاع الممكنة التي يأخذها مدار ما ندما يخضع إلى مجال مغناطيسي خارجي . أثناء حركة الإلكترون (شحنة كهربائية) على محيط دائرة ينشأ حقل مغناطيسي يكون عمودياً على المستوى الذي يقع فيه الإلكترون ، وبالتالي لا بد من أن يتمتع مدار الإلكترون بخواص مغناطيسية

من $-\ell$ إلى $+\ell$ بما فيها الصفر $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$.

- فمن أجل $\ell = 0$ تكون $m_\ell = 0$ أي أن هناك وضع واحد للمدار s .

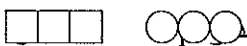
- ومن أجل $\ell = 1$ تكون $m_\ell = -1, 0, +1$ أي أن هناك ثلاثة أوضاع للمدار p (p_z, p_y, p_x) .

- ومن أجل $\ell = 2$ تكون $m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$ أي أن هناك خمسة أوضاع للمدار d

- ومن أجل $\ell = 3$ تكون $m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ أي أن هناك سبعة أوضاع للمدار f

وبشكل عام إن قيم العدد m_ℓ يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية :

$$m_\ell = 2\ell + 1$$

يُرمز عادةً إلى الحجيـرة الكميـة (الكوانتية) بمربع صغير أو دائرة تتسع إلكترونين ، وكما مر معنا سابقاً عندما يكون $\ell = 1$ لدينا $m_\ell = -1, 0, +1$ أي يوجد ثلاث حجيرات كمية في المدار الفرعي p الذي يقابل $\ell = 1$ أي أن المدار p يحوي ثلاث حجيرات كمية وهي (p_z, p_y, p_x) أي أنها تُمَلَأ بستة إلكترونات يُبين الشكل التالي هذه الحجيرات الثلاثة الكمية للمدار  ،

وهكذا تُمثل مدارات d بخمس حجيرات وتتسع لعشر  .

إن هذه الحجيرات تكون متماثلة طاقياً عند عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي وتختلف عن بعضها بوجود هذا المجال .

.4

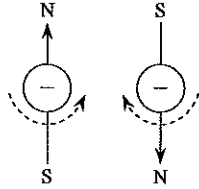
العدد الكوانتي لللف الذاتي s

يمتلك الإلكترون بالإضافة إلى العزم المتولد عن حركته على مداره عزمًا زاويًا ذاتيًا ناتجًا عن حركته حول محورٍ مارٍ في مركزه باتجاه عقارب الساعة أو بالاتجاه المعاكس يدعى باللف الذاتي ويعطى بالعلاقة :

$$M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

بحيث s تأخذ القيمة $\frac{1}{2}$.

وبما أنه يمكن للإلكترون أن يدور حول نفسه باتجاهين مختلفين (متعاكسين بالإشارة) فإن شعاع العزم الزاوي الذاتي يمكن أن يأخذ وضعين فقط يتعينان بعدد كوانتي آخر يُرمز له بالرمز m_s ويأخذ إحدى القيمتين $+\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$ تبعاً لاتجاه دوران الإلكترون حول نفسه ، وغالباً ما يستعاض عن القيمتين $+\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$ برسم سهمين متعاكسين بالـ $\uparrow\downarrow$ أي أن الحجيرة تتسع فقط للإلكترونين متعاكسين في لفهما الذاتي ، وإذا وُجد معاً في نفس الحجيرة يدعيان بالإلكترونين المتزاوجين .



إن دوران الإلكترون طبقاً للمفهوم الكلاسيكي هو دوران دقيقة مشحونة حول محورٍ مارٍ من مركزها ولذا بسلك الإلكترون سلوك مغناطيس صغير وبالتالي فإن عزمًا مغناطيسيًا m_s ذاتيًا يرافق حتمًا العزم الزاوي الذاتي .

فعندما تكون الإلكترونات متزاوجة يتعاكس عزمهما المغناطيسي ويتلاغيا ، أما إذا لم تكن متزاوجة فإن الإلكترون يضيف خواصاً مغناطيسية على الذرة أو الجزيء الذي يحويه .

يمكن تلخيص العلاقة بين الأعداد الكوانتية n ، ℓ ، m_ℓ وبين الأشكال المدارات التالية لكل طبقة رئيسية وعدد كل نوع من أنواع هذه المدارات بالجدول التالي :

عدد أنواع كل مدار	m_ℓ	شكل المدار	ℓ	n	الطبقة الرئيسية
1	0	1s	0	1	K
1	0	2s	0	2	L
3	-1, 0, +1	2p	1		
1	0	3s	0	3	M
3	-1, 0, +1	3p	1		
5	-2, -1, 0, +1, +2	3d	2		
1	0	4s	0	4	N
3	-1, 0, +1	4p	1		
5	-2, -1, 0, +1, +2	4d	2		
7	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f	3		

6.13.1 المدارات وأشكالها

بعد التعرف على الأعداد الكوانتية الأربعة ، لابد من أخذ فكرة مبسطة عن المدارات وأشكالها المختلفة ، فالشكل الرياضي للتابع ψ يتوقف على الأعداد الكوانتية n ، ℓ ، m_ℓ فمن أجل $n=1$ يكون $\ell=0$ و $m_\ell=0$ فنقول بأنه يوجد تابع موجي ψ واحد من الشكل s يُحقق معادلة شرودينغر ، أي يُعتبر حلاً لها ويُرمز له بالرمز $\psi = (1s)$.

ومن أجل $n=2$ يكون $\ell=0$ و $m_\ell=0$ يوجد أيضاً تابع موجي واحد من الشكل s يُحقق معادلة شرودينغر ويُرمز له بالرمز $\psi = (2s)$ ، ومن أجل $n=2$ و $\ell=1$ (مدارات p) يمكن لـ m_ℓ أن تأخذ ثلاث قيم $m_\ell = -1, 0, +1$ فنقول بأنه يوجد ثلاث توابع من الشكل p تمثل حلولاً لمعادلة شرودينغر ويُرمز لها بالرمز $\psi = (2p_x)$ ، $\psi = (2p_y)$ ، $\psi = (2p_z)$ وهكذا ...

يُمثِّل ψ^2 الكثافة الإلكترونية الاحتمالية في واحدة الحجم في أية نقطة من الفضاء حول النواة ، لذا فإن $\psi^2 = (1s)$ يُمثِّل مقدار احتمال وجود الإلكترون في واحدة الحجم من المدار 1s و 2s يُمثِّل الاحتمال في المدار 2s .

أما شكل المدار الفراغي فيُمثِّل بسطح وحيد تكون احتمالية وجود الإلكترون متساوية في جميع نقاطه ويضم بين جدرانها معظم الكثافة الإلكترونية (90%) .
لقد وُجِدَ بالنسبة لذرة الهيدروجين أن شكل المدار 1s هو كرة ، أي أن مقدار احتمال وجود الإلكترون فيها لا يتوقف على اتجاه معين وإنما يتوقف على بُعد النقطة عن النواة .

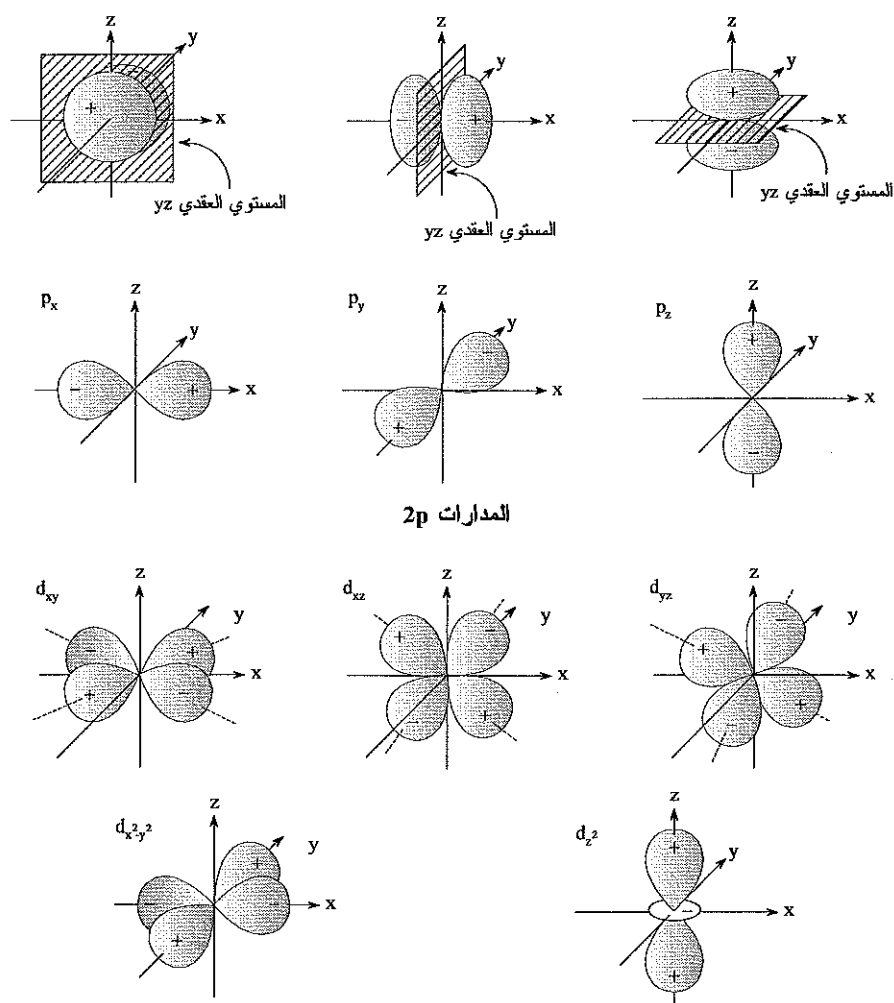
لقد وُجِدَ في ذرة الهيدروجين أن شكل المدار لا يتوقف على العدد الكوانتي الرئيسي بل على العدد الكوانتي للعزم الزاوي m_l فجميع المدارات s (حيث $\ell = 0$) تكون كروية الشكل ، أما المدارات p (حيث $\ell = 1$) فهي تتمركز باتجاهات معينة ، ولكل منها محور متناظر يمر من النواة . فمن أجل $\ell = 1$ يمكن لـ m_l أن تأخذ أيًا من القيم التالية : $-1, 0, +1$.

كما رأينا ، ولذا يوجد للمدارات p ثلاثة أوضاع ممكنة وهي أوضاع متطابقة فيما عدا أن محاور تناظرها في اتجاهات متعامدة كمحاور الإحداثيات الديكارتية ولهذا نُمَيِّز بينها بكتابة p_x ، p_y ، p_z أما أشكالها تكون مغزلية ، وفي المدارات d (حيث $\ell = 2$) تأخذ m_l أيًا من القيم التالية : $-2, -1, 0, +1, +2$ ولذا توجد هذه المدارات بخمسة أوضاع هي ($d_{x^2-y^2}$ ، d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz}) .

ومن أجل المدارات f (حيث $\ell = 3$ و $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$) تأخذ سبعة أوضاع وتتميز بأشكال معقّدة . إن دراسة توابع الكثافة الاحتمالية القطرية المختلفة في ذرة الهيدروجين بيّنت أن نصف القطر الأكثر احتمالاً لوجود الإلكترون على المدار 2s أكبر منه للمدار 1s مما يتفق مع كمون طاقة المدار 2s أعلى من طاقة المدار 1s . كما أن مقارنة التوابع الاحتمالية القطرية لمدارات لها نفس العدد الكوانتي الرئيسي n مثل 3s ، 3p ، 3d تُظهر أن لإلكترون المدار 3s

العدد الكوانتي n الرئيسي	العدد الكوانتي l الثانوي	العدد الكوانتي m_l المقطبي	العدد الكوانتي $m_s (\pm \frac{1}{2})$	سعة المدار بالإلكترونات	شكل المدار الفرعي	العدد الأقصى للإلكترونات في الطبقة الرئيسية
K	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	s	2
	0	0	$1 \pm \frac{1}{2}$	2	s	8
L	1	-1, 0, +1	$3 \times \pm \frac{1}{2}$	6	p	
M	0	0	$1 \pm \frac{1}{2}$	2	s	18
	1	-1, 0, +1	$3 \times \pm \frac{1}{2}$	6	p	
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$5 \times \pm \frac{1}{2}$	10	d	
	0	0	$1 \pm \frac{1}{2}$	2	s	32
N	1	-1, 0, +1	$3 \times \pm \frac{1}{2}$	6	p	
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$5 \times \pm \frac{1}{2}$	10	d	
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$7 \times \pm \frac{1}{2}$	14	f	

فرصة أكبر في وجوده أقرب للنواة من إلكترون المدار 3p الذي يكون بدوره أقرب للنواة من إلكترون المدار 3d ، وهكذا



أشكال المدارات 3d

الشكل (12.1)

7.13.1 مستويات الطاقة للمدارات الذرية

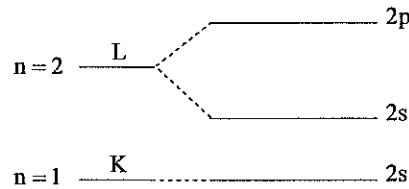
تتبع طاقة المدارات في الذرات متعددة الإلكترونات بالعديدين الكميين n ، ℓ حيث يأتي العدد الرئيسي n في الدرجة الأولى من حيث أهميته في هذا التعيين ، أما العدد الكمي ℓ فيؤثر بدرجة أقل على طاقة المدار بحيث تختلف المدارات المؤلفة لمستوي رئيسي معين في طاقتها عن بعضها قليلاً .

- من أجل $n=1$ يكون $\ell=0$ و $m_\ell=0$ ، يوجد مدار واحد من النوع 1s

- من أجل $n=2$ يكون $\ell=0$ و $m_\ell=0$ ، يوجد مدار واحد من النوع 2s

- $\ell=1$ و $m_\ell=-1, 0, +1$ يوجد ثلاث مدارات من النوع 2p

هذا يعني أن المستوى الرئيسي الثاني L ينقسم إلى نوعين من المدارات 2s و 2p بحيث تكون طاقة المدار 2p أعلى من طاقة المدار 2s :

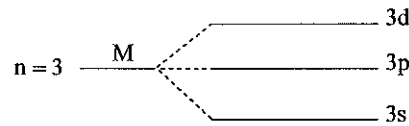


- من أجل $n=3$ يكون $\ell=0$ و $m_\ell=0$ ، يوجد مدار واحد من النوع 3s

- $\ell=1$ و $m_\ell=-1, 0, +1$ يوجد ثلاث مدارات من النوع 3p

- $\ell=2$ و $m_\ell=-2, -1, 0, +1, +2$ يوجد خمس مدارات من النوع 3d

أي أن المستوى الرئيسي الثالث M ينقسم إلى ثلاثة أنواع من المدارات 3s و 3p و 3d و 3d تكون طاقة المدار 3d أعلى من طاقة المدار 3p وطاقة المدار 3p أعلى من طاقة المدار 2s ، أي أن تزايد الطاقة يتم حسب الترتيب التالي :



- من أجل $n=4$ يكون $\ell=0$ و $m_\ell=0$ ، يوجد مدار واحد من النوع 4s

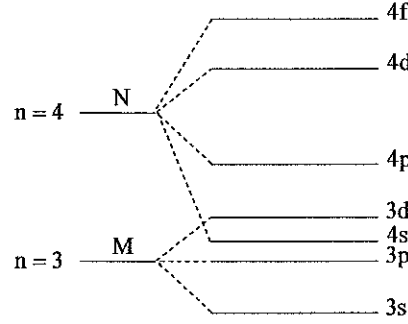
- $\ell=1$ و $m_\ell=-1, 0, +1$ يوجد ثلاث مدارات من النوع 4p

$\ell = 2$ و $m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$ يوجد خمس مدارات من النوع 4d .

$\ell = 3$ و $m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ يوجد سبع مدارات من

النوع 4f .

أي أن المستوى الرئيسي N ينقسم إلى أربع أنواع من المدارات 3s و 3p و 3d و 4f و يُبين الشكل التالي تسلسل مستويات الطاقة الرئيسية ومستويات الطاقة الفرعية للمستويين الثالث والرابع :

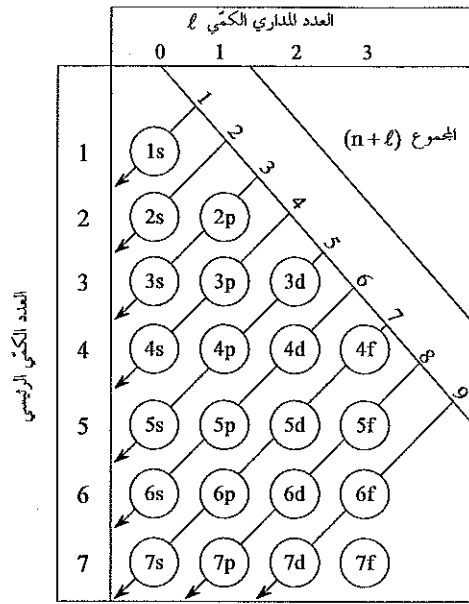


يُبين الشكل السابق أن هناك تداخلاً بين مستويات المدارات ، فعلى الرغم من أن المدار 4s تابع للمستوى الرئيسي الرابع N نجد أنه يتميز بمستوى طاقة أخفض من طاقة 3d التابع للمستوى الرئيسي الثالث M .

ويزداد هذا التداخل تعقيداً بين مستويات المدارات ذات مستوى الطاقة الأعلى من N ويمكن ترتيب المدارات المختلفة حسب ازدياد طاقتها من اليسار إلى اليمين كما يلي :

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

والشكل التالي يساعد باستنتاج الترتيب السابق للمدارات حسب تزايد طاقتها باتباع السهم اعتباراً من الأسفل تسهيلاً للحفظ :



الشكل (13.1)
يُمثل تزايد مستويات الطاقة

8.13.1 التركيب (البنية) الإلكتروني للذرات متعددة الإلكترونات

لدراسة توزيع الإلكترونات على مدارات الذرات التي تحوي إلكترونين أو أكثر

لابد من التقيد بالمبادئ والقواعد التالية :

1. مبدأ الاستبعاد - مبدأ باولي

ينص هذا المبدأ على ما يلي : لا يمكن أن يكون لإلكترونين في ذرة أو

جزيء نفس الأعداد الكوانتية الأربعة .

فإذا وُجد إلكترونان في مدار واحد لهما نفس الأعداد الكوانتية (n ، ℓ ، m_ℓ)

ولكي لا تتطابق أعدادهما الكوانتية لابد وأن يختلفا وهما على ذلك المدار في جهة

لفهما الذاتي m_s فيكون لأحدهما القيمة $+\frac{1}{2}$ و الآخر $-\frac{1}{2}$ - ولذا يمكن التعبير أيضاً

عن مبدأ باولي بالشكل التالي : لا يمكن لأكثر من إلكترونين أن يشغلا نفس المدار

ويمكنهما فقط إذا اختلفا في لفهما الذاتي . لقد جرت العادة على رسم الإلكترونين

الموجودين في نفس المدار باتجاهين مختلفين $\uparrow\downarrow$ (أو) $\uparrow\downarrow$.

2. مبدأ البناء

ينص هذا المبدأ على ما يلي : تُمَلَأ المدارات بالإلكترونات بدءاً من المدار الذري ذي سوية الطاقة الدنيا وبالتدريج حسب ازدياد طاقتها مع أخذ مبدأ الاستبعاد لباولي بعين الاعتبار .

هذا يعني أن مستوى الطاقة الرئيسي الأول $n=1$ يُمَلَأ أولاً لأنه أقرب هذه المستويات للنواة أي أقلها طاقةً ثم يليه $n=2$ ثم $n=3$.

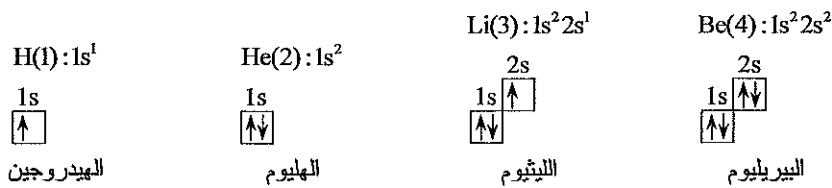
3. قاعدة هوند

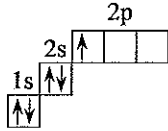
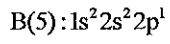
تتص هذه القاعدة على ما يلي : إن الإلكترونات التي لها نفس العددين الكوانتيين (n, ℓ) تشغل المدارات ذات قيم m_ℓ المختلفة بحيث يكون عدد الإلكترونات غير المتزاوجة والمتوازية في لفها الذاتي (أي في اتجاه واحد) أعظم ما يمكن شريطة عدم الإخلال بمبدأ الاستبعاد لباولي .
وبكلام آخر : تتوزع الإلكترونات في المدارات p أو d أو f بحيث يكون فيها عدد الإلكترونات الفردية المتوازية في لفها الذاتي أعظماً .

والآن لنُلَخِّص العلاقة بين الأعداد الكوانتية الأربعة (n, ℓ, m_ℓ, m_s) وبين أشكال المدارات الفرعية التابعة لكل طبقة رئيسية ورموزها وعدد كل نوع من أنواع هذه المدارات وسعة كل طبقة رئيسية وفرعية من الإلكترونات وذلك من أجل المدارات الرئيسية الخمسة الأولى (K, L, M, N) .

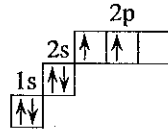
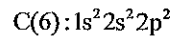
توزيع الإلكترونات على مستويات الطاقة

لتوزيع الإلكترونات على مستويات الطاقة يجب تطبيق مبدأ الاستبعاد ومبدأ البناء وقاعدة هوند ، والأمثلة التالية تُبَيِّن التوزيع الإلكتروني لبعض العناصر مُرتَّبَةً حسب ازدياد عدد الإلكترونات :

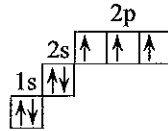
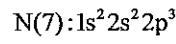




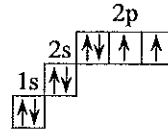
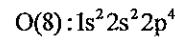
البور



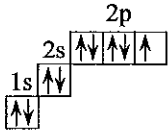
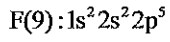
الكربون



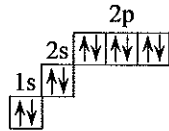
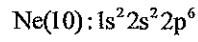
الآزوت



الأكسجين

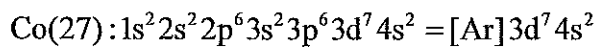
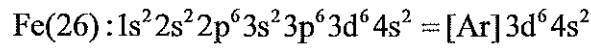


الفلور

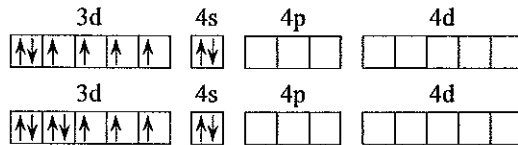


النيون

أما بنية الذرات الأكثر تعقيداً مثلاً Fe ، Co من العناصر d فيمكن تمثيلها وفق ما يلي :



وهذين العنصرين من العناصر d وطبقتهما التكافؤية هي :



(محاضرة 4 + 5)

الجدول الدوري والخواص الدورية للعناصر

1.2 مقدمة

في هذا الفصل سنعالج التراكيب الإلكترونية لذرات مختلف العناصر الكيميائية وعلى أساس هذه التراكيب سنناقش ترتيب العناصر الكيميائية في جداول خاصة بها حيث سنتعرض في هذا الفصل إلى المحاولات الأولى التي قامت على تصنيف العناصر الكيميائية المعروفة جميعاً اعتماداً على تراكيبها الإلكترونية ثم نتابع مراحل اكتشاف العناصر وتطور الجدول الدوري والعمليات التي طرأت عليه حتى وصوله إلى الشكل الحالي النهائي والمعروف بالجدول الدوري الطويل .

سنرى أيضاً في هذا الفصل كيف أن الجدول الدوري النهائي للعناصر الكيميائية يُعتبر أحد الأعمدة الأساسية التي يقوم عليها علم الكيمياء فلولاها لكانت دراسة العناصر عملية مضيئة ، وكفي القول أن نظرة واحدة إلى الجدول الدوري لمعرفة موقع العنصر تكفي للاستدلال على كثير من صفاته الفيزيائية والكيميائية الهامة .

2.2 المحاولات الأولى لتصنيف العناصر الكيميائية

تمت محاولات كثيرة لتصنيف العناصر الكيميائية ووُضعت في مجموعات ، بحيث كل مجموعة تتميز بخواص كيميائية وفيزيائية مرتبطة ببعضها البعض ، من هذه المحاولات ما يلي :

a. تصنيف العناصر إلى معادن ولامعادن

حيث تتميز المعادن بنقلها للكهرباء والحرارة وببريقها وبقابليتها للسحب والطرق ، وتشكيلها شوارد موجبة وبحالتها الصلبة في الدرجات العادية من الحرارة وبتحاديها مع الأكسجين مُشكّلة الأكاسيد القلوية .

b. ثلاثيات دوبراينر

تم جمع العناصر وفق مجموعات ، كل منها مؤلفة من ثلاث عناصر متشابهة بالخواص الفيزيائية والكيميائية بحيث يكون الوزن الذري للعنصر المتوسط مساوياً إلى المتوسط الحسابي للأوزان الذرية للعنصرين الآخرين ، من هذه المجموعات ، المجموعة (Li ، Na ، K) وفيها يكون الوزن الذري لـ Na مساوياً إلى :

$$M_{Na} = \frac{M_{Li} + M_K}{2} = \frac{7 + 39}{2} = 23$$

c. أسطوانة شانكورترا

وضع العالم الفرنسي شانكورترا مختلف العناصر الكيميائية على حلزوناً مرتباً إياها وفق ازدياد أوزانها الذرية ، مظهراً العناصر المتشابهة فوق بعضها البعض على الأسطوانة مشكلة أسرة متجانسة .

d. قانون الثمانيات "ثمانيات نيولاندز"

تم ترتيب العناصر في مجموعات وفق ازدياد الوزن الذري حيث كل مجموعة تتألف من سبعة عناصر ثم يأتي العنصر الثامن في بداية المجموعة الثانية .

e. تصنيف لوثر ماير

نجح العالم الألماني لوثر ماير ببناء علاقة بين خواص العناصر وأوزانها الذرية ، ولهذا رسم مخططاً بيانياً أظهر فيه العلاقة بين الخواص الفيزيائية والأوزان الذرية لخمسين عنصراً . أي رسم مخططاً بيانياً ربط فيه الحجم الذري الغرامي للعنصر بالوزن الذري له .

f. تصنيف مندلييف

اهتم مندلييف بالخواص الفيزيائية والكيميائية بأن واحد وبني تصنيفاً دورياً رتب فيه العناصر أفقياً وعمودياً وفق ازدياد أوزانها الذرية . وهكذا رتب مندلييف عام 1869 جدولاً وضع فيه خمسة وستين عنصراً كانت معروفة في عصره تاركاً

فراغات لعناصر غير مكتشفة تتبأ بها وبخواصها . وفي هذا التصنيف أظهر العناصر المتشابهة في مجموعات شاقولية مما يتفق مع الجداول الحالية . كما أشار إلى أن الخواص الفيزيائية والكيميائية تتغير بصورة تدريجية دورية قائلاً : إن خواص العناصر هو تابع دوري لأوزانها الذرية ، وتتبأ بوجود عناصر لم تُكتشف بعد وترك لها فراغات في الجدول الدوري وسماها بإيكا البور وإيكا الألمنيوم وإيكا السيليكون ، وتتبأ بخواصها وخواص بعض مركباتها . وبالفعل لم يمض وقت طویل على الجدول الدوري حتى اكتُشفت هذه العناصر وسُميت اليوم بالسكانديوم والغاليوم والجرمانيوم على التوالي .

3.2 جدول مندلييف الدوري الحديث "الجدول القصير"

لم يمض وقت طویل على وضع مندلييف لجدوله حتى اكتُشفت الغازات الخاملة وهي الهليوم ، النيون ، الكريبتون والرادون خلال السنوات (1890-1900) من قِبل العالم الإنكليزي رامسي Ramsey بالإضافة إلى بعض العناصر التي ترك مندلييف مكانها شاغراً متنبأ باكتشافها ومن ثم تم اكتشاف الأشعة السينية من قِبل العالم رونتجن ودرس موزلي طيف الأشعة السينية لبعض العناصر عام 1922 واستنتج بأن العناصر تتألى في الجدول الدوري وفقاً لأعدادها الذرية وليس وفقاً لأوزانها الذرية وهكذا تم تعديل نص مندلييف كما يلي : إن الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر هي تابع دوري لأعدادها الذرية ، فالعدد الذري لعنصر ما هو عدد البروتونات في نرته ويساوي عدد الإلكترونات التي تدور حول هذه النواة وبذلك تكون الذرة معتدلة كهربائياً . وهكذا بعد التعديل الطفيف الذي وضعه مندلييف في نصه وعُدل الجدول الدوري من جديد بعد إضافة مجموعة الغازات النادرة "الخاملة" وهي المجموعة (0) ، وأصبح الجدول الدوري المعدل والمسمى "الجدول القصير" والممثل بالجدول (1.2) يتألف من تسع مجموعات شاقولية ومن سبعة أدوار أفقية ، يبدأ كل دور بمعدن قلوي (ما عدا الدور الأول) وينتهي بغاز خامل أو نادر . يحوي الدور الأول عنصرين فقط هما الهيدروجين والهليوم وهو دور قصير جداً ، ويحوي كل من الدورين الثاني والثالث ثمانية عناصر وهما

الجدول (1.2) : جدول مندليف الحديث القاصر

المجموعة

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
	A	A	A	A	A	A	A	A	
1	H 1								He 2
2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9		Ne 10
3	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17		Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe Co Ni 26 27 28	
	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35		Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru Rh Pd 44 45 46	
	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53		Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La* 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os Ir Pt 76 77 78	
	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85		Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac** 89-103						

٣٦

الأثرية الفلزية

* زمرة اللانثانيدات	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
** زمرة الأكتينيدات	Th 90	Pa 91	U 92	Nd 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	En 99	Fm 100	Mv 101	No 102	Lw 103

دوران قصيران ، أما الدور الرابع والخامس فيحوي كل منهما على ثمانية عشر عنصراً ويحوي الدور السادس اثنين وثلاثين عنصراً .

كذلك يُلاحظ في هذا الجدول أن زمرتي اللانثانيوم والأكتينيوم تأخذان مكاناً مستقلاً أسفل الجدول الدوري ، وهكذا نجد بأن العمود قد يحوي عناصر مختلفة في خواصها الكيميائية ولا تتفق إلا في تكافؤاتها . فمثلاً في العمود الأول الحاوي على العناصر التالية : (Fr ، Au ، Cs ، Ag ، Rb ، Cu ، K ، Na ، Li) نلاحظ فيه أن العناصر (Fr ، Cs ، Rb ، K ، Na ، Li) تتشابه في خواصها الكيميائية وتولّف مجموعة من العناصر القلوية وهي فعّالة جداً وتختلف اختلافاً كلياً عن العناصر الأخرى (Au ، Ag ، Cu) القليلة الفعّالية الكيميائية ، لذلك فإنه لإظهار التشابه في الخواص يُقسّم كل عمود من الأعمدة التسعة إلى مجموعتين (A و B) ، تقع المجموعة A فوق بعضها على يسار العمود ونحو الأعلى أما المجموعة B فتقع فوق بعضها على يمين العمود ونحو الأسفل ، عدا المجموعتين (0) و (VIII) . وقد أُفرد في جدول مندلييف المعدّل "الجدول القصير" مجموعة خاصة لبعض العناصر التي لا يوجد لها مكان في المجموعات الأخرى تسمى بالمجموعة (VIII) وتحوي ثلاثة ثلاثيات من العناصر وهي (Ni ، Co ، Fe) و (Pd ، Rh ، Ru) و (Pt ، Ir ، Os) .

1.3.2 عيوب جدول مندلييف الحديث "الجدول القصير"

استطاع جدول مندلييف القصير أن يُفسّر الكثير من الحقائق الكيميائية بطريقة مبسّطة إلا أنه لا يخلو من بعض العيوب ، وأهم هذه العيوب هي التالية :

1. ليس للهيدروجين H مكانٌ معيّن ومناسب ، فهو من جهة شديد الألفة للهالوجينات وكونه أحادي التكافؤ وذا درجة أكسدة +1 . عند اتحاده معها ومع معظم اللامعادن فإنه بذلك يشبه المعادن القلوية لذا يمكن وضعه فوقها . ومن جهة ثانية ميّله لأن يأخذ إلكتروناتاً ويعطي بذلك التركيب الإلكتروني للغاز الخامل الذي يليه وهو الهيليوم He ، وكونه عندما يتحد مع المعادن ليُشكّل الهيدريدات في درجة أكسدة -1 مثل الهالوجينات ، فإنه بذلك يشبه الهالوجينات لذا يمكن وضعه فوقها

لذلك نرى أحياناً أن الهيدروجين يأخذ موضعاً خاصاً في الجدول الدوري وأحياناً أخرى نجده فوق المعادن القلوية أو فوق الهالوجينات .

2. إن وجود سلسلتين أفقيتين في الأدوار الطويلة يتطلب كما قلنا فصل المجموعات إلى قسمين (A و B) بالرغم من عدم التشابه في الخواص ، وإنما فقط بالتكافؤ الكيميائي .

3. يُظهر الجدول الدوري القصير بأنه لكل عنصراً واحداً ولكن هذا التكافؤ أحياناً لا يكون أكثر التكافؤات أهمية ، وخاصة في العناصر متعددة التكافؤ ، فالنحاس مثلاً يُصنّف على أن تكافؤه الغالب هو الأحادي بينما في الواقع نجد أن تكافؤه الثنائي هو الأكثر شيوعاً .

4. وضع ثلاثيات المجموعة الثامنة (VIII) مثل (Fe ، Co ، Ni) وغيرها مع بعضها البعض بالرغم من أنها لا تبدي التكافؤ الثماني .

5. ليس هناك علاقة واضحة بين موضع العنصر في الجدول وتركيبه الإلكتروني .

6. ليس هناك فاصل بين المعادن واللامعادن .

7. ليس هناك مكان لعناصر زمرتي اللانثانيدات والأكتينيدات لذلك وُضعتا خارج الجدول الدوري (أي أسفله) .

4.2 الجدول الدوري الطويل

هو جدول مشتق من جدول مندلييف . وفي هذا الجدول توضع عناصر المجموعة (A) : IA و IIA : وهما مجموعة المعادن القلوية والقلوية الترابية . وتُشكلان معاً قطعة مؤلفة من عمودين . أما المجموعات IIIA حتى VIIIA فهي مجموعات تضم عدداً من المعادن واللامعادن . وتُشكل معاً قطعة مؤلفة من ستة أعمدة .

أما عناصر المجموعة (B) : وتضم المجموعات IIIB ، IVB ، VB ، VIB ، VIIIB ، VIIIIB و IB ، IIB فتدعى بالعناصر الانتقالية ، وتُشكل معاً قطعة مؤلفة من عشرة أعمدة .

0

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

1	H 1.0079 Hydrogen	IIA	Atomic number	92	Radioactive	Symbol	U	Atomic weight (referred to ^{12}C)	238.03	Uranium	Element														
3	Li 6.941 Lithium	4	Be 9.0122 Beryllium	12	Na 22.990 Sodium	IIIB	Mg 24.305 Magnesium	20	K 39.098 Potassium	38	Rb 85.468 Rubidium	55	Cs 132.905 Caesium	87	Fr 223.02 Francium	IIA	Atomic number	92	Radioactive	Symbol	U	Atomic weight (referred to ^{12}C)	238.03	Uranium	Element

19	K 39.098 Potassium	20	Ca 40.078 Calcium	21	Sc 44.956 Scandium	22	Ti 47.88 Titanium	23	V 50.942 Vanadium	24	Cr 51.996 Chromium	25	Mn 54.938 Manganese	26	Fe 55.845 Iron	27	Co 58.933 Cobalt	28	Ni 58.693 Nickel	29	Cu 63.546 Copper	30	Zn 65.39 Zinc	31	Ga 69.723 Gallium	32	Ge 72.61 Germanium	33	As 74.922 Arsenic	34	Se 78.96 Selenium	35	Br 79.904 Bromine	36	Kr 83.80 Krypton	37	Rb 85.468 Rubidium	55	Cs 132.905 Caesium	87	Fr 223.02 Francium	IIA	Atomic number	92	Radioactive	Symbol	U	Atomic weight (referred to ^{12}C)	238.03	Uranium	Element																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
39	Y 88.906 Yttrium	40	Zr 91.224 Zirconium	41	Nb 92.906 Niobium	42	Mo 95.94 Molybdenum	43	Tc 98.906 Technetium	44	Ru 101.07 Ruthenium	45	Rh 102.91 Rhodium	46	Pd 106.42 Palladium	47	Ag 107.87 Silver	48	Cd 112.41 Cadmium	49	In 114.82 Indium	50	Sn 118.71 Tin	51	Sb 121.76 Antimony	52	Te 127.60 Tellurium	53	I 126.90 Iodine	54	Xe 131.29 Xenon	55	Cs 132.905 Caesium	87	Fr 223.02 Francium	IIA	Atomic number	92	Radioactive	Symbol	U	Atomic weight (referred to ^{12}C)	238.03	Uranium	Element																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
57	La 138.91 Lanthanum	58	Ce 140.12 Cerium	59	Pr 140.91 Praseodymium	60	Nd 144.24 Neodymium	61	Pm 146.92 Promethium	62	Sm 150.36 Samarium	63	Eu 151.96 Europium	64	Gd 157.25 Gadolinium	65	Tb 158.93 Terbium	66	Dy 162.50 Dysprosium	67	Ho 164.93 Holmium	68	Er 167.26 Erbium	69	Tm 168.93 Thulium	70	Yb 173.04 Ytterbium	71	Lu 174.97 Lutetium	72	Hf 178.49 Hafnium	73	Ta 180.95 Tantalum	74	W 183.84 Tungsten	75	Re 186.21 Rhenium	76	Os 190.23 Osmium	77	Ir 192.22 Iridium	78	Pt 195.08 Platinum	79	Au 196.97 Gold	80	Hg 200.59 Mercury	81	Tl 204.38 Thallium	82	Pb 207.2 Lead	83	Bi 208.98 Bismuth	84	Po 209 Polonium	85	At 210 Astatine	86	Rn 222 Radon	87	Fr 223.02 Francium	IIA	Atomic number	92	Radioactive	Symbol	U	Atomic weight (referred to ^{12}C)	238.03	Uranium	Element																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
89	Ac 227.03 Actinium	90	Th 232.04 Thorium	91	Pa 231.04 Protactinium	92	U 238.03 Uranium	93	Np 237.05 Neptunium	94	Pu 244.06 Plutonium	95	Am 243.06 Americium	96	Cm 247.07 Curium	97	Bk 247.07 Berkelium	98	Cf 251.08 Californium	99	Es 252.08 Einsteinium	100	Fm 257.10 Fermium	101	Md 288 Mendelevium	102	No 289 Nobelium	103	Lr 260 Lawrencium	104	Rf 261 Rutherfordium	105	Db 262 Dubnium	106	Sg 266 Seaborgium	107	Bh 264 Bohrium	108	Hs 277 Hassium	109	Mt 268 Meitnerium	110	Ds 271 Darmstadtium	111	Rg 272 Roentgenium	112	Cn 285 Copernicium	113	Nh 286 Nihonium	114	Fl 289 Flerovium	115	Mc 290 Moscovium	116	Lv 293 Livermorium	117	Ts 294 Tennessine	118	Og 294 Oganesson	119	Uu 288 Ununium	120	Uub 286 Unbium	121	Uut 288 Untrium	122	Uuq 291 Unquadium	123	Uuh 292 Unhexium	124	Uus 293 Unseptium	125	Uuo 294 Unoctium	126	Uut 288 Untrium	127	Uuq 291 Unquadium	128	Uuh 292 Unhexium	129	Uus 293 Unseptium	130	Uuo 294 Unoctium	131	Uut 288 Untrium	132	Uuq 291 Unquadium	133	Uuh 292 Unhexium	134	Uus 293 Unseptium	135	Uuo 294 Unoctium	136	Uut 288 Untrium	137	Uuq 291 Unquadium	138	Uuh 292 Unhexium	139	Uus 293 Unseptium	140	Uuo 294 Unoctium	141	Uut 288 Untrium	142	Uuq 291 Unquadium	143	Uuh 292 Unhexium	144	Uus 293 Unseptium	145	Uuo 294 Unoctium	146	Uut 288 Untrium	147	Uuq 291 Unquadium	148	Uuh 292 Unhexium	149	Uus 293 Unseptium	150	Uuo 294 Unoctium	151	Uut 288 Untrium	152	Uuq 291 Unquadium	153	Uuh 292 Unhexium	154	Uus 293 Unseptium	155	Uuo 294 Unoctium	156	Uut 288 Untrium	157	Uuq 291 Unquadium	158	Uuh 292 Unhexium	159	Uus 293 Unseptium	160	Uuo 294 Unoctium	161	Uut 288 Untrium	162	Uuq 291 Unquadium	163	Uuh 292 Unhexium	164	Uus 293 Unseptium	165	Uuo 294 Unoctium	166	Uut 288 Untrium	167	Uuq 291 Unquadium	168	Uuh 292 Unhexium	169	Uus 293 Unseptium	170	Uuo 294 Unoctium	171	Uut 288 Untrium	172	Uuq 291 Unquadium	173	Uuh 292 Unhexium	174	Uus 293 Unseptium	175	Uuo 294 Unoctium	176	Uut 288 Untrium	177	Uuq 291 Unquadium	178	Uuh 292 Unhexium	179	Uus 293 Unseptium	180	Uuo 294 Unoctium	181	Uut 288 Untrium	182	Uuq 291 Unquadium	183	Uuh 292 Unhexium	184	Uus 293 Unseptium	185	Uuo 294 Unoctium	186	Uut 288 Untrium	187	Uuq 291 Unquadium	188	Uuh 292 Unhexium	189	Uus 293 Unseptium	190	Uuo 294 Unoctium	191	Uut 288 Untrium	192	Uuq 291 Unquadium	193	Uuh 292 Unhexium	194	Uus 293 Unseptium	195	Uuo 294 Unoctium	196	Uut 288 Untrium	197	Uuq 291 Unquadium	198	Uuh 292 Unhexium	199	Uus 293 Unseptium	200	Uuo 294 Unoctium	201	Uut 288 Untrium	202	Uuq 291 Unquadium	203	Uuh 292 Unhexium	204	Uus 293 Unseptium	205	Uuo 294 Unoctium	206	Uut 288 Untrium	207	Uuq 291 Unquadium	208	Uuh 292 Unhexium	209	Uus 293 Unseptium	210	Uuo 294 Unoctium	211	Uut 288 Untrium	212	Uuq 291 Unquadium	213	Uuh 292 Unhexium	214	Uus 293 Unseptium	215	Uuo 294 Unoctium	216	Uut 288 Untrium	217	Uuq 291 Unquadium	218	Uuh 292 Unhexium	219	Uus 293 Unseptium	220	Uuo 294 Unoctium	221	Uut 288 Untrium	222	Uuq 291 Unquadium	223	Uuh 292 Unhexium	224	Uus 293 Unseptium	225	Uuo 294 Unoctium	226	Uut 288 Untrium	227	Uuq 291 Unquadium	228	Uuh 292 Unhexium	229	Uus 293 Unseptium	230	Uuo 294 Unoctium	231	Uut 288 Untrium	232	Uuq 291 Unquadium	233	Uuh 292 Unhexium	234	Uus 293 Unseptium	235	Uuo 294 Unoctium	236	Uut 288 Untrium	237	Uuq 291 Unquadium	238	Uuh 292 Unhexium	239	Uus 293 Unseptium	240	Uuo 294 Unoctium	241	Uut 288 Untrium	242	Uuq 291 Unquadium	243	Uuh 292 Unhexium	244	Uus 293 Unseptium	245	Uuo 294 Unoctium	246	Uut 288 Untrium	247	Uuq 291 Unquadium	248	Uuh 292 Unhexium	249	Uus 293 Unseptium	250	Uuo 294 Unoctium	251	Uut 288 Untrium	252	Uuq 291 Unquadium	253	Uuh 292 Unhexium	254	Uus 293 Unseptium	255	Uuo 294 Unoctium	256	Uut 288 Untrium	257	Uuq 291 Unquadium	258	Uuh 292 Unhexium	259	Uus 293 Unseptium	260	Uuo 294 Unoctium	261	Uut 288 Untrium	262	Uuq 291 Unquadium	263	Uuh 292 Unhexium	264	Uus 293 Unseptium	265	Uuo 294 Unoctium	266	Uut 288 Untrium	267	Uuq 291 Unquadium	268	Uuh 292 Unhexium	269	Uus 293 Unseptium	270	Uuo 294 Unoctium	271	Uut 288 Untrium	272	Uuq 291 Unquadium	273	Uuh 292 Unhexium	274	Uus 293 Unseptium	275	Uuo 294 Unoctium	276	Uut 288 Untrium	277	Uuq 291 Unquadium	278	Uuh 292 Unhexium	279	Uus 293 Unseptium	280	Uuo 294 Unoctium	281	Uut 288 Untrium	282	Uuq 291 Unquadium	283	Uuh 292 Unhexium	284	Uus 293 Unseptium	285	Uuo 294 Unoctium	286	Uut 288 Untrium	287	Uuq 291 Unquadium	288	Uuh 292 Unhexium	289	Uus 293 Unseptium	290	Uuo 294 Unoctium	291	Uut 288 Untrium	292	Uuq 291 Unquadium	293	Uuh 292 Unhexium	294	Uus 293 Unseptium	295	Uuo 294 Unoctium	296	Uut 288 Untrium	297	Uuq 291 Unquadium	298	Uuh 292 Unhexium	299	Uus 293 Unseptium	300	Uuo 294 Unoctium	301	Uut 288 Untrium	302	Uuq 291 Unquadium	303	Uuh 292 Unhexium	304	Uus 293 Unseptium	305	Uuo 294 Unoctium	306	Uut 288 Untrium	307	Uuq 291 Unquadium	308	Uuh 292 Unhexium	309	Uus 293 Unseptium	310	Uuo 294 Unoctium	311	Uut 288 Untrium	312	Uuq 291 Unquadium	313	Uuh 292 Unhexium	314	Uus 293 Unseptium	315	Uuo 294 Unoctium	316	Uut 288 Untrium	317	Uuq 291 Unquadium	318	Uuh 292 Unhexium	319	Uus 293 Unseptium	320	Uuo 294 Unoctium	321	Uut 288 Untrium	322	Uuq 291 Unquadium	323	Uuh 292 Unhexium	324	Uus 293 Unseptium	325	Uuo 294 Unoctium	326	Uut 288 Untrium	327	Uuq 291 Unquadium	328	Uuh 292 Unhexium	329	Uus 293 Unseptium	330	Uuo 294 Unoctium	331	Uut 288 Untrium	332	Uuq 291 Unquadium	333	Uuh 292 Unhexium	334	Uus 293 Unseptium	335	Uuo 294 Unoctium	336	Uut 288 Untrium	337	Uuq 291 Unquadium	338	Uuh 292 Unhexium	339	Uus 293 Unseptium	340	Uuo 294 Unoctium	341	Uut 288 Untrium	342	Uuq 291 Unquadium	343	Uuh 292 Unhexium	344	Uus 293 Unseptium	345	Uuo 294 Unoctium	346	Uut 288 Untrium	347	Uuq 291 Unquadium	348	Uuh 292 Unhexium	349	Uus 293 Unseptium	350	Uuo 294 Unoctium	351	Uut 288 Untrium	352	Uuq 291 Unquadium	353	Uuh 292 Unhexium	354	Uus 293 Unseptium	355	Uuo 294 Unoctium	356	Uut 288 Untrium	357	Uuq 291 Unquadium	358	Uuh 292 Unhexium	359	Uus 293 Unseptium	360	Uuo 294 Unoctium	361	Uut 288 Untrium	362	Uuq 291 Unquadium	363	Uuh 292 Unhexium	364	Uus 293 Unseptium	365	Uuo 294 Unoctium	366	Uut 288 Untrium	367	Uuq 291 Unquadium	368	Uuh 292 Unhexium	369	Uus 293 Unseptium	370	Uuo 294 Unoctium	371	Uut 288 Untrium	372	Uuq 291 Unquadium	373	Uuh 292 Unhexium	374	Uus 293 Unseptium	375	Uuo 294 Unoctium	376	Uut 288 Untrium	377	Uuq 291 Unquadium	378	Uuh 292 Unhexium	379	Uus 293 Unseptium	380	Uuo 294 Unoctium	381	Uut 288 Untrium	382	Uuq 291 Unquadium	383	Uuh 292 Unhexium	384	Uus 293 Unseptium	385	Uuo 294 Unoctium	386	Uut 288 Untrium	387	Uuq 291 Unquadium	388	Uuh 292 Unhexium	389	Uus 293 Unseptium	390	Uuo 294 Unoctium	391	Uut 288 Untrium	392	Uuq 291 Unquadium	393	Uuh 292 Unhexium	394	Uus 293 Unseptium	395	Uuo 294 Unoctium	396	Uut 288 Untrium	397	Uuq 291 Unquadium	398	Uuh 292 Unhexium	399	Uus 293 Unseptium	400	Uuo 294 Unoctium	401	Uut 288 Untrium	402	Uuq 291 Unquadium	403	Uuh 292 Unhexium	404	Uus 293 Unseptium	405	Uuo 294 Unoctium	406	Uut 288 Untrium	407	Uuq 291 Unquadium	408	Uuh 292 Unhexium	409	Uus 293 Unseptium	410	Uuo 294 Unoctium	411	Uut 288 Untrium	412	Uuq 291 Unquadium	413	Uuh 292 Unhexium	414	Uus 293 Unseptium	415	Uuo 294 Unoctium	416	Uut 288 Untrium	417	Uuq 291 Unquadium	418	Uuh 292 Unhexium	419	Uus 293 Unseptium	420	Uuo 294 Unoctium	421	Uut 288 Untrium	422	Uuq 291 Unquadium	423	Uuh 292 Unhexium	424	Uus 293 Unseptium	425	Uuo 294 Unoctium	426	Uut 288 Untrium	427	Uuq 291 Unquadium	428	Uuh 292 Unhexium	429	Uus 293 Unseptium	430	Uuo 294 Unoctium	431	Uut 288 Untrium	432	Uuq 291 Unquadium	433	Uuh 292 Unhexium	434	Uus 293 Unseptium	435	Uuo 294 Unoctium	436	Uut 288 Untrium	437	Uuq 291 Unquadium	438	Uuh 292 Unhexium	439	Uus 293 Unseptium	440	Uuo 294 Unoctium	441	Uut 288 Untrium	442	Uuq 291 Unquadium	443	Uuh 292 Unhexium	444	Uus 293 Unseptium	445	Uuo 294 Unoctium	446	Uut 288 Untrium	447	Uuq 291 Unquadium	448	Uuh 292 Unhexium	449	Uus 293 Unseptium	450	Uuo 294 Unoctium	451	Uut 288 Untrium	452	Uuq 291 Unquadium	453	Uuh 292 Unhexium	454	Uus 293 Unseptium	455	Uuo 294 Unoctium	456	Uut 288 Untrium	457	Uuq 291 Unquadium	458	Uuh 292 Unhexium	459	Uus 293 Unseptium	460	Uuo 294 Unoctium	461	Uut 288 Untrium	462	Uuq 291 Unquadium	463	Uuh 292 Unhexium	464	Uus 293 Unseptium	465	Uuo 294 Unoctium	466	Uut 288 Untrium	467	Uuq 291 Unquadium	468	Uuh 292 Unhexium	469	Uus 293 Unseptium	470	Uuo 294 Unoctium	471	Uut 288 Untrium	472	Uuq 291 Unquadium	473	Uuh 292 Unhexium	474	Uus 293 Unseptium	475	Uuo 294 Unoctium	476	Uut 288 Untrium	477	Uu

وهناك سلسلة أسفل الجدول الدوري وتُمثِّل سلسلة اللانثانيدات والأكتينيدات وهي مرتبطة بالمجموعة IIIB . وتُشكِّل معاً قطعة مؤلفة من 14 عمود .

1.4.2 التركيب الإلكتروني للعناصر والجدول الدوري

كما علمنا فإن الجدول الدوري قد رُتَّب حسب العدد الذري للعناصر .

- فالمجموعة IA تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية إلكترون في مدار من نوع s بشكل ns^1 حيث n يدل على رقم الطبقة الإلكترونية ويتطابق مع رقم الدور الذي ينتمي إليه كل عنصر .

مثال : $Na(11):1s^22s^22p^63s^1$

فالمجموعة التي ينتمي إليها عنصر الصوديوم هي IA ورقم الدور 3 .

- المجموعة IIA : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية إلكترونين في مدار من نوع s على شكل ns^2 .

مثال : $Mg(12):1s^22s^22p^63s^2$

فالمجموعة التي ينتمي إليها العنصر هي IIA ورقم الدور 3 .

- المجموعة IIIA : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية ثلاث إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع p على شكل ns^2np^1 .

مثال : $Al(13):1s^22s^22p^63s^23p^1$

بالإضافة إلى ذلك يوجد في الطبقة السطحية مدار $d^{10}(n-1)$ ممتلئ في الدور الرابع والخامس .

مثال : $Ga(31):1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^1$

أما في الدور السادس فيحتوي بالإضافة إلى ذلك مدار $f^{14}(n-2)$.

- المجموعة IVA : فتحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية أربع إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع p على شكل ns^2np^2 .

بالإضافة إلى ذلك يوجد في الطبقة السطحية مدار $d^{10}(n-1)$ ممثلي في الدور الرابع والخامس .

مثال : $\text{Si}(14):1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

أما في الدور السادس فيحتوي بالإضافة إلى ذلك مدار $f^{14}(n-2)$.
- المجموعة VA : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية خمس إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع p على شكل $ns^2 np^3$. في الدور الرابع والخامس يوجد مدار $d^{10}(n-1)$.

مثال : $\text{P}(15):1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

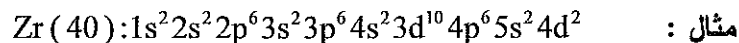
- المجموعة VIA : فتحتوي كل عناصرها في الطبقة السطحية ست إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع p على شكل $ns^2 np^4$. بالإضافة يوجد في الطبقة السطحية مدار $d^{10}(n-1)$ ممثلي في الدور الرابع والخامس . أما في الدور السادس فيحتوي بالإضافة إلى ذلك مدار $f^{14}(n-2)$.
- المجموعة VIIA : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية سبع إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع p على شكل $ns^2 np^5$. بالإضافة إلى مدار $d^{10}(n-1)$ ممثلي في الدور الرابع والخامس . أما في الدور السادس فيحتوي بالإضافة إلى ذلك مدار $f^{14}(n-2)$.

- المجموعة VIIIA : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية على ثماني إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع p على شكل $ns^2 np^6$. بالإضافة إلى مدار $d^{10}(n-1)$ ممثلي في الدور الرابع والخامس . أما في الدور السادس فيحتوي بالإضافة إلى ذلك مدار $f^{14}(n-2)$.

- المجموعة IIIB : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية على ثلاث إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع d على شكل $d^1 ns^2(n-1)$.

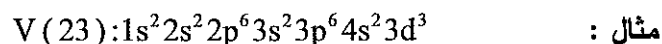
مثال : $\text{Sc}(21):1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

- المجموعة IVB : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية أربع إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع d على شكل $d^2ns^2(n-1)$.

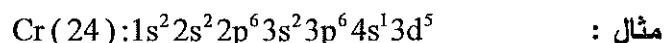


أما في الدور السادس تحتوي بالإضافة إلى المدارات s ، d مدار من نوع f يحوي 14 مداراً على شكل $f^{14}(n-2)$. وهذا ينطبق على المجموعات IVB ، VB ، VIB ، VIIB ، VIIIB و IB ، IIB التي سيلي ذكرها .

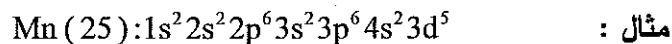
- المجموعة VB : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية على خمس إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع d على شكل $d^3ns^2(n-1)$.



- المجموعة VIB : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية على ست إلكترونات موزعة في مدار من نوع s ومدار من نوع d على شكل $d^4ns^2(n-1)$ ، ولكن نلاحظ سقوط إلكترون من مدار s إلى مدار d ويصبح توزيع الطبقة السطحية على شكل $d^5ns^1(n-1)$. ويكون العنصر في هذه الحالة أكثر ثباتاً وبالتالي ثبات أعظمي لذرة العنصر .

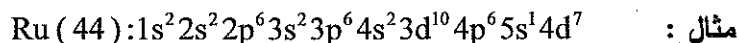


- المجموعة VIIB : تحوي كل عناصرها على سبع إلكترونات موزعة على مدار من نوع s ومدار من نوع d على شكل $d^5ns^2(n-1)$.



- المجموعة VIIIB : فتحتوي ثلاث أجزاء :

* الجزء الأول : تحوي عناصره في الطبقة السطحية ثمان إلكترونات موزعة على مدار من نوع s ومدار من نوع d على شكل $d^6ns^2(n-1)$. عدا عنصر Ru (رونثيوم) الذي يحدث فيه سقوط إلكترون من مدار s إلى المدار d ويكون توزيع الطبقة السطحية له على شكل $4d^75s^1$.



* الجزء الثاني : تحوي عناصره في الطبقة السطحية على تسع إلكترونات موزعة على مدار من نوع s ومدار من نوع d على شكل d^7ns^2 (n-1) . عدا عنصر Rh (روديوم) الذي يحدث فيه سقوط إلكترون من مدار s إلى المدار d ويكون توزيع الطبقة السطحية له على شكل $4d^85s^1$.

مثال : Rh (45) : $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^14d^8$

* الجزء الثالث : تحوي عناصره في الطبقة السطحية على عشر إلكترونات موزعة في عنصر Ni على شكل $3d^84s^2$ ، في عنصر Pd (بالاديوم) على شكل $4d^{10}5s^0$ ، وفي عنصر Pt (بلاتين) على شكل $4f^{14}5d^96s^1$.

- المجموعة IB : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية على إلكترون في مدار من نوع s وعلى عشر إلكترونات في مدار من نوع d بشكل $d^{10}ns^1$ (n-1) . أما Au (الذهب) فيحوي بالإضافة إلى ذلك مدار $4f^{14}$.

- المجموعة IIB : تحوي كل عناصرها في الطبقة السطحية على إلكترونين في مدار من نوع s وعلى عشر إلكترونات في مدار من نوع d بشكل $d^{10}ns^2$ (n-1) . أما عنصر Hg (الزئبق) فيحوي بالإضافة إلى ذلك مدار $4f^{14}$.

أما عناصر اللانثانيدات فتحتوي طبقتها على ثلاث مدارات على شكل $5f 6d 6s$ يتوزع فيها الإلكترونات حسب العدد الذري لكل عنصر منها .

وعناصر الأكتينيدات تحتوي في طبقتها على ثلاث مدارات على شكل $5f 6d 7s$ يتوزع فيها الإلكترونات حسب العدد الذري لكل عنصر منها .

2.4.2 الخواص الدورية للعناصر في الجدول الدوري

كما لاحظنا مما سبق أن ترتيب العناصر في الجدول الدوري يتبع ترتيب معين ودوري يتفق مع التركيب الإلكتروني لذرات العناصر وهذا الترتيب يؤثر بشكل أساسي على الخواص الفيزيائية والكيميائية وبالتالي نجد أن بعض الخواص الهامة تتغير بشكل دوري ، ومن هذه الخواص :

1. نصف قطر الذرة (نصف القطر الذري)

يمكننا نظرياً تعريف نصف قطر ذرة بأنه نصف قطر الكرة التي تقع نواة الذرة في مركزها والتي تحوي داخلها معظم الكثافة الإلكترونية للذرة . ولكن عملياً يستحيل تعيين نصف القطر الذري بدقة لذرة ، غير متحدة بغيرها ، وذلك لعدم وجود حدود ثابتة لغمامتها الإلكترونية .

أما المسافات الفاصلة بين أنوية الذرات المرتبطة كيميائياً ، فيمكن تعيينها بدقة بطرائق مختلفة منها طرائق انعراج الأشعة السينية والطيف الجزيئية .

أي يمكن قياس نصف قطر الذرة ، اعتماداً على قياس المسافة بين نواتي ذرتين (الرابطة بينهما مشتركة) اللتان تُشكِّلان الجزيء البسيط . ثم أخذ نصف المسافة المقاسة . لذا يُعرَّف نصف القطر الذري المشترك لعنصرٍ ما بأنه : نصف المسافة الواقعة بين نواتي ذرتين ترتبطان مع بعضهما برابطة أحادية مشتركة .

وبكلام آخر فإن طول الرابطة المشتركة الأحادية ، هي التي تؤخذ في حساب أنصاف الأقطار الذرية .

- فإذا كان طول الرابطة بين ذرتي Cl-Cl في جزيئة Cl₂ مساوياً إلى 1.98 Å فإن نصف هذه القيمة يساوي إلى نصف قطر ذرة الكلور ويساوي إلى 0.99 Å .
- وإذا كان طول الرابطة الأحادية في الماس يساوي فإن نصف القطر الذري للكربون يساوي 0.77 Å .

يزداد نصف القطر الذري في المجموعة الواحدة في الجدول الدوري عند الانتقال من أعلى المجموعة إلى أسفلها . فلدى مقارنة أنصاف الأقطار الذرية للعناصر الموجودة في المجموعة IA . والمُبيَّنة بالجدول التالي :

العنصر والعدد الذري	شحنة النواة	التركيب الإلكتروني	نصف القطر الذري (Å)
Li (3)	+3	2, 1	1.23
Na (11)	+11	2, 8, 1	1.57
K (19)	+19	2, 8, 8, 1	2.03
Rb (37)	+37	2, 8, 18, 8, 1	2.16

2.35	2, 8, 18, 18, 8, 1	+55	Cs (55)
------	--------------------	-----	---------

نلاحظ أن نصف القطر الذري يزداد عند الانتقال من أعلى المجموعة إلى أسفلها .
والسبب يعود في ذلك إلى التأثير بعاملين متعاكسين التأثير :

1. تزايد الطبقات الإلكترونية مما يؤدي إلى ازدياد نصف القطر الذري.
 2. تزايد الشحنة (شحنة النواة) مما يؤدي إلى إنقاص نصف القطر الذري.
- يؤدي العامل الأول ، أي إضافة طبقة إلكترونية جديدة إلى ازدياد نصف القطر الذري ، بينما يؤدي العامل الثاني ، أي ازدياد شحنة النواة إلى تناقصه وذلك بسبب تقلص الطبقات الإلكترونية بما فيها الإلكترونات الخارجية .
- لذلك يُلاحظ أن نصف القطر الذري عند الانتقال من أعلى المجموعة IA إلى أسفلها يزداد σ مما يدل على أن العامل الأول يطغى على العامل الثاني من حيث تأثيره .
- يتناقص نصف القطر الذري في الدور الواحد من يسار الجدول الدوري إلى يمينه . يُبين الجدول التالي أنصاف الأقطار الذرية لعناصر الدور الثاني من الجدول الدوري وشحنة نواة كل عنصر وتركيبه الإلكتروني .

عناصر الدور الثاني	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
نصف القطر الذري (Å)	1.23	0.89	0.80	0.77	0.74	0.74	0.72	1.01
شحنة النواة	3+	4+	5+	6+	7+	8+	9+	10+
عدد إلكترونات الطبقة K	2	2	2	2	2	2	2	2
عدد إلكترونات الطبقة L	1	2	3	4	5	6	7	8

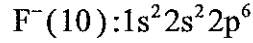
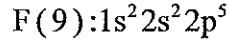
يُلاحظ من هذا الجدول أن لكل عنصر إلكترونين في الطبقة K وأن أعداد الإلكترونات يزداد في الدور الواحد من اليسار إلى اليمين ، ولكن الزيادة تكون في نفس الطبقة L . وعند الانتقال من يسار الدور إلى يمينه . تزداد شحنة النواة ، فيزداد جذبها لإلكترونات الطبقة K ويصغر بالتالي نصف قطر هذه الطبقة .

أما الطبقة L فتحوي في عنصر Li إلكترونات واحداً يتجاذب مع النواة ويتنافر مع الغمامة الإلكترونية المتولدة من إلكترونات الطبقة الداخلية K . وهذا التناظر يُضعف من قوة جذب النواة للإلكترونات الخارجي ، فيقال أن إلكترونات الطبقة L محجوب عن النواة بإلكترونات الطبقة K اللذين يحجبان جزءاً من شحنة النواة . تظهر حادثة الحجب هذه أن الشحنة الفعالة للنواة ، في جذب الإلكترونات السطحي تكون قريبة من 1 بدلاً من 3 أي كان الإلكترونين في الطبقة K قد عدلا حجباً شحنتين من النواة .

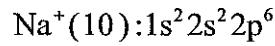
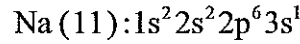
وعندما ننتقل إلى عنصر البيريليوم Be تزداد الشحنة الفعالة وتصبح +2 تقريباً (بعد حجب إلكترونات الطبقة K شحنتين من النواة) ونتيجة لذلك يزداد انجذاب إلكترونات الطبقة الأخيرة إلى النواة وبالتالي فإن ذرة البيريليوم تكون أصغر من ذرة الليثيوم . وهكذا يصغر نصف القطر الذري بالتدريج عند الانتقال في الدور الواحد نحو يمين الجدول نتيجة لزيادة الشحنة الفعالة . يُلاحظ من الجدول أن التدرُّج ينعكس في عنصر النيون ويزداد نصف القطر بشكل كبير ، يُعزى ذلك إلى أن النيون ، مثله في ذلك مثل جميع الغازات الخاملة ، مؤلف من ذرات مستقلة غير مرتبطة والمسافة بين النواتين ، هي المسافة بين مركزي ذرتين غير مرتبطتين كيميائياً ولا يربط بينهما سوى قوى فاندرفالس . إن أنصاف أقطار ذرات العناصر الانتقالية قريبة من بعضها البعض ، وإنها في عناصر زمرة اللانثانيدات والأكتينيدات متساوية تقريباً .

2. نصف القطر الشاردي

تتميز كل شاردة بنصف قطر يمكن قياسه بوساطة الأشعة السينية .
فعندما تكتسب ذرة ما إلكترونات لتُشكّل شاردة سالبة فإن نصف القطر الشاردي سيكون أكبر من نصف قطر الذرة .



يُلاحظ أن هناك إلكترون مضاف إلى المدار الأخير p لذرة الفلور ، فيعمل هذا الإلكترون المضاف على زيادة قوى التنافر بين إلكترونات المدار الذي أُضيف إليه الإلكترون ، مما يؤدي إلى كبر حجم الذرة وبالتالي كبر نصف القطر الشاردي .
وعندما تخسر ذرة ما إلكترونات لتُشكّل شاردة موجبة فإن نصف القطر الشاردي سيكون أصغر من نصف القطر الذري .



يُلاحظ أن عدد الطبقات في Na^+ قد صَغُرَ مما يؤدي إلى أن يكون نصف القطر الشاردي أصغر من نصف القطر الذري .

يتغير نصف القطر الشاردي في الجدول الدوري كما يلي :

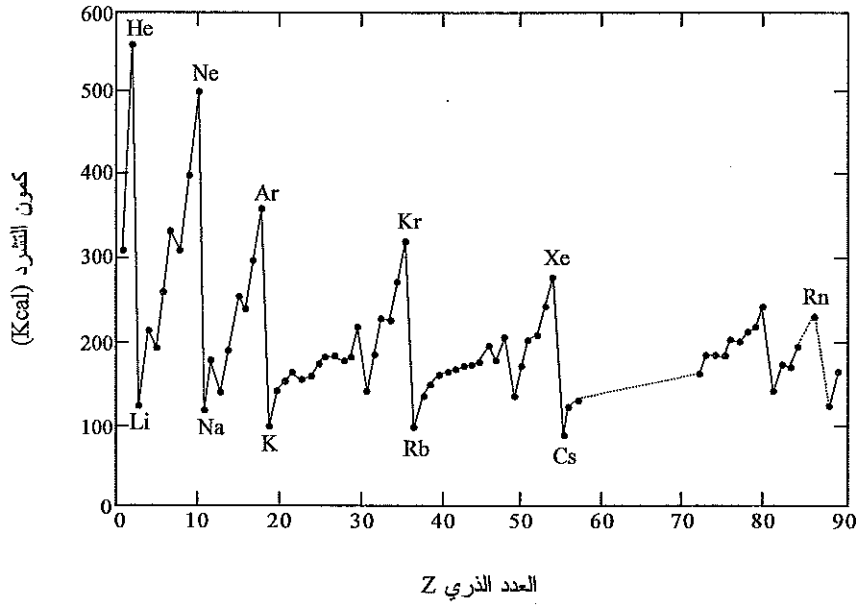
1. يزداد نصف القطر الشاردي في المجموعة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل بازدياد العدد الذري .

2. أما في الدور الواحد فيزداد نصف القطر الشاردي عند الاتجاه من اليمين إلى اليسار (أي يتناقص عند الانتقال من اليسار إلى اليمين) .

3. إذا أخذنا مجموعة من الشوارد لها نفس عدد الإلكترونات ، مثال ذلك : Al^{3+} ، Mg^{2+} ، Na^+ ، N^{3-} ، O^{2-} ، F^- ، والتي تملك كلها التركيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6$ فإننا نجد أن نصف القطر الشاردي يَنْقُصُ بازدياد العدد الذري نتيجة زيادة قوة جذب النواة للإلكترونات بسبب ازدياد شحنة النواة .

3. طاقة التشرد (كمون التشرد)

تدعى الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من ذرة غازية معتدلة وهي في طاقتها الدنيا وتشكيل شاردة غازية بطاقة أو كمون التشرد ويرمز لها بالرمز I .
وينزع هذا الإلكترون من الطبقة السطحية بطاقة تدعى بكمون التشرد الأول .
وعند نزع إلكترونين فتدعى الطاقة اللازمة لذلك بكمون التشرد الثاني .
ويمكن تعيين كمون التشرد باستخدام الطيف الذري أو الطيف الكتلي . يُبين الشكل تغير كمون التشرد الأول للعناصر بتغير العدد الذري للعناصر بالجدول الدوري .



ويلاحظ من الشكل أن كمون التشرد يزداد ، بصورة عامة وبغض النظر عن الاستثناءات ، من اليسار إلى اليمين على طول الدور الواحد . ويُفسر ازدياد كمون التشرد نتيجة تزايد الشحنة الفعالة مما يؤدي إلى ازدياد جذب النواة للإلكترونات السطحية . فتصبح أشد ارتباطاً ، وبالتالي يجب أن تبذل طاقة أكبر لإزاحة الإلكترون من الذرة .

والجدول التالي يوضح كمونات التشرد الأولى لذرات عناصر الدور الثاني .

العنصر	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
كمون التشرد	124.3	214.9	191.3	259.6	335.1	314.0	404.8	497.2

يُلاحظ من الجدول السابق أن كمون التشرد يزداد على طول دور أفقي من اليسار إلى اليمين .

وهناك بعض الاستثناءات في عنصري Be و الأزوت . والسبب في ذلك يعود إلى وجود مدارات مملوءة أو نصف مملوءة تتميز بثبات واستقرار . وهكذا يكون كل من كمون تشرد البيريليوم Be (حيث يكون المدار 2s مملوءاً) والأزوت (حيث تكون المدارات 2p نصف مملوءة) أعلى مما هو متوقع .

أما في المجموعة الواحدة فإن كمون التشرد يتزايد من الأسفل إلى الأعلى أي بمعنى آخر ينقص كمون التشرد عند الانتقال من أعلاها إلى أسفلها ، والسبب يعود إلى أن تزايد العدد الذري يؤدي لزيادة حجب الإلكترونات السطحية عن النواة وبالتالي يؤدي إلى سهولة نزع الإلكترون . والجدول التالي يُبين كمونات التشرد الأولى للمجموعة IA .

العنصر والعدد الذري	شحنة النواة	التركيب الإلكتروني	كمون التشرد
Li (3)	+3	2, 1	121.3
Na (11)	+11	2, 8, 1	118.5
K (19)	+19	2, 8, 8, 1	100.1
Rb (37)	+37	2, 8, 18, 8, 1	96.3
Cs (55)	+55	2, 8, 18, 18, 8, 1	89.8

تفيدنا معرفة كمون التشرد في تحديد عدد الإلكترونات التكافؤية للعناصر .

4. الألفة الإلكترونية

تدعى الطاقة المتحررة لدى انضمام إلكترون واحد إلى ذرة غازية معزولة لتشكيل شاردة سالبة ، بالألفة الإلكترونية ، وهي تساوي في القيمة المطلقة الطاقة اللازمة لنزع إلكترون شاردة سالبة غازية ، ويُرمز لها بالرمز A . وتزداد الألفة الإلكترونية بالقيمة المطلقة وعناصر الدور الواحد من اليسار إلى اليمين بالجدول الدوري بشكل عام وتكون أعظمية في الهالوجينات .

أما في المجموعة الواحدة فنجد أن الألفة الإلكترونية تتناقص من الأعلى إلى الأسفل أي تتناقص بازدياد العدد الذري نتيجة زيادة انحجاب الإلكترونات السطحية عن جذب النواة .

5. الكهرسلبية

يقال عن عنصر أنه كهرسليبي إذا كان يميل لربح إلكترونات بدلاً من خسارتها في تفاعلاته الكيميائية . إذاً يمكن أن نعرّف الكهرسلبية : هي ميل ذرة لجذب الإلكترونات إليها ، وكل عنصر يميل لربح الإلكترونات أكثر من ميله لفقدانها ندعوه بالعنصر السلبي .

ويمكن القول عموماً أن للذرات الصغيرة قدرةً على جذب الإلكترونات أكبر من قدرة الذرات الكبيرة ، وتبعاً لذلك تكون الأولى أكثر كهرسلبية من الثانية . ولهذا تزداد الكهرسلبية عند الانتقال في الدور الواحد من اليسار إلى اليمين . وتُتَقَص في المجموعة الواحدة بازدياد العدد الذري (أي عند الاتجاه من الأعلى إلى الأسفل) .

وهكذا يُتَوَقَّع أن تقع أشد العناصر كهرسلبيةً في الزاوية اليمنى والعليا من الجدول الدوري مثل الفلور والكلور والأكسجين والآزوت .

هناك سلالمة عديدة ومختلفة لقياس الكهرسلبية لعنصر ، ولكن أكثر سلالمة الكهرسلبية انتشاراً سلم باولينغ ، حيث تمكّن هذا العالم من قياس الكهرسلبية للعناصر معتمداً على الفرق بين طاقات الجزيئات ثنائية الذرة (طاقة الرابطة في جزيء ثنائي الذرة هي الطاقة اللازمة لتحطيم الروابط في جزيء غرامي منه ، ويرمز لها بالرمز D ويُعبّر عنها عادةً بالكيلو حريرة / جزيء غرامي) .

6. التكافؤ

يعني التكافؤ قدرة ذرة العنصر على تشكيل روابط كيميائية مع الذرات لعناصر أخرى . أي قدرة الذرة على منح أو ضم عدد معين من الإلكترونات . وقد عُرِّف قديماً على أنه عدد ذرات الهيدروجين التي تتحد مع ذرة من هذا العنصر

المجموعة

[illegible]

أو عدد ذرات الأكسجين التي تتحد مع ذرتين من العنصر . فالتكافؤ بالنسبة للهيدروجين في الجدول الدوري يتناسب بشكل عام رقم المجموعة حتى المجموعة الرابعة ثم يتناقص واحد فواحد حتى يصبح صفر في العناصر الخاملة . أما التكافؤ بالنسبة للأكسجين في الجدول الدوري فيتناسب بشكل عام مع رقم المجموعة وهو التكافؤ الأعظمي الذي يمكن أن يتحد به العنصر مع الأكسجين .

والجدول التالي يوضح دورية التكافؤ لبعض العناصر .

عناصر الدور الثاني	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
العنصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
الهيدريد	NaH	MgH ₂	(AlH ₃) _n	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	-
التكافؤ بالنسبة للهيدروجين	1	2	3	4	3	2	1	0
الأكسيد	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇	-
التكافؤ بالنسبة للأكسجين	1	2	3	4	5	6	7	0

7. دورية بعض الخواص الكيميائية الأخرى

ترتبط الخواص الكيميائية كما هو معروف بخواصه الكهروضوئية وكمون التشرد والألفة الإلكترونية ونصف القطر الذري والشاردي وغير ذلك من الخواص ، وبما أن هذه الخواص تتغير بشكل دوري لعناصر الجدول الدوري وبالتالي فإن الخواص الكيميائية للعناصر ستتغير كذلك بشكل دوري في الجدول .

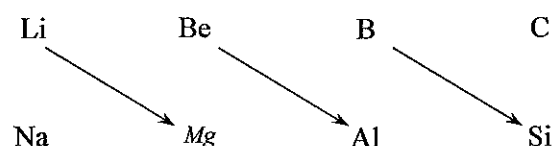
فمثلاً أكاسيد العناصر لها صفات كيميائية مختلفة فمنها الحامض ومنها القلوي ومنها المُذبذب ، وهذه الصفات تتغير في الجدول بشكل دوري ، فنلاحظ أنه تضعف الخواص القلوية للأكاسيد في الدور الواحد عند الانتقال من يسار الجدول إلى يمينه لتصبح مُذبذبة ومن ثم حمضية في نهاية الدور والجدول التالي .

	I	II	III	IV	V	VI	VII
العنصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
الأكسيد	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
صفة المركب	قلوي	قلوي	مُذبذب	حمضي ضعيف	حمضي	حمضي قوي	حمضي قوي جداً

أما في المجموعة الواحدة بالجدول الدوري فإن الخاصية القلوية للأكاسيد تزداد من الأعلى إلى الأسفل في حين أن الخاصية الحمضية لها تزداد من الأسفل إلى الأعلى والجدول التالي يوضح ذلك .

المجموعة IA	الأكسيد	صفة محلوله المائي	المجموعة VA	الأكسيد	صفة محلوله المائي
قلوي ضعيف	Li_2O	Li	حمضي قوي	N_2O_3	N
قلوي	Na_2O	Na	حمضي قوي	P_4O_6	P
قلوي قوي	K_2O	K	مُنْبَذِب	As_2O_3	As
قلوي أكثر قوة	Rb_2O	Rb	مُنْبَذِب	Sb_2O_3	Sb
قلوي قوي جداً	Cs_2O	Cs	قلوي	Bi_2O_3	Bi

نلاحظ في الجدول الدوري علاقة تشابه بين عناصر الدور والمجموعة الواحدة مع عناصر الدور والمجموعة التي تليها . مثال ذلك نلاحظ تشابه واضح بين خواص الليثيوم مع بعض خواص المغنيزيوم وكذلك تشابه بين البيريليوم مع الألمنيوم والبور مع السيليكون .



وتدعى هذه العلاقة بالعلاقة القطرية في الجدول الدوري (التشابه القطري) . ويمكن تفسير ذلك نتيجة التغير الدوري للخواص التي درسناها سابقاً في الجدول ، فمثلاً عنصر البيريليوم له كهرسلبية أكبر من الليثيوم ، لأن الكهرسلبية في المجموعة الواحدة تتناقص كلما اتجهنا نحو أسفل المجموعة وبالتالي يجب أن تكون كهرسلبية المغنيزيوم قريبة من كهرسلبية الليثيوم ولذلك نجد التشابه في الخواص بينهما .

(محاضرة 6)

الروابط الكيميائية

1.3 مقدمة

تميل ذرات العناصر لأن تُشكّل مع بعضها البعض أو مع ذرات أخرى مركّبات ذات ثبات أكبر من حالتها وهي مستقلة ، بحيث يكون المركّب الناتج ذو طاقة أخفض من طاقة الذرات وهي منفصلة ، وقد اعتُبر أنه إذا اتحدت ذرتان وانطلق عند اتحادهما طاقة مقدارها أكبر من 10 Kcal فيُعتبر أنه قد تشكلت فيما بينها رابطة كيميائية .

فمن عنصري الأكسجين والهيدروجين يمكن أن تنشأ رابطة ويتشكل لدينا الماء وهو سائل ، في حين يمكن من اتحاد العنصرين السابقين أن يتشكل لدينا الماء الأكسجيني ، وبذلك نجد أنه من عنصريين تشكل لدينا مركّبين مختلفين عن بعضهما البعض بخواصهما الفيزيائية والكيميائية ، وهذا يعود إلى طبيعة الرابطة المتشكلة بين العنصرين .

يمكن للذرات أن تبلغ تركيباً إلكترونياً ثابتاً مثل الغازات الخاملة (Ne ، He ، Ar ، Kr ...) بطرائق عديدة مثل ربح إلكترونات أو خسارتها أو المشاركة عليها ، فالعناصر الكهراجابية ، كما نعلم ، تخسر إلكترونات واحداً أو أكثر من إلكتروناتها التكافؤية بسهولة ، والعناصر الكهرسلبية تربح إلكترونات واحداً أو أكثر ، هذا بالإضافة لبعض العناصر التي لا تبدي ميلاً لربح أو خسارة الإلكترونات .

تختلف طبيعة الرابطة الكيميائية المتشكلة بين ذرتين تبعاً للطريقة التي تشكلت بها هذه الرابطة أو تبعاً لطبيعة الذرتين المتحدتين ، لذا خلال دراستنا نصادف عدة أنواع من الروابط الكيميائية أهمها :

1. الرابطة الشاردية : تنشأ لدى اتحاد عنصر شديد الكهرجابية مع عنصر شديد الكهرسلبية .
 2. الرابطة المشتركة : تنشأ الرابطة بين عنصرين كهرسليبين مثل $Cl-Cl$ ، وتنشأ أيضاً لدى ارتباط ذرتين مختلفتين في كهرسليبتيهما (رابطة قطبية) وتنشأ أيضاً عندما تُقدّم إحدى الذرتين - دون الأخرى - الزوج الإلكتروني المؤلف للرابطة (رابطة تساندية) .
 3. الرابطة الهيدروجينية : تصادف في المركبات التي يتحد فيها الهيدروجين مع العنصر شديد الكهرسلبية مثل F ، O و N كما في HF ، H_2O ، NH_3 .
 4. الرابطة المعدنية : وتتشكل بين ذرتين كهرجابيتين أو أكثر كما في المعادن الصلبة .
- وسندرس في هذا الفصل الرابطة الشاردية والمشاركة فقط .

2.3 الرابطة الشاردية

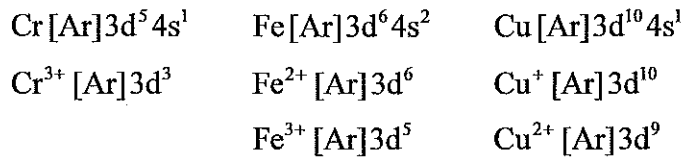
تتشكل الرابطة الشاردية نتيجة انتقال إلكترون أو أكثر من ذرة إلى ذرة أخرى ، وتكون الذرة الأولى ذات كهرجابية عالية أما الثانية تكون ذات كهرسلبية عالية ، أي تنشأ هذه الرابطة عن التجاذب الكهربائي الكائن بين الشوارد الناتجة المتعاكسة بالإشارة . تصادف الرابطة الشاردية في المركبات الناتجة عن اتحاد عناصر ذات كهرجابية قوية (كمون تشرد منخفض) كالمعادن القلوية مع عناصر ذات كهرسلبية شديدة (ألفتها الإلكترونية مرتفعة) كالهالوجينات . فذرات المعادن وخاصة القلوية أو القلوية الترابية منها تفقد بسهولة إلكترونات واحداً أو أكثر من إلكتروناتها التكافؤية متحوّلة إلى شوارد موجبة (شارجبات) بينما تميل ذرات اللامعادن وخاصة الهالوجينات منها إلى ضم إلكترونات أو أكثر مُشكّلة شوارد سالبة (شارسبات) . يملك عدد كبير من الشوارد الموجبة أو السالبة التي تنشأ بينها رابطة شاردية ، التركيب الإلكتروني لأقرب غاز خامل وتحافظ عليه خلال ارتباطها مع بعضها في الشبكة البلورية . وهي ببلوغها هذا التركيب الإلكتروني الثابت تُحقّق أكبر انخفاض ممكن في الطاقة وتؤدي إلى تشكّل رابطة ثابتة ومتينة .

لنأخذ مثال مراحل تشكُّل كلوريد الصوديوم NaCl . لكي تبلغ كل ذرة من ذرات الصوديوم Na ($Z=11, [Ne]3s^1$) تركيبيّاً ثابتاً ومماثلاً للتركيب الإلكتروني للنيون لابد لها من خسارة إلكترون واحد متحولة إلى شاردة Na^+ أما ذرات الكلور Cl ($Z=17, [Cl]3s^23p^5$) فتحتاج إلى إلكترون واحد تكسبه لتبلغ التركيب الإلكتروني للغاز الخامل المجاور وهو الأرجون متحولة شاردة سالبة Cl^- . فإذا تفاعل الصوديوم مع الكلور انتقل الإلكترون الخارجي من كل ذرة صوديوم إلى ذرة من ذرات الكلور وتشكلت شوارد الصوديوم Na^+ وشوارد الكلوريد Cl^- التي ترتبط ببعضها بفعل التجاذب الكهربائي الساكن بين شحنتين متعاكستين وفق قانون كولون مُشكَّلة المركَّب الشاردي Na^+Cl^- .

وبطريقة مشابهة يمكن لذرة كالسيوم Ca ($Z=20, [Ar]4s^2$) أن تخسر إلكترونين ينضممان إلى ذرتين من الكلور وتتشكل شاردة الكالسيوم Ca^{2+} وشاردتا كلوريد Cl^- . هذا وإن ارتباط هذه الشوارد ببعضها يؤدي إلى تشكُّل المركَّب الشاردي $CaCl_2$.

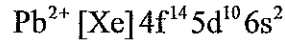
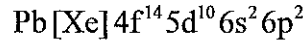
وفي المثال الأخير كان عدد ذرات الكلور المستعملة ضعف عدد ذرات الكالسيوم وذلك لتحقيق توازن الشحنات الكهربائية . وفي كل مركَّب شاردي يجب أن يكون عدد الذرات الداخلة في التفاعل من كل نوع كافياً لتحقيق التوازن في الشحنات الكهربائية فيكون المركَّب الشاردي الناتج معتدلاً كهربائياً .

وعلى الرغم من أن كثيراً من الشوارد تملك تراكيباً إلكترونية مماثلة لتراكيب الغازات الخاملة كما رأينا ، فهناك أيضاً عدد كبير من الشوارد لا تملك تراكيب الغازات الخاملة ونخص بالذكر شوارد المعادن الانتقالية إذ تختلف هذه الشوارد عن تلك في أنها تحوي بعض الإلكترونات في المدارات d كما يتضح من الأمثلة التالية :



وهناك بعض العناصر التي لا تخسر جميع الإلكترونات الخارجية عند تحولها

إلى شوارد مثل الرصاص :



ومن المناسب في هذا المجال أن نؤكد أن تشكّل مركّب شاردي مرتبط بتغير

الطاقات المرافقة لتشكّل المركّب أكثر من ارتباطه ببلوغ الذرات التركيب الإلكتروني للغازات الخاملة .

لقد بيّنت دراسة أطيف الأشعة السينية لبلورة كلوريد الصوديوم على أن

الصوديوم يحوي 10 إلكترونات وأن الكلور يحوي 18 ، أي أن المركّب الناتج هو مركّب شاردي . وبالتالي فإن بلوغ التركيب الإلكتروني لغاز حامل تحقّق أكبر

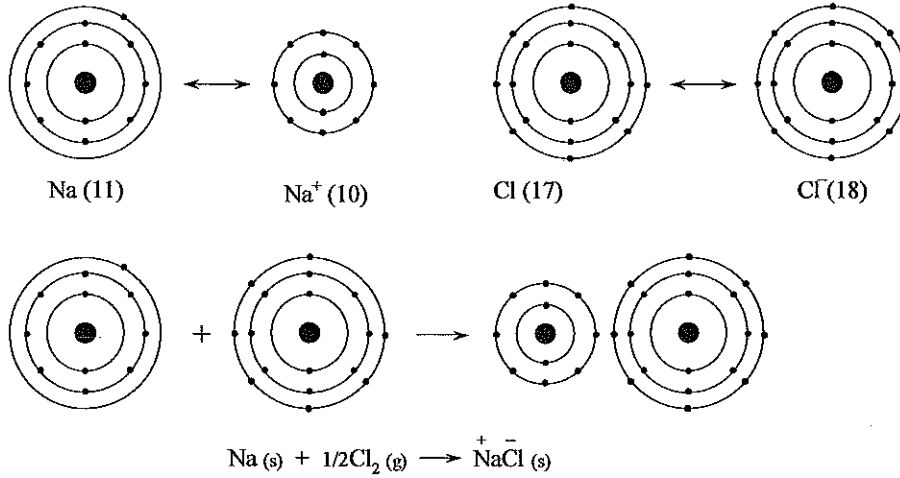
انخفاض ممكن في الطاقة وتؤدي إلى تشكّل رابطة شاردية ثابتة وممتنة . هكذا نقول

أن هناك بلورة شاردية من كلوريد الصوديوم Na^+Cl^- بحيث تتوضع الشوارد

بشكل هندسي معيّن ، وبحيث يكون عدد الشوارد السالبة مساوياً لعدد الشوارد

الموجبة ، حتى نحصل على مركّب متعادل كهربائياً . ويبيّن الشكل (1.3) مراحل

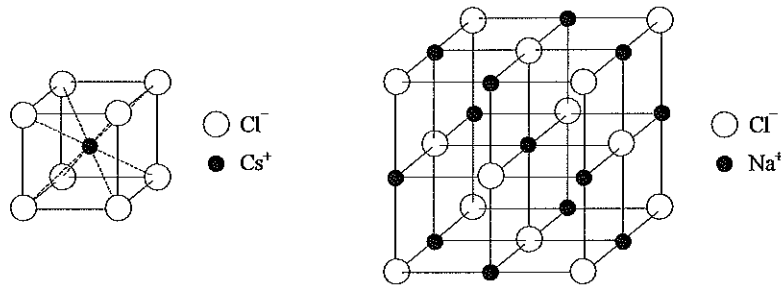
تشكّل كلوريد الصوديوم الشاردي .



الشكل (1.3)

تتوزع شوارد المركبات الشاردية في الحالة الصلبة بشكل منتظم في شبكة بلورية يختلف شكلها من مركب لآخر بحيث تكون طاقة المركب أصغر ما يمكن ويتمتع عندها بثبات أعظمي . إن القوة الماسكة للشبكة البلورية هي قوة التجاذب الشاردية بين الشوارد وهو تجاذب كهربائي ساكن غير موجه يؤثر في جميع الجهات بنفس المقدار ، ولذا تُعتبر الرابطة الشاردية غير موجهة . في مثل هذه الشبكة يتعذر عزل جزيء منفرد من المركب الشاردي وذلك لأن كل شاردة موجبة محاطة بعدد من الشوارد السالبة وكل شاردة سالبة محاطة بعدد من الشوارد الموجبة . تحاط عادة كل شاردة بأكبر عدد ممكن من الشوارد المخالفة لها بالشحنة ويسمى هذا بعدد الارتباط أو التساند . يتساوى عدد الارتباط للشوارد الموجبة والسالبة إذا وُجد عدد متساوٍ منها في المركب كما في NaCl ويختلفان في المركبات التي تحتوي على أعداد مختلفة من نوعي الشوارد مثل CaCl_2 وتتوقف قيمة عدد الارتباط وبالتالي نمط الشبكة البلورية على الحجم النسبية للشوارد .

ففي بلورة كلوريد الصوديوم يكون عدد الارتباط ستة ، أي أن كل شاردة صوديوم تكون محاطة بستة شوارد كلوريد وتحاط كل شاردة كلوريد بستة شوارد صوديوم كما في الشكل (2-a.3) . وفي بلورة كلوريد السيزيوم مثلاً يكون عدد الارتباط ثمانية وبهذا نجد أن شاردة الكلوريد مركز المكعب وتكون كل شاردة سيزيوم بدورها مركزاً لمكعب آخر في البلورة والشكل (2-b.3) يوضح ذلك .



(b) بلورة كلوريد السيزيوم CsCl

(a) بلورة كلوريد الصوديوم NaCl

الشكل (2.3) : أشكال بلورتي كلوريد الصوديوم وكلوريد السيزيوم

3.3 الرابطة المشتركة

هناك عدد كبير من الروابط لا يمكن تفسير تشكلها بالاعتماد على مفهوم الرابطة الشاردية ، لا يستطيع مثلاً تفسير تشكّل الروابط المتينة بين ذرات متماثلة كما في الجزيئات التالية H_2 ، Cl_2 ، O_2 ، N_2 ، فكل جزيئة من هذه الجزيئات يكون لكل من الذرتين المرتبطتين نفس طاقة التشرّد ونفس الألفة الإلكترونية ، لذا ليس من الضروري أن يكون هناك مبرر للافتراض بأن واحدة منها تتخلّى عن إلكترون ، إضافةً إلى ذلك أن مفهوم الرابطة الشاردية لا يستطيع أن يفسّر الروابط الكائنة بين ذرات متقاربة في كهرسليبيتها كما في CH_4 ، NO ، PH_3 أو بين ذرات أكثر تبايناً في كهرسليبيتها HF ، HCl ، NH_3 .

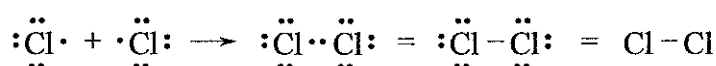
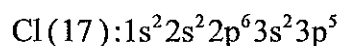
لقد دلت الدراسات التجريبية المتعلقة بالجزيئات متماثلة الذرات (H_2 ، Cl_2 ، O_2 ، N_2) على أن الإلكترونات في كل منها تكون موزّعة بالتساوي وبشكل متناظر حول كل من نواتي الذرتين المؤلّفتين للجزيء . هذا يعني أن تشكّل وثبات هذه الجزيئات يقوم على المشاركة المتساوية بين الإلكترونات التكافؤية وتدعى الروابط المتشكلة بين الذرات في هذه الحالة بالروابط المشتركة .

1.3.3 المفهوم القديم للرابطة المشتركة (نظرية لويس)

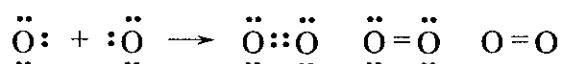
لتفسير الروابط المشتركة في جزيئات أكثر تعقيداً من جزيء الهيدروجين سنلجأ أولاً إلى قاعدة الثمانية الإلكترونية التي وضعها العالم لويس 1916 والتي تنص على أن : الذرتين المرتبطتين تشتركان معاً بعددٍ من الإلكترونات بحيث تغدو كل ذرة محاطة في طبقتها الخارجية بثمانية إلكترونات .

وبذلك تملك كل ذرة من الذرات المرتبطة بروابط مشتركة تركيباً إلكترونياً ثابتاً مماثلاً للغازات الخاملة . لنوضح ذلك من خلال الأمثلة التالية :

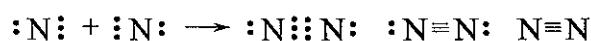
- ارتباط ذرتي كلور لتكوين جزيء الكلور Cl_2 : في ذرة الكلور يوجد في الطبقة الخارجية سبعة إلكترونات وبالتالي تقدّم كل ذرة إلكترونًا واحدًا غير متزاوج إلى الذرة الأخرى بحيث يصبح الزوج الإلكتروني تابعاً للذرتين بأن واحد وتصبح كل ذرة محاطة بثمانية إلكترونات وهو التركيب الثابت والمماثل لذرة الأرجون ويمكن توضيح ذلك :



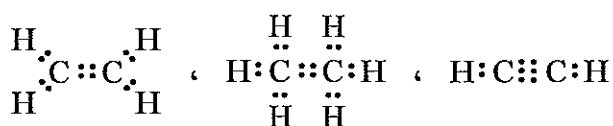
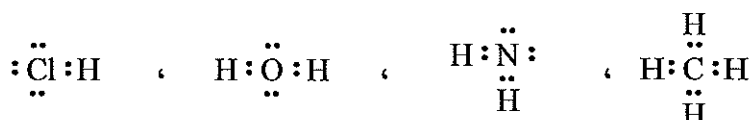
- ارتباط ذرتي الأكسجين لتكوين جزيء الأكسجين O_2 : من التوزيع الإلكتروني لذرة الأكسجين $1s^2 2s^2 2p^4$ ، يلاحظ أن كل ذرة تحوي في مدارها الخارجي ستة إلكترونات لذا تُقدّم كل ذرة زوجاً إلكترونياً لتأخذ التركيب الثماني الثابت للغاز الخامل للنيون ويمكن توضيح ذلك كما يلي :



- ارتباط ذرتي الآزوت لتكوين جزيء الآزوت N_2 : من التوزيع الإلكتروني لذرة الآزوت $1s^2 2s^2 2p^3$ نلاحظ أن كل ذرة تحوي في مدارها الخارجي خمسة إلكترونات لذا تُقدّم كل ذرة ثلاثة إلكترونات لينتج ثلاثة أزواج إلكترونية مزدوجة ولتأخذ كل ذرة التركيب الإلكتروني المماثل للغاز الخامل للنيون ويمكن توضيح ذلك كما يلي :



يضاف إلى ما سبق أن الروابط المشتركة يمكن أن تتشكل أيضاً لدى ارتباط ذرتين مختلفتين في كهربيتهما كما في كلوريد الهيدروجين والماء والنشادر والميثان والإيثان والإيثيلين والإستلين ... الخ . والصيغ التالية توضح كيفية الارتباط في هذه الجزيئات :



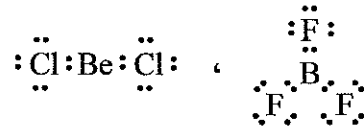
يلاحظ من جميع الأمثلة السابقة أن عدد الروابط المشتركة التي يمكن لذرة ما أن تُشكّلها يساوي عدد الإلكترونات التي تُقدّمها لتساهم في تشكيل الأزواج

الإلكترونية المشتركة أو الرابطة . هذا وأن تكافؤ عنصر ما يساوي عدد الروابط المشتركة التي يمكن لكل ذرة من ذراته تشكيلها . وبذلك يكون تكافؤ الكلور واحداً في HCl وتكافؤ الأكسجين 2 في O₂ و H₂O وتكافؤ الآزوت 3 في N₂ و NH₃ وتكافؤ الكربون 4 في الفحوم الهيدروجينية .

2.3.3 المفهوم الحديث للرابطة المشتركة

على الرغم من التطبيقات العديدة لقاعدة الثمانيات الإلكترونية في المركبات ذات الرابطة المشتركة وخاصةً في مركبات الكربون ، فقد لوحظ أن هذه القاعدة لا تنطبق على كثير من المركبات التي تحتوي على روابط مشتركة .

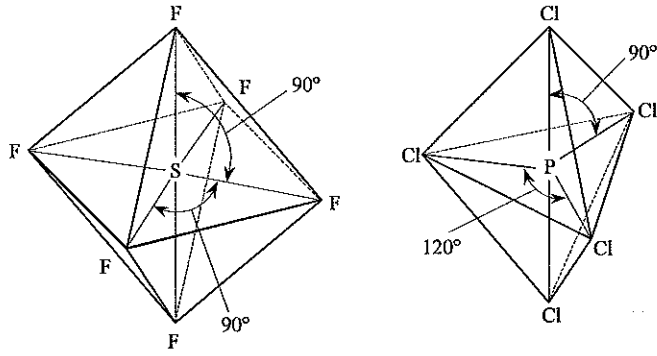
من المركبات ذات الرابطة المشتركة التي تحاط فيها الذرة بأقل من ثمانية إلكترونات نذكر كلوريد البيريليوم BeCl₂ حيث تحاط ذرة البيريليوم بأربعة إلكترونات ، وفلوريد البور BF₃ وكلوريده BCl₃ حيث تحاط كل ذرة بور في هذين المركبين بستة إلكترونات كما في الصيغ التالية :



وهناك العديد من العناصر التي تحاط بأكثر من ثمانية إلكترونات عند تشكيلها روابط مشتركة ومثال ذلك :

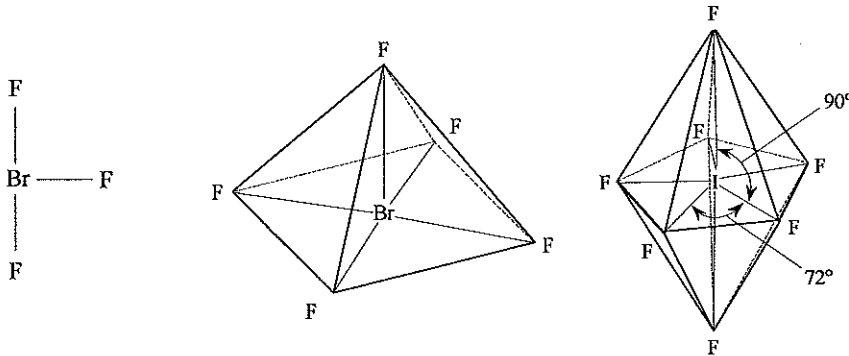


ففي PCl₅ تحاط كل ذرة فوسفور بعشرة إلكترونات (بينما تحاط كل ذرة كلور في هذا المركب بثمانية إلكترونات) وفي SF₆ تحاط كل ذرة كبريت باثني عشر إلكترونات :



سداسي فلوريد الكبريت SF_6 خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5

وفي BrF_3 و BrF_5 تحاط كل ذرة بروم بعشرة إلكترونات وبأثني عشر إلكترونًا على الترتيب ، وفي IF_7 تحاط كل ذرة يود بأربعة عشر إلكترونًا :



سباعي فلوريد اليود IF_7 خماسي فلوريد البروم BrF_5 ثلاثي فلوريد البروم BrF_3

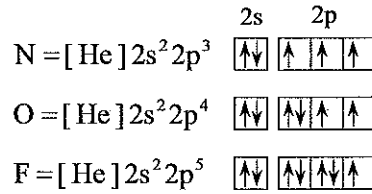
ونجد من خلال الأمثلة السابقة أنه لا يمكن لقاعدة الثمانية الإلكترونية أن تفسرها ، لابد لنا من إيجاد سبب منطقي يستطيع تفسير تشكّل جميع المركّبات ذات الروابط المشتركة .

لقد بيّنا أن الرابطة المشتركة تتشكل بين ذرتين يتطلب وجود إلكترونين متعاكسين في لفهما الذاتي يتحركان في مدارٍ جزيئي واحد بحيث تُقدّم كل ذرة منهما إلكترونًا غير متزاوج . يفهم من ذلك أنه لا يمكن للإلكترونات التكافؤية المتزاوجة في الذرة الحرة أن تساهم في تشكيل روابط مشتركة وأن التكافؤ المشترك للذرة

الحررة لا يساوي العدد الكلي للإلكترونات التكافؤية بل يساوي عدد إلكتروناتها غير المتزاوجة فقط .

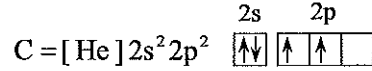
- ففي ذرة الهيدروجين ، حيث تحوي كل ذرة إلكترونًا واحدًا من المدار 1s يقتصر الأمر على رابطة مشتركة وحيدة لأنه لا يمكن لذرة الهيدروجين أن تُقدّم أكثر من إلكترون واحد ولأنه لا يمكن للطبقة الإلكترونية K أن تضم وفقًا لمبدأ باولي أكثر من إلكترونين .

- وفي ذرات الآزوت والأكسجين والفلور تمتلئ الطبقة K إلكترونين ويوجد من الإلكترونات الفردية (غير المتزاوجة) في الطبقة L ثلاثة واثنان وواحد على الترتيب كما هو واضح في التمثيل :

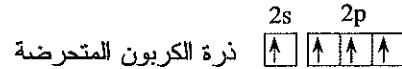


تُظهر هذه الأشكال أن بوسع ذرة الآزوت أن تُشكّل ثلاث رابطة مشتركة فتكون ثلاثية التكافؤ ، بينما تُشكّل ذرة الأكسجين رابطتين وتكون ثنائية التكافؤ ، وذرة الفلور رابطة واحدة وتكون أحادية التكافؤ .

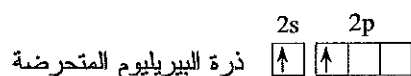
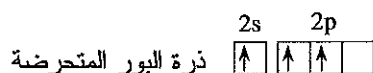
- أما ذرة الكربون $Z=6, [\text{He}] 2s^2 2p^2$ فتحتوي في السوية الطبيعية للطاقة إلكترونين فرديين ويكون ثنائي التكافؤ :



ولكن التكافؤ الغالب للكربون هو الرباعي ، ويُفسّر ذلك بأن إلكترونًا واحدًا يرتقي خلال حدوث التفاعل من المدار 2s إلى المدار 2p بعد أن تمتص الذرة بعض الطاقة أثناء التفاعل . وهكذا البنية الإلكترونية لذرة الكربون بعد تحريضها تكون :

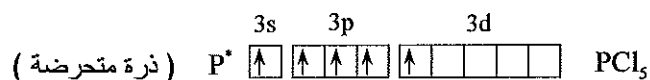
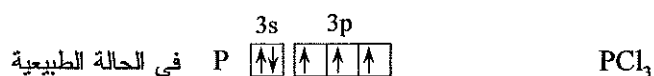


- وكذلك الأمر بالنسبة للبور $Z=5, [He] 2s^2 2p^1$ يحتوي إلكترونات فردياً واحداً ،
والبيريليوم $Z=4, [He] 2s^2$ لا يحوي أي إلكترون فردي . ولذا قد يبدو أن
التكافؤ الطبيعي للبور هو الأحادي وأن البيريليوم لا يُشكّل رابطة مشتركة نهائياً .
ولكن البور في مركباته يكون ثلاثي التكافؤ دوماً ولا يُعرّف له أي مركّب يكون
فيه أحادي التكافؤ وكذلك البيريليوم يكون ثنائي التكافؤ في مركباته ذات الرابطة
المشتركة . يُفسّر التكافؤ الثلاثي للبور والثنائي للبيريليوم بتحريض ذرتيهما كما
يلي :

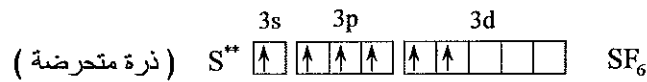
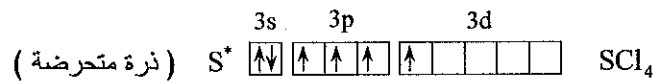
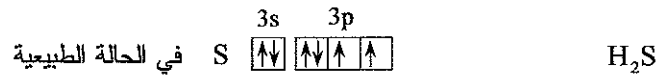


أما عناصر الدور الثالث فإن الإلكترونات التكافؤية التي تساهم في تشكيل
الروابط هي إلكترونات الطبقة الخارجية M . تضم هذه الطبقة مداراً واحداً s وثلاث
مدارات p وخمسة مدارات d ، لذلك يمكن تكون عناصر هذا الدور أكثر تعدداً في
تكافؤاتها وأن تساهم في تشكيل عدد من الروابط أكبر من أربع .

- ففي ذرة الفوسفور $Z=15, [Ne] 3s^2 3p^3$ يوجد إلكترونان متزاوجان في المدار
3s وثلاثة إلكترونات فردية في المدارات 3p . لذلك يُشكّل الفوسفور مع الكلور
مركّب ثلاثي كلوريد الفوسفور PCl_3 مشبعاً المدارات 3p بثلاثة إلكترونات
ويكون ثلاثي التكافؤ . إلا أنه لدى بذل قسط من الطاقة تتحرض ذرة الفوسفور
كما في الشكل التالي وينتقل إلكترون من المدار 3s إلى أحد المدارات 3d فتتملك
خمسة إلكترونات فردية يمكنها أن ترتبط بخمسة إلكترونات فردية أخرى مُشكّلةً
خمس روابط مشتركة كما في خماسي كلوريد الفوسفور :

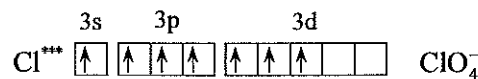
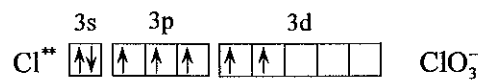


- وإذا انتقلنا في الدور الثالث من الفوسفور إلى الكبريت $Z=16, [Ne]3s^23p^4$ والكلور $Z=17, [Ne]3s^23p^5$ لوجدنا أن ذرات هذين العنصرين في سويتها الطبيعية للطاقة تمتلك من الإلكترونات الفردية إلكترونين وإلكترون واحد على الترتيب ولذا يكون الكبريت ثنائي التكافؤ والكلور أحادي التكافؤ . إلا أنه يمكن لذرة الكبريت أن تتعرض وتغدو في حالة تمتلك فيها أربعة أو ستة إلكترونات فردية كما في الشكل التالي :



وبذلك تُفسَّر التكافؤات المعروفة للكبريت (2 ، 4 ، 6) .

- أما الكلور يحتوي على سبعة عشر إلكترونًا موزعًا كما يلي $Z=17, [Ne]3s^23p^5$ فهو يمتلك إلكترونًا واحدًا أعزبًا وهو في الحالة الطبيعية ولكن إذا حُرِّضَ فيمكن أن يحتوي ثلاثة ، خمسة أو سبعة إلكترونات فردية أي (1 ، 3 ، 5 ، 7) كما هو واضح في الشكل :



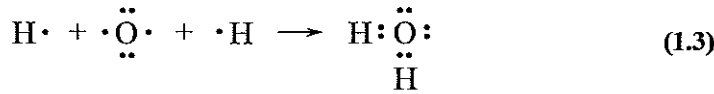
وبنفس الطريقة يمكن تفسير تشكُّل BrF_3 ، BrF_5 ، ICl_3 ، IF_7 وغيرها من المركبات التي لم تستطع قاعدة الثمانية أن تفسرها .

4.3 الرابطة المشتركة التساندية

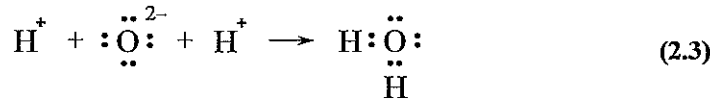
ذكرنا سابقاً أن تكافؤ عنصر ما في حالته الطبيعية أو حالته التحريضية يتوقف على عدد الإلكترونات الفردية التي تمتلكها ذراته في تلك الحالة وأنه لا بد لتشكل رابطة مشتركة من تزاوج إلكترونين يأتي كل منهما من إحدى الذرتين المرتبطتين ، إلا أن هذا المفهوم لا يمكن تعميمه على جميع المركبات ، فالأكسجين الذي تحوي ذراته على إلكترونين فرديين يمكن أن يكون ثلاثي التكافؤ ورباعي بالإضافة إلى تكافؤه الثنائي الشائع ، كما يمكن لكل من الآزوت والبور أن يكون رباعي التكافؤ علماً بأن كلا من ذراتهما تحوي على ثلاث إلكترونات فردية .

وهنا لا بد من تعديل المفهوم السابق قليلاً ليكون أكثر انسجاماً مع الواقع . فتشكّل الرابطة المشتركة بين ذرتين لا يتطلب بالضرورة أن تشارك كل منهما بالإلكترون وأنه من الممكن لإحدى الذرتين أن تقدّم الزوج الإلكتروني ويكفي عندئذٍ أن تقدّم الأخرى مداراً فارغاً .

فلجزيء الماء مثلاً تركيب ثابت سواءً تشكل من اتحاد ذرة أكسجين بذرتين من الهيدروجين أو تشكل من ارتباط شاردة أكسيد O^{2-} بشاردي هيدروجين H^+ (تفاعل الأكاسيد الشاردية مع الحموض) :

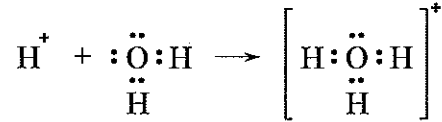


أو :

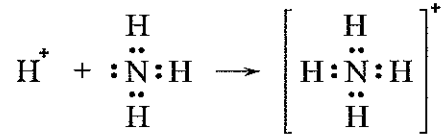


ففي المعادلة (1.3) تشكلت رابطتان مشتركتان عاديّتان وفي المعادلة (2.3) تشكلت كل رابطة في الماء نتيجة ارتباط بروتون ذي مدار ذري فارغ ، مع مدار أكسجين يحوي زوجاً إلكترونياً ، وفي هذه الحالة قدّمت شاردة الأكسيد كلا الإلكترونين المؤلفين لكل رابطة ونتيجة الارتباط (1.3) و (2.3) هي ذاتها طبعاً ، وطبيعة الرابطتين المتشكلتين في الحالتين لا تتغير وهما مشتركتان ثابتتان . كما يمكن لجزيء الماء مثلاً أن يضم

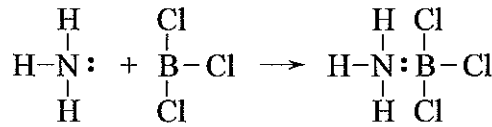
بروتوناً H^+ بحيث نحصل على شاردة الهيدروكسونيوم H_3O^+ . فذرة الأكسجين في الماء تحوي زوجين إلكترونين غير رابطين يُستعمل أحدهما في ربط البروتون الذي يُقدّم مداراً ذرياً فارغاً وتتشكل رابطة مشتركة ثالثة لا تختلف عن الرابطتين المشتركتين الآخرين في الماء وتسمى الرابطة الثالثة هذه بالرابطة المشتركة التساندية ، يكون الأكسجين في شاردة الهيدروكسونيوم هذه ثلاثي التكافؤ وذلك لتشكيله ثلاث روابط مشتركة (إحداها تساندية) :



ومن الأمثلة الأخرى على تشكّل الرابطة التساندية نذكر ارتباط بروتون مع جزيء من النشادر لتشكيل شاردة الأمونيوم NH_4^+ حيث يكون الآزوت رباعي التكافؤ :

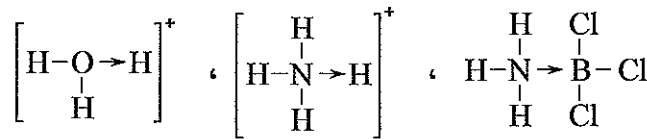


أو اتحاد غاز النشادر مع ثلاثي كلوريد البور :

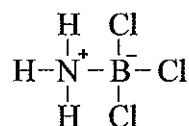


حيث يكون كل من الآزوت والبور رباعي التكافؤ .

تُميز أحياناً الرابطة التساندية بتمثيلها بسهم يتجه من الذرة المقدّمة للزوج الإلكتروني نحو الذرة الآخذة مثل :



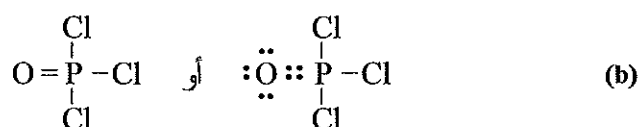
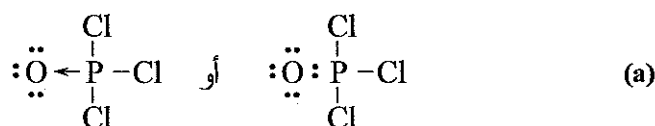
وإذا فرضنا أن الزوج الإلكتروني المقدم موزع بالتساوي بين الذرة المقدمة أو المانحة والذرة الآخذة ، يمكن اعتبار ذرة البور التي ربحت إلكترونين سالبة وذرة الآزوت التي خسرت إلكترونين موجبة . ولذا يمكن تمثيل الرابطة التساندية بإعطاء شحنة موجبة للذرة المقدمة للزوج الإلكتروني وإعطاء شحنة سالبة للذرة الآخذة ، وهكذا يُمثل اتحاد غاز النشادر مع ثلاثي كلوريد البور كما يلي :



وتسمى الشحنات الظاهرة في الشكل بالشحنات الكلية ، وتسمى الرابطة المشتركة التساندية تبعاً لهذا التمثيل بالرابطة شبه الشاردية .

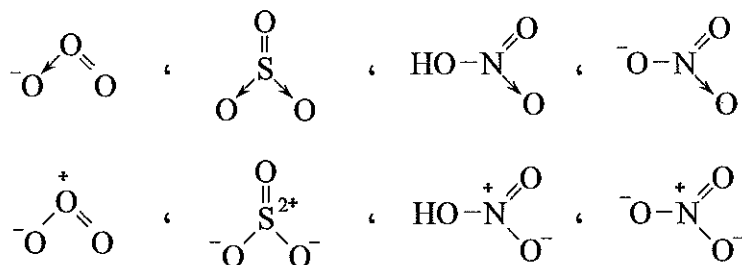
يصعب في بعض المركبات الحكم نظرياً على نوع الروابط المتشكلة . ففي أكسيد كلوريد الفوسفور مثلاً يمكننا أن نعتبر أن الرابطة ما بين الفوسفور والأكسجين هي رابطة تساندية كما في الشكل (a) .

كما يمكننا أن نعتبر كافة الروابط في هذا المركب هي روابط مشتركة كروابط خماسي كلوريد الفوسفور مما يؤدي إلى تشكل رابطة مضاعفة بين الفوسفور والأكسجين ، الشكل (b) .



وفي حالة كهذه يُلجأ عادةً إلى قياس طول الرابطة بين الفوسفور والأكسجين ثم تُقارن بأطوال روابط أخرى معروفة مضاعفة وأحادية لهذين العنصرين وعندها يمكن معرفة طريقة الارتباط بينهما . وقد تبين نتيجة لقياس طول الرابطة هذه أنها مضاعفة وليست أحادية . وبالاعتماد على قياس أطوال الروابط تبين وجود الروابط

التساندية في مركّبات وشوارد عديدة منها الأوزون وثلاثي أكسيد الكبريت وحمض الآزوت وشاردة النترات ...الخ ، وفي الشكل التالي تمثّل الرابطة مرةً بسهم وأخرى بإبراز الشحنات الشكلية :



مقارنة عامة بين خواص المركّبات الشاردية والمركّبات المشتركة

1. تتألف المركّبات الشاردية من شوارد موجبة وشوارد سالبة مرتبة بشكل منتظم في شبكة بلّورية ، أما المركّبات ذات الروابط المشتركة فتتألف في الغالب من جزيئات متميزة منفصلة عن بعضها (CH_4 ، CO_2 ، Cl_2 ...) .

2. القوة الماسكة للشبكة البلّورية الشاردية هي قوى تجاذبية كهربائية ساكنة كولونية كبيرة غير موجّهة وتؤثر في جميع الجهات بنفس المقدار ، بينما الرابطة المشتركة بين ذرتين في جزيء هي رابطة موجّهة تصل بينهما فقط وبالتالي قوى الارتباط الكبيرة توجد بين الذرات المرتبطة ببعضها في الجزيء ويكون الترابط في المركّبات الشاردية أقوى بكثير منها في المركّبات ذات الروابط المشتركة ، لذلك نجد أن المركّبات الشاردية تكون صلبة في درجات الحرارة العادية بينما تكون المركّب المشتركة سائلة أو غازية وقد توجد بالحالة الصلبة مثل الزيوت النباتية المهدرجة .

3. درجات انصهار غليان المركّبات الشاردية مرتفعة وذلك لأن انصهارها يتطلب مقداراً كبيراً من الطاقة لتحطيم الشبكة البلّورية . أما في المركّبات ذات الروابط المشتركة فإن الطاقة الحرارية اللازمة لصهر أو غليان المركّب تكون صغيرة

ولا تتعدى المقدار اللازم البلورية للتغلب على قوى فاندرفالس ولذا تكون درجات انصهارها وغلوانها منخفضة .

4. تتصف المركبات الشاردية المصهورة المنحلة في المذيبات القطبية بنقل التيار الكهربائي بشكل جيد ، أما في الحالة الصلبة عند درجة الحرارة العادية فتعتبر المركبات الشاردية عوازلًا وذلك لأن الشوارد تحتل أماكن ثابتة ومحددة لها في الشبكة البلورية وبالتالي لا تنقل التيار الكهربائي ، في حين تكون المركبات ذات الروابط المشتركة عازلة للكهرباء فهي لا تحمل شحنات كهربائية ولا تنقل التيار الكهربائي سواء كانت صلبة أم سائلة أم غازية .

5. تتحلل المركبات الشاردية في المذيبات القطبية كالماء . أما المركبات ذات الروابط المشتركة فلا تذوب في الحالة الطبيعية في مثل تلك المذيبات ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية مثل البنزن C_6H_6 ورباعي كلور الكربون CCl_4 .

6. تفاعلات المركبات الشاردية تكون سريعة وتامة وذلك لأن حدوث التفاعل لا يتطلب أكثر من اصطدام الشوارد المتفاعلة ، أما تفاعلات المركبات ذات الروابط المشتركة فبطيئة وذلك لأن حدوثها يتطلب عادةً تحطيم بعض الروابط واستبدالها بأخرى .

7. تكون البلورات الشاردية قاسية وسهلة الكسر . تعود قساوتها طبعاً إلى وجود القوى الكولونية التجاذبية الكبيرة بين الشوارد ، وأما سهولة كسرها فتفسر أيضاً على ضوء هذه القوى . أما المركبات ذات الروابط المشتركة فهي بوجه عام أقل قساوة وأصعب كسراً (الماس مادة قاسية ولكن تنكسر بصعوبة) .

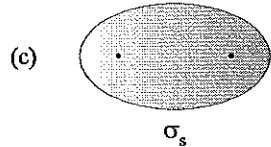
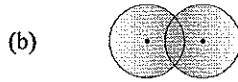
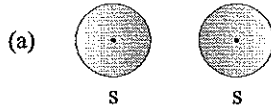
(محاضرة 8 + 7)

المدارات الجزيئية والبنية الهندسية للجزيء

1.4 تشكُّل المدارات الجزيئية - الرابطة σ و π

لقد درسنا سابقاً سبب نشوء الرابطة المشتركة بين ذرتين وذكرنا أن الرابطة تتشكل نتيجة اندماج مداريهما الذريين في مدار واحد يربط بين نواتيهما ويدعى بالمدار الجزيئي أو المدار الجزيئي الرابط . يتسع هذا المدار إلكترونين يخضعان في حركتهما عليه إلى مبدأ الاستبعاد ولباولي بحيث يكون اللف الذاتي لأحدهما معاكساً لللف الذاتي للآخر .

يختلف شكل المدار الجزيئي تبعاً لشكل المدارين المؤلفين له ، ولكن جميع المدارات الجزيئية التي سنصادفها تنسب إلى أحد نوعين وهما σ و π .
فإذا اتحد مدار ذري s مع مدار ذري آخر s نشأ نتيجةً لذلك مدار جزيئي رابط تكون فيه الكثافة الإلكترونية بين النواتين أكبر منها خارجهما كما في الشكل (1.4) .



الشكل (1.4) : تشكُّل المدار الجزيئي σ_s

(a) المداران الذريان s قبل الارتباط

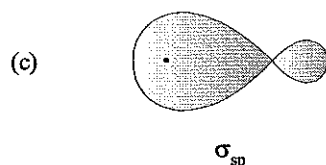
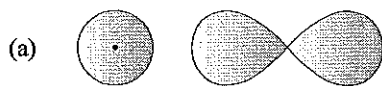
(b) بدء التغطية الإلكترونية (بدء التداخل)

(c) المدار الجزيئي الناشئ σ_s

يدعى هذا النمط من المدارات الجزيئية بالمدار الجزيئي σ ويشار إليه بالرمز σ_s وذلك بسبب تشكُّله من اندماج مدارين ذريين s . في النوع σ من المدارات الجزيئية تتوزع الكثافة الإلكترونية بشكل متناظر حول المحور المار في النواتين

ولا تتعدم في أي مستوى يحويهما فيقال أن المدار الجزيئي σ لا يملك أي مستوى عقدي (مستوى تتعدم فيه الكثافة الإلكترونية) مار في النواتين معاً .

وعند اتحاد مدار ذري s مع مدار ذري p بصورة رأسية يتشكل مدار جزيئي من نوع σ_{sp} كما في الشكل (2.4) .



الشكل (2.4) : تشكُّل المدار الجزيئي σ_{sp}

(a) المداران الذريان s و p قبل الارتباط

(b) بدء التغطية الإلكترونية

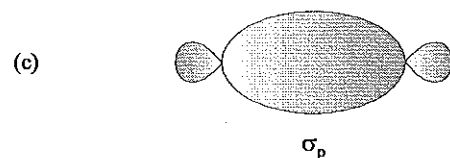
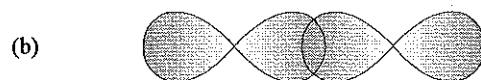
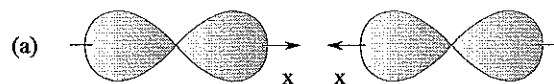
(c) المدار الجزيئي الناشئ σ_{sp}

وفي حالة اتحاد المدارات الذرية p نميِّز نوعين من الارتباط :

1. فإذا اقترب المداران الذريان من بعضهما بحيث تحدث تغطية إلكترونية متبادلة

بصورة رأسية مباشرة يكون الارتباط من نوع σ كما في الشكل (3.4) ويشار

إلى المدار الجزيئي الناشئ بالرمز σ_p .

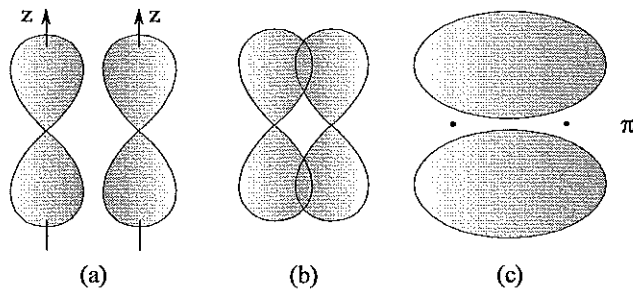


الشكل (3.4) : تشكُّل المدار الجزيئي σ_p

(a) المداران الذريان p قبل الارتباط (b) بدء التغطية الإلكترونية (c) المدار الجزيئي الناشئ σ_p

يُلاحظ من شكل المدار الجزيئي σ_{sp} أو σ_p الكثافة الإلكترونية قد تركزت وازدادت ما بين النواتين ، كما أن عدم وجود مستوى عقدي للكثافة الإلكترونية يمر بالنواتين يُبرّر انتساب المدارين الجزيئيين السابقين إلى المدارات الجزيئية σ . هذا وتُعتبر الرابطة σ بين ذرتين من أقوى الروابط المشتركة .

2. وإذا حدثت التغطية الإلكترونية المتبادلة بين المدارين p بصورة جانبية كما الارتباط من النوع π ويدعى مثال هذا المدار بالمدار الجزيئي π_p كما في الشكل (4.4) .



الشكل (4.4) : تشكُّل المدار الجزيئي π_p

(a) المداران الذريان p قبل الارتباط (b) بدء التغطية الإلكترونية (c) المدار الجزيئي الناشئ π_p

يظهر من شكل المدار الجزيئي π_p الناشئ أن هناك ازدياداً في الكثافة الإلكترونية ما بين النواتين ولكنه يختلف عن المدارات الجزيئية σ في أنه يمتلك مستوى عقدي للكثافة الإلكترونية مر في النواتين معاً .

إن الرابطة الناشئة عن تشكُّل المدار الجزيئي σ أقوى من الرابطة الناشئة عن تشكُّل المدار الجزيئي π وذلك لأن التغطية الإلكترونية بين المدارين في الحالة الأولى σ أكثر فعالية من الحالة الثانية π .

1.1.4 بنية الجزيء وعلاقتها بالمدارات الذرية

يتألف الجزيء من ارتباط ذرتين أو أكثر في نظام هندسي معيّن بحيث يؤلّف الجزيء وحدة مستقلة معتدلة كهربائياً . فغاز الهيدروجين مثلاً يتألف من جزيئات مستقلة يحوي كل منها ذرتين من الهيدروجين ، ويتألف كل جزيء من غاز كلوريد

الهيدروجين HCl من ذرتي الكلور والهيدروجين ، وجزء بخار الماء من ذرتين من الهيدروجين وذرة أكسجين ... الخ .

هذا من جهة ، ومن جهة أخرى فإن المركبات الشاردية مثل NaCl لا تتألف من جزيئات مستقلة وإنما تتشكل من تجاور شوارد مختلفة الشحنة توجد في جميع الاتجاهات . سندرس في بحثنا الجزيئات التي تؤلف وحدة مستقلة مثل H_2 ، Cl_2 ، HCl ، H_2O ، NH_3 ، CH_4 ، C_2H_4 ، C_2H_2 ... الخ .

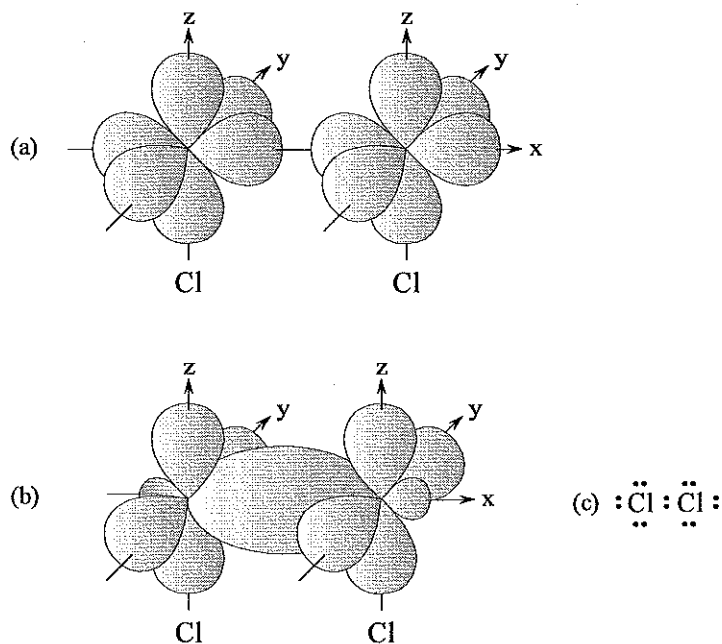
لما كانت الجزيئات مؤلفة من ذرات مرتبطة في نظام معين ، فمن المنطقي أن يكون شكل الجزيء مرتبطاً إلى حد كبير بالمدارات الذرية التي استخدمت في الارتباط بين الذرات المؤلفة له .

فالجزيئات ثنائية الذرة مثل H_2 ، Cl_2 ، HCl تكون خطية في شكلها طبعاً . وهل يمكن لذرتين مرتبطتين أن تكونا على غير استقامة واحدة .

ففي جزيء الهيدروجين يتحد كل من المدارين الذريين $1s$ بالآخر لتشكل مدار جزيئي σ_{1s} حيث تشارك كل ذرة بالإلكترونات الوحيدة في إملاته بالإلكترونين كما في الشكل (5.4) . وفي جزيء الكلور Cl_2 الشكل (5.4) يندمج أحد المدارات p الذي يحوي إلكترونات غير متزاوج من الذرة الأولى مع مثيله من الذرة الثانية ، شكل (a-5.4) وينشأ نتيجة لهذا الاندماج مدار جزيئي من نوع σ_p . فذرة الكلور لها الترتيب الإلكتروني $[Ne]3s^23p_x^13p_y^23p_z^2$ أو $[Ne]3s^23p^5$ فإذا اتحد المدار $3p_x$ الحاوي على إلكترون واحد من الذرة الأولى مع مثيله $3p_x$ من الذرة الثانية نشأ المدار الجزيئي الرابط σ_p الذي يحوي إلكترونات الرابطة المشتركة كما يتضح من الشكل (b-5.4) .

في الشكل (a,b-5.4) مثلت المدارات $3p$ فقط من الطبقة الإلكترونية التكافؤية في كل ذرة دون الاهتمام بالمدار $3s$ المملوء بالإلكترونين ودون الاهتمام بالنواة وبالميل الإلكتروني الداخلي $[Ne]3s^23p^6$ وذلك بغية الإيضاح .

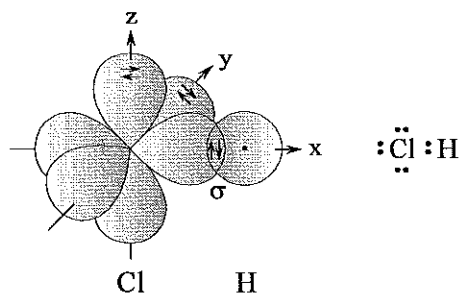
وفي جزيء غاز كلوريد الهيدروجين HCl نصادف رابطة مشتركة واحدة من نوع σ ناشئة عن ارتباط المدار $3p_x$ من ذرة الكلور مع المدار $1s$ من ذرة الهيدروجين حيث يشارك فيها كلٌّ منهما بالإلكترونات غير المتزاوج في إملء المدار الجزيئي σ_{sp} الناشئ كما في الشكل (6.4) .



الشكل (5.4) : تشكُّل الجزيء Cl_2

(a) ذرتان من الكلور قبل الارتباط (تشير الأسهم إلى الإلكترونات)

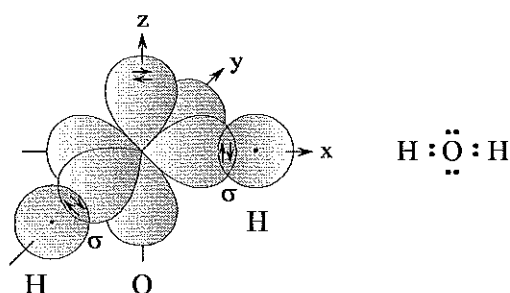
(b) جزيء الكلور Cl_2 وتمثيل الرابطة المشتركة σ_p (c) تمثيل الارتباط في Cl_2 بطريقة لويس



الشكل (6.4) : تشكُّل جزيء كلوريد الهيدروجين

يُلاحظ في Cl_2 و HCl أن ذرة الكلور لا تستخدم في تشكيل الرابطة سوى الإلكترون الفردي في أحد مدارات p وأما الأمواج الإلكترونية الثلاثة الأخرى التكافؤية $3s^2 3p_y^2 3p_z^2$ فلا تساهم في تشكيل رابطة وتسمى الأزواج غير الرابطة .

لنعتبر الآن تشكُّل جزيئات ثلاثية الذرات أو أكثر ، ولنحاول في كل مرة التعرف على مدى المطابقة بين الشكل الهندسي الناتج للجزيء وبين الشكل الواقعي له . لنأخذ مثال جزيء الماء ، ففي H_2O ترتبط ذرة الأكسجين $Z=8, [\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$ مستخدمة مداريها p_x و p_y المتعامدين ، والذي يحوي كلٌّ من منهما إلكترونًا واحدًا ، بذرتين من الهيدروجين كما في الشكل (7.4) حيث لا يظهر إلكترونات الطبقة الداخلية $1s^2$ والإلكترونات التكافؤية $2s^2$.

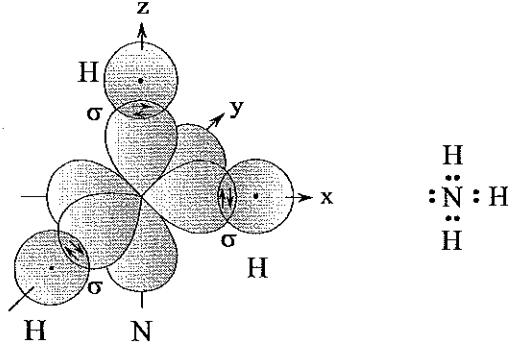


الشكل (7.4) : تشكُّل جزيء الماء

يُلاحظ أولاً في جزيء الماء وجود إلكترونين غير رابطتين في ذرة الأكسجين تابعين للمدارين الذريين $2s$ و $2p_z$ ، كما يُلاحظ أن ذرتي الهيدروجين ترتبطان بذرة الأكسجين برابطتين من نوع σ_{sp} متعامدتين . وبذلك يكون جزيء الماء غير خطي وينبغي تبعاً من الشكل (7.4) أن تكون الزاوية بين الرابطتين مساويةً إلى 90° . ولكن القيمة التجريبية لهذه الزاوية 104.5° وسنناقش هذا الاختلاف فيما بعد من هذا الفصل . هذا وأن بنية جزيئات المركبات الهيدروجينية للعناصر الأخرى من مجموعة الأكسجين في الجدول الدوري مشابهة لبنية جزيء الماء من حيث الشكل وتختلف فيما بينها بقيمة الزاوية بين الرابطتين كما يتضح مما يلي :

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
104.5°	92.2°	91.0°	89.5°

حيث يُلاحظ أن الزاوية بين الرابطتين تقترب من 90° بازدياد حجم الذرة المركزية . وبطريقةٍ مشابهة يمكن تشكيل جزيء النشادر NH_3 . فذرة الآزوت ذات الترتيب الإلكتروني $[\text{He}]2s^22p^3$ تملك ثلاث إلكترونات فردية في المدارات $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$. فلدى اقتراب ثلاث ذرات من الهيدروجين بصورةٍ رأسية من المدارات $2p$ الثلاثة تتشكل ثلاث روابط σ متعامدة كما في الشكل (8.4) .



الشكل (8.4) : تشكُّل جزيء النشادر

يُلاحظ في جزيء النشادر وجود زوج إلكتروني واحد غير رابط في ذرة الآزوت يحتل المدار $2s$. وتبعاً للشكل السابق فإن القيمة المتوقعة للزاوية الكائنة بين رابطتين $\text{N}-\text{H}$ هي 90° . وهنا أيضاً لا يتفق التمثيل السابق تماماً مع الواقع التجريبي ، فقد تبين تجريبياً أن لجزيء النشادر شكلاً هرمياً تحتل ذرة الآزوت ذروته وذرات الهيدروجين الثلاث رؤوس قاعدته وأن الزاوية الكائنة بين كل رابطتين $\text{N}-\text{H}$ تبلغ 107.3° بدلاً من القيمة 90° . وبصافٍ الشكل الهرمي هذا في المركبات الهيدروجينية للعناصر الأخرى من مجموعة الآزوت في الجدول الدوري حيث تُسجَّل فيما يلي مع زواياها للمقارنة :

NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
107.3°	93.3°	91.8°	91.3°

وهنا أيضاً يُلاحظ أنه يزداد اقتراب الزاوية من القيمة 90° بازدياد حجم الذرة المركزية . أما تفسير ما نصادفه من فروق فسيكون من مهمة الفقرات التالية حيث يتبين لنا آنذاك مدى مبالغتنا في تبسيط الأمور في هذه الفقرة وذلك باعتمادنا على

المدارات الذرية كما هي دون تغيير في التنبؤ عن شكل الجزيء ، كما وسنرى في نهاية المطاف أن مفهوم تهجين المدارات الذرية كفيلاً بتقديم تفسير مقبول للفروق السابقة في الزاوية وهو يؤدي إلى أنماط للجزيئات وتتفق بصورة أفضل مع الواقع .

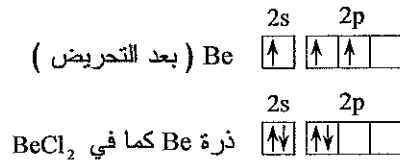
2.1.4 نظرية سيدويك - بوول في البنية الجزيئية

أشار العالمان سيدويك وبوول في عام 1940 إلى أن شكل الجزيء متعلق بعدد الأزواج الإلكترونية الموجودة في الطبقة الإلكترونية الخارجية حول الذرة المركزية . فالأزواج الإلكترونية تتناثر مع بعضها وهي لذلك تتجه في الفراغ حول الذرة المركزية بحيث تكون أبعد ما يمكن عن بعضها ويكون التناثر في نهايته الصغرى ، وذلك سواء كان الزوج الإلكتروني رابطاً (يحتل مداراً جزيئياً) أو غير رابط (يحتل مداراً ذرياً) .

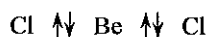
فإذا أمكننا التنبؤ بتوزيع الأزواج الإلكترونية التكافؤية حول الذرة المركزية تبعاً لهذه النظرية غدا من اليسير التنبؤ بشكل الجزيء والزاويا بين روابطه .

دعنا نأخذ كمثال جزيئاً بسيطاً مثل كلوريد البيريليوم BeCl_2 الذي تدل التجربة على أنه ذو بنية خطية ترتبط فيه ذرة البيريليوم بذرتين من الكلور برابطتين مشتركيتين σ على استقامة واحدة $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$.

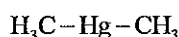
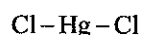
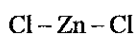
يمكن لذرة البيريليوم $Z=4, 1s^2 2s^2$ أن تمتلك إلكترونين فرديين بعد تحريضها وتشكّل BeCl_2 حيث ترتبط ذرة البيريليوم مع ذرتي كلور برابطتين مشتركيتين σ قوام كل منهما إلكترونين أحدهما مقدّم من البيريليوم والآخر من الكلور وتحوي في الطبقة الخارجية حولها زوجين إلكترونين :



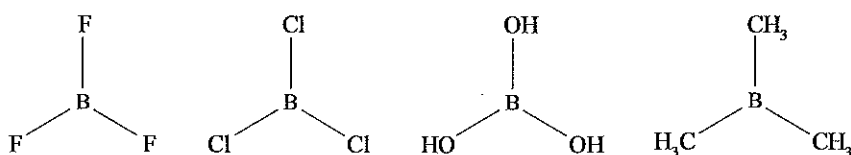
ولكي يكون التناظر بين الزوجين الإلكترونيين أصغر ما يمكن لابد من أن يكونا على استقامة واحدة ويمثل الجزيء بالشكل :



ومن المتوقع أن نجد الشكل الخطي هذا في أي جزيء آخر تمتلك فيه الذرة المركزية حولها زوجين إلكترونين تكافؤيين ، وقد ثبت ذلك تجريبياً كما في الأمثلة التالية :



وفي دراستنا لنظرية سيدويك - بوول دعنا نأخذ الجزيئات التي تحوي ثلاثة أزواج إلكترونية تكافؤية حول الذرة المركزية مثل :

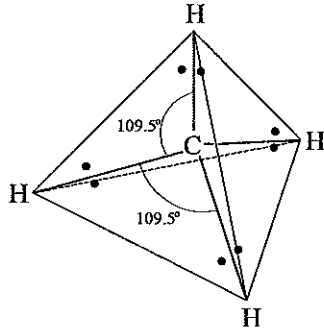


ففي البور ، بعد تحريضها ، يوجد ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة تستطيع أن تتشارك مع ثلاثة إلكترونات أخرى تُقدِّمها ثلاث ذرات من الكلور ، الفلور ... الخ . وتتشكل ثلاث مدارات جزيئية σ يحتلها ثلاثة أزواج إلكترونية .

لقد بينت التجربة أن جميع الجزيئات السابقة متناظرة وأن الزاوية بين رابطتين حول البور تبلغ 120° . أي أن ذرة البور والذرات الثلاث المرتبطة بها واقعة جميعها في نفس المستوى بحيث تُولَّف مثلثاً متساوي الأضلاع تكون ذرة البور في مركزه وتتوزع الذرات الثلاث الأخرى المرتبطة بالبور على رؤوسه الثلاث وتبعاً لنظرية سيدويك - بوول لابد وأن تتوجه المدارات الجزيئية الثلاثة σ حسب الأشكال السابقة بحيث تكون أبعد ما يمكن عن بعضها البعض ويكون التناظر بين أزواجها الإلكترونيين أصغرياً .

وطبقاً للأسس السابقة يسهل فهم بنية جزيء الميثان CH_4 ، حيث يوجد أربعة أزواج إلكترونية تكافؤية رابطة حول ذرة الكربون المركزية . فالتناظر بين

الأزواج الإلكترونية سيكون أصغرياً إذا توجهت المدارات الجزيئية الرابطة (أي الروابط) في الفراغ نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم تقع نواة الكربون في مركزه ، كما في الشكل (9.4) .



الشكل (9.4)

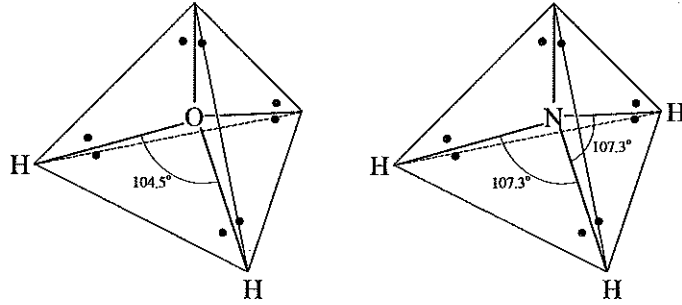
البنية الهندسية والإلكترونية لجزيء الميثان

هذا وتُصادف بنية رباعي الوجوه المنتظم في أي جزيء (أو شاردة) يحوي أربعة أزواج إلكترونية فقط حول الذرة المركزية ويُشترط لانتظام رباعي الوجوه أن تكون الأزواج الإلكترونية الأربعة رابطة كما في CH_4 ، CCl_4 ، SiF_4 ، NH_4^+ ، وفي حال وجود بعض الأزواج الإلكترونية غير الرابطة في الذرة المركزية يتغير الشكل الهندسي قليلاً .

ففي جزيء النشادر NH_3 يوجد أربعة أزواج إلكترونية حول ذرة الآزوت يُستخدم ثلاثة منها في تشكيل ثلاث روابط مع ذرات الهيدروجين وأما الزوج الرابع فهو غير رابط . وتبعاً لنظرية سيدويك - بوول لا يزال من الممكن أن نفترض أن ذرة الآزوت ستوجه الأزواج الإلكترونية الثلاثة الرابطة نحو ثلاثة رؤوس من رباعي الوجوه ، والزوج الإلكتروني غير الرابط نحو الرأس الرابع منه كما هو واضح في الشكل (a-10.4) ، ولكن ليس من المتوقع أن يكون رباعي الوجوه المنشكل منتظماً وذلك لأن الأزواج الإلكترونية الأربعة غير متكافئة ومن ثم فلا بد أن تختلف الزاوية $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ من زاوية رباعي الوجوه المنتظم وهي تساوي 107.3° بينما تكون زاوية رباعي الوجوه المنتظم 109.28° .

وهكذا تتجج نظرية سيدويك - بوول في إظهار الشكل الهرمي لجزيء النشادر وفي قيمة الزاوية بين روابطه ، الأمر الذي تعزّر على نظرية المدارات الذرية تحقيقه .

وبطريقة مشابهة يمكن لذرة الأكسجين في جزيء الماء H_2O أن توجه الأزواج الإلكترونية الأربعة المحيطة بها نحو رؤوس رباعي الوجوه بغية جعل التنافر بينهما أصغرياً . ولما كانت الأزواج الأربعة غير متكافئة فإن الزاوية $H-O-H$ (وهي 104.5°) لا تتفق وقيمة زاوية رباعي الوجوه المنتظم وهي أصغر بقليل كما في الشكل (b-10.4) .

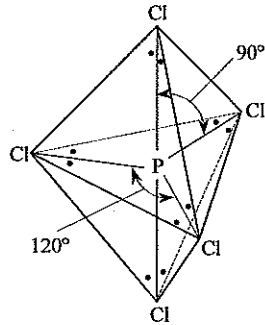


جزيء الماء H_2O (b)

جزيء النشادر NH_3 (a)

الشكل (10.4) : البنية الهندسية والإلكترونية لجزيء الميثان

أما الجزيئات التي تحوي خمسة أزواج إلكترونات تكافؤية رابطة حول الذرة المركزية فيكون شكلها الهندسي هرم مثلثي مضاعف منتظم وذلك كما في PCl_5 شكل (11.4) .



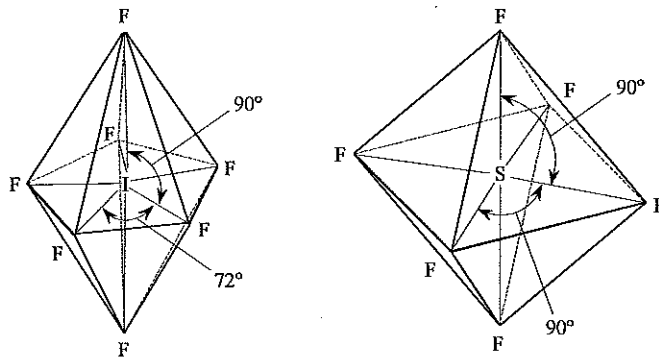
الشكل (11.4)

بنية جزيء
خماسي كلوريد الفوسفور

ففي هذا الشكل تقع ثلاث ذرات من الكلور وذرة الفوسفور في مستوى واحد وهو القاعدة المشتركة للهرمين وتسمى بالذرات الاستوائية وتقع ذرتا الكلور الأخريان فوق وتحت القاعدة المشتركة على محور الهرم المضاعف العمودي على القاعدة المشتركة وتُعرفان بالذرتين الرأسيتين .

تتصف جميع الجزيئات التي تكون فيها الذرة المركزية محاطة بخمسة أزواج إلكترونية تكافؤية فقط بأن بنيتها عائدة إلى الهرم المثلثي المضاعف مثل SF_4 ، ClF_3 . ففي SF_4 ، ClF_3 يوجد خمسة أزواج إلكترونية حول الذرة المركزية وبنية الجزيء تعود طبعاً إلى شكل الهرم المثلثي المضاعف إلا أنه مشوه قليلاً وذلك لوجود زوج غير رابط في SF_4 وزوجين غير رابطين في ClF_3 .

هناك عدد من المركبات تُشكل الذرة المركزية في كل منها ست روابط مع ست ذرات أخرى وتكون في هذه الحالة محاطة بستة أزواج إلكترونية تكافؤية رابطة . فسداسي فلوريد الكبريت SF_6 الذي يؤخذ كمثال لهذه المركبات له شكل ثماني الوجوه منتظم كما في الشكل (a-12.4) .



(b) سباعي فلوريد اليود IF_7

(a) سداسي فلوريد الكبريت SF_6

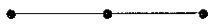
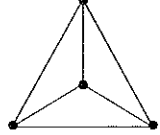
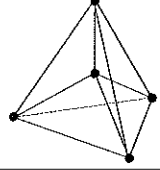
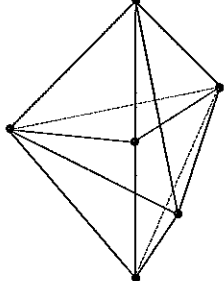
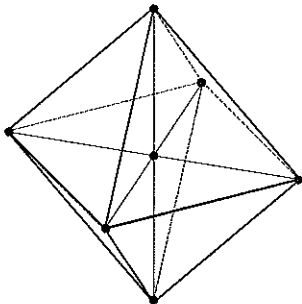
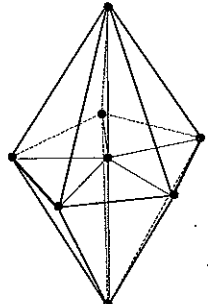
الشكل (12.4)

في هذا الشكل تكون الروابط الست متكافئة وجميع الزوايا $F-S-F$ متساوية حيث تساوي كل منها 90° . ولما كان كل من IF_5 و BrF_5 و ICl_4^- يحوي ستة أزواج إلكترونية فهي تعود في شكلها إلى ثماني الوجوه . ومن الطبيعي ألا يكون الأخير منتظماً وذلك لوجود زوج إلكتروني غير رابط في كل من IF_5 و BrF_5 وزوجين غير رابطين في ICl_4^- .

وأخيراً إذا أُحيطت الذرة المركزية في جزيء ما بسبعة أزواج إلكترونية تكافؤية رابطة كان للجزيء شكل هرم مخمسي مضاعف كما في IF_7 المبين في الشكل (b-12.4) . يمكن إجمال الأشكال المختلفة في الجدول (1.4) حيث يتغير

شكل الجزيء والزوايا بين روابطه تبعاً لعدد الأزواج الإلكترونية التكافؤية n حول
الذرة المركزية في الجزيء .

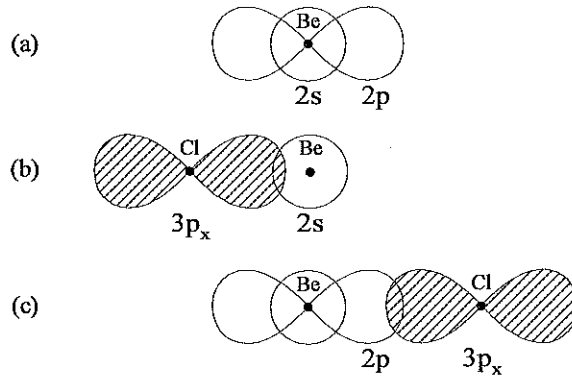
الجدول (1.4) : شكل الجزيء وعلاقته بالأزواج الإلكترونية التكافؤية n

عدد الأزواج الإلكترونية التكافؤية n	شكل الجزيء	الزاوية بين الرابطتين
2	خطي linear	 180°
3	مثلث مستوي plane triangle	 120°
4	رباعي وجوه tetrahedron	 109°28'
5	هرم مثلثي مضاعف trigonal bipyramid	 120° , 90°
6	ثمانى وجوه octahedron	 90°
7	هرم مخمسي مضاعف pentagonal bipyramid	 72° , 90°

2.4 المدارات الهجينة

في دراستنا السابقة لشكل الجزيء والزوايا بين روابطه كنا نتجنب عن البحث في أطوال الروابط ومتانتها . ففي كلوريد البيريليوم BeCl_2 مثلاً أو ثلاثي فلوريد البور BF_3 أو الميثان CH_4 أو سداسي فلوريد الكبريت SF_6 تكون جميع الروابط في الجزيء متماثلة ، متصفة بأن لها نفس الطول ونفس المتانة فكيف يمكن تفسير ذلك ؟

لنعتبر ثانيةً تشكُّل كلوريد البيريليوم BeCl_2 . فذرة البيريليوم $Z=4, 1s^2 2s^2$ هي الذرة المركزية في هذا الجزيء وهي تمتلك بعد تحريضها إلكترونين فرديين أحدهما في $2s^1$ والثاني في أحد مدارات $2p^1$ وتستطيع تشكيل رابطتين مشتركتين ، وأما ذرة الكلور $Z=17, [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ فتملك في سويتها الطبيعية للطاقة إلكترونات فردياً واحداً في إحدى مدارات $3p$ ، وليكن $3p_x^1$ ، تستطيع المشاركة بواسطته وتشكيل رابطة مشتركة . عند تشكُّل BeCl_2 ترتبط ذرتان من الكلور بذرة بيريليوم وذلك بارتباط المدار $3p_x$ من ذرة الكلور الأولى مع المدار $2s$ من ذرة البيريليوم وارتباط المدار $3p_x$ من ذرة الكلور الثانية مع المدار $2p$ (الذي يحوي الإلكترون الفردي) في ذرة البيريليوم كما في الشكل (13.4) وتحاط ذرة البيريليوم بزوجين تكافؤيين كما يتضح من التمثيل التالي ، حيث يرمز ∇ إلى الإلكترون المَقْتَم من ذرة الكلور :

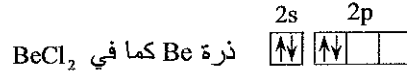


الشكل (13.4) : تمثيل تشكُّل BeCl_2 باستعمال مداري البيريليوم $2s$ و $2p$

(a) مدارا البيريليوم الذريان $2s$ و $2p$ من ذرة Be

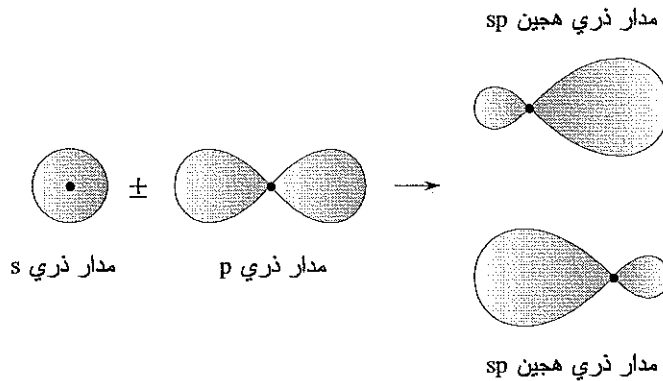
(b) ارتباط ذرة الكلور الأولى بالمدار $2s$ من ذرة Be

(c) ارتباط ذرة الكلور الثانية بالمدار $2p$ من ذرة Be



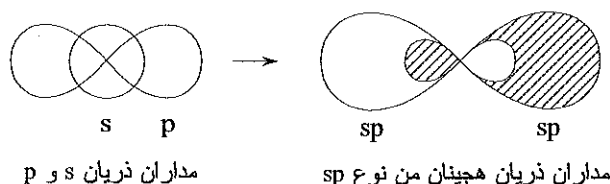
تدل القياسات التجريبية كما ذكرنا اعتماداً على أن الجزيء BeCl_2 ذو بنية خطية وأن الرابطين $\text{Be}-\text{Cl}$ فيه متماثلتان طولاً ومتانةً .

فحسب نظرية سيدويك لابد وأن يكون الجزيء خطياً $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ كما تدل القياسات التجريبية . ولكن كيف يمكن للرابطين أن تكونا متماثلتين طولاً ومتانةً وقد تشكلتا من مدارين ذريين مختلفين $2s$ و $2p$. وهنا نحس بالتقارب بين ما توصلت إليه دراستنا النظرية وبين الواقع التجريبي الذي يؤكد تماثل الرابطين . ولإزالة الصعوبة كان لابد من إجراء تحويل أو تعديل المفاهيم النظرية بحيث تُفسر تماثل الروابط . ولقد تمّ التعديل فعلاً باستخدام مفهوم المدارات الهجينة . يُقصد بتهجين المدارات الذرية عملية اندماج هذه المدارات مع بعضها البعض وتشكيل عددٍ من المدارات المتماثلة يساوي عدد المدارات الذرية المندمجة . تحدث عملية التهجين بين المدارات الذرية العائدة لذات الذرة . فإذا اندمج مدار s مع مدار p من ذات الذرة تشكل مداران جديداً متماثلان يختلفان كلياً عن المدارين الذريين المندمجين كما يبدو من الشكل (14.4) ويدعى كل منهما بالمدار الهجين sp ويتجهان بشكل متعاكس .



الشكل (14.4)

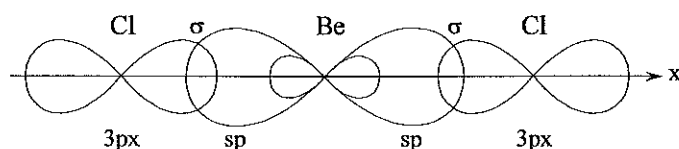
يُلاحظ في كل مدار هجين أن الكثافة الإلكترونية في أحد قسميه أعظم بكثير من القسم الآخر . أزيح المداران الذريان الهجينان في الشكل السابق عن بعضهما بغية الإيضاح وهما تابعان لذات الذرة كما في الشكل (15.4) .



الشكل (15.4)

وعملية التهجين في الواقع هي عملية رياضية في أصلها ولكن الأخذ بمفهوم المدارات الهجينة مقبول بل وضروري أيضاً وذلك لأن تمييز المدارات الذرية المنفصلة s ، p ، d ، f ... أمر ممكن فقط في ذرة معزولة . وبمجرد اقتراب ذرات أخرى نحو الذرة المركزية مثلاً تندمج سويات الطاقة في هذه الذرة (أي مداراتها) لتشكيل مجموعة جديدة من المدارات الذرية الهجينة .

لنعد الآن إلى جزيء كلوريد البيريليوم ، فإذا حدث التهجين بين مداري ذرة البيريليوم 2s و 2p نشأ مداران ذريان هجينان sp يحوي كل منهما إلكترونات واحداً غير متزاوج وعند تشكّل BeCl_2 ترتبط كل من ذرتي الكلور ، مُستعملة مدارها الذري $3p_x$ ، مع أحد المدارين الهجينين sp بحيث يتوجه المداران الهجينان بصورة رأسية نحو المدارين نصف الممتلئين $3p_x$ كما في الشكل (16.4) وينشأ عنهما مداران جزيئيان σ متماثلان وعلى استقامة واحدة مما يتفق والبنية الخطية للجزيء وتُمَاثِل الرابطين طولاً ومتانةً .

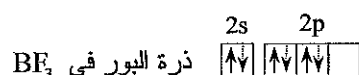
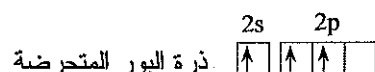
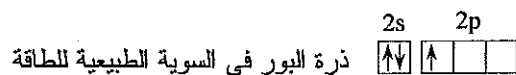


الشكل (16.4) : تمثيل تشكّل جزيء BeCl_2

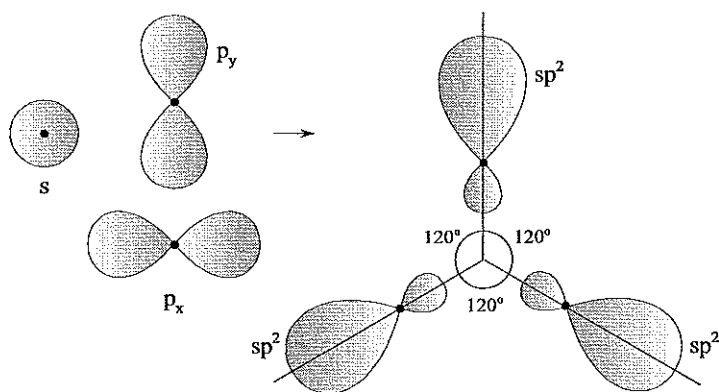
لندرس الآن حادثة التهجين في الذرات التي تحوي أكثر من إلكترونين تكافؤيين . ولنبدأ بثلاثي فلوريد البور مثلاً BF_3 الذي تدل التجربة على أنه ذو بنية مستوية مثلثية بحيث تكون الزاوية بين كل رابطتين 120° والروابط الثلاثة متماثلة طولاً ومتانةً . تقع ذرة البور في مركز مثلث متساوي الأضلاع وذرات الفلور الثلاث على رؤوسه .

فكرة البور هي الذرة المركزية في الجزيء BF_3 ولها التركيب الإلكتروني $[\text{He}]2s^2 2p^1$ الذي يحوي إلكترونات فردية واحداً . بتحريض ذرة البور يمكننا أن نملك ثلاثة إلكترونات فردية أحدها في المدار $2s$ والاثنان الآخران في مدارين مستقلين من مدارات $2p$ وتُشكّل ثلاث روابط مشتركة مع ذرات أخرى كالفلور .

حيث يرمز \uparrow إلى الإلكترون المُقدّم من ذرة الفلور .

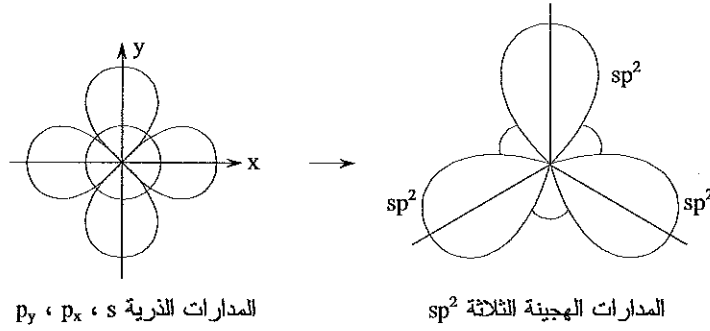


يُلاحظ من التمثيل الأخير أن إحدى الروابط وهي الناشئة عن المدار $2s$ سوف تختلف عن الرابطتين الأخريين الناشئتين عن المدارين $2p$ وذلك بخلاف ما تشير إليه التجربة من أن الروابط الثلاث متكافئة . وفي مثل هذه الحالة نلجأ إلى مفهوم المدارات الهجينة . فإذا اندمج مدار s مع مدارين p من ذات الذرة نشأت ثلاثة مدارات جديدة هجينة من نوع sp^2 تقع في مستوى واحد . تكون المدارات الهجينة الناشئة متكافئة ولكل منها ذات الشكل إلا أنها تتوجه نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع تقع في مركزه نواة البور وإلكتروناته الداخلية $1s^2$ بحيث يصنع كل مدار هجين زاوية 120° كما في الشكل (17.4) .



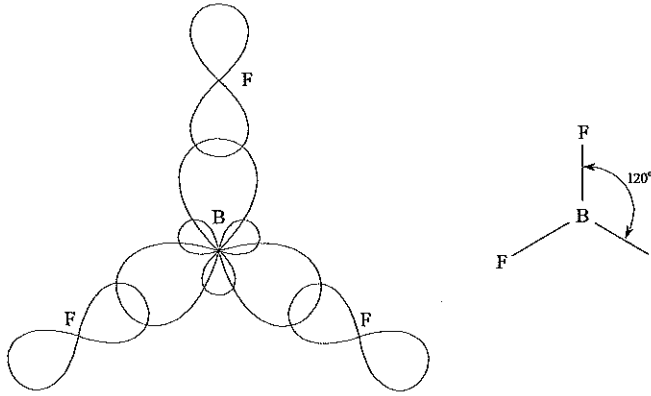
الشكل (17.4): تمثيل تخطيطي لتشكل المدارات الهجينة الثلاثة sp^2

أُزيحت المدارات الذرية والمدارات الهجينة في الشكل (17.4) عن مركزها الأصلي بغية الإيضاح فقط والشكل (18.4) يؤكد انتسابها جميعاً إلى ذات الذرة .



الشكل (18.4)

وعند تشكُّل BF_3 ترتبط المدارات الهجينة الثلاث السابقة لذرة البور مع ثلاث ذرات من الفلور حيث تستعمل كل واحدة من الذرات الأخيرة مدارها $2p$ نصف المملوء وتتشأ ثلاث روابط σ متماثلة طولاً وممتانةً وتقع في مستوى واحد كما في الشكل (19.4) .

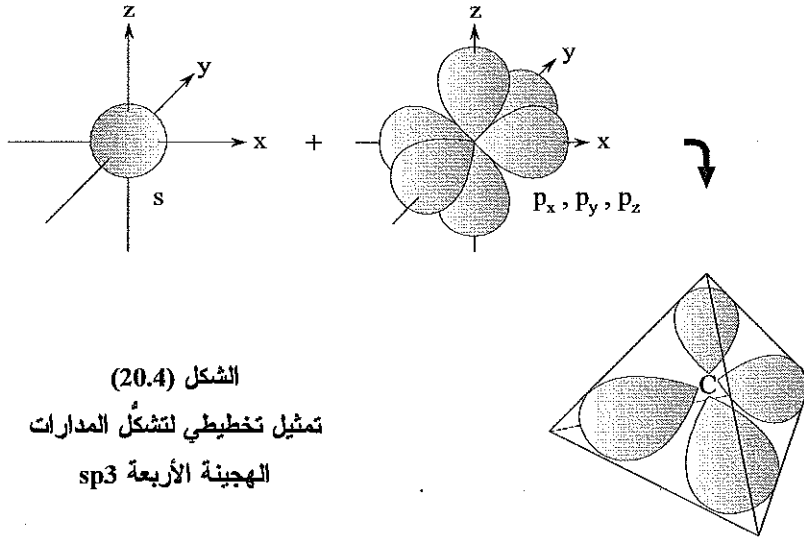


الشكل (19.4) : تشكُّل BF_3

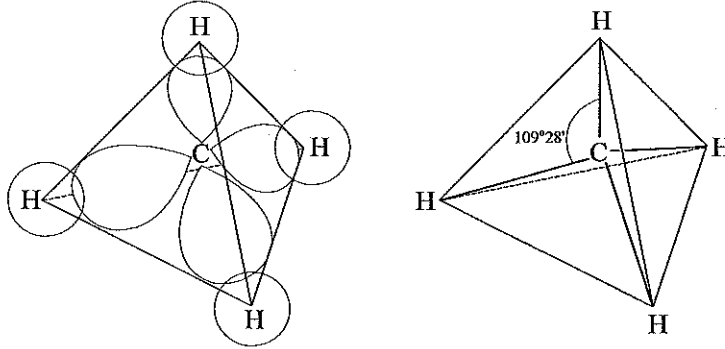
يُلاحظ أن النتيجة التي توصلت إليها نظرية المدارات الهجينة تتفق ونظرية سيدويك - بوول في تقليل التنافر بين الأزواج الإلكترونية إلى الحد الأصغري وتُفوق الأخيرة في تفسيرها لتمائل الروابط المتشكلة . هذا وتستطيع المدارات الهجينة أن تُقدِّم تفسيراً ملائماً لارتباط الذرات التي تحوي أربعة إلكترونات تكافؤية مع غيرها .

ففي الميثان مثلاً تحل ذرة الكربون مركز رباعي الوجوه منتظم وتقع ذرات الهيدروجين الأربع على رؤوسه وتكون الروابط الأربع متماثلة والزوايا التي تفصل بينها متساوية . تملك ذرة الكربون $Z=6, [\text{He}] 2s^2 2p^2$ بعد تحريضها أربعة إلكترونات فردية $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ تشارك في تشكُّل أربع روابط مشتركة كما في الميثان . فإذا استعملت ذرة الكربون مداراتها الذرية دون أي تغيير في تشكيل الروابط كان ولا بد وأن ترتبط إحدى ذرات الهيدروجين بالمدار $2s$ بينما ترتبط ذرات الهيدروجين الثلاث الأخرى بالمدارات $2p_x$ ، $2p_y$ ، $2p_z$ المتعامدة ، الوضع الذي يتطلب أن تكون الروابط في الميثان غير متكافئة والزوايا تفصل بينها متساوية وذلك خلافاً إلى ما تشير إليه القياسات التجريبية من تكافؤ الروابط وتساوي الزوايا .

يمكن اللجوء إلى نظرية سيدويك - بول لتقليل التناقض بين الأزواج الإلكترونية الأربعة المحيطة بذرة الكربون في الميثان وذلك بتوجيه الروابط في الفراغ نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم كما سبق وبيئنا ولكن لتفسير تماثل الروابط لابد من الاعتماد على مفهوم المدارات الهجينة . وبالفعل فإن اندماج مدار ذري s مع ثلاثة مدارات ذرية p يؤدي إلى تشكُّل أربعة مدارات هجينة متكافئة sp^3 تتوجه في الفراغ نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم بحيث تكون الزاوية بين كل مدارين 109.28° كما في الشكل (20.4) .



ولدى تشكُّل الميثان CH_4 يرتبط كل مدار من المدارات الهجينة الأربعة sp^3 التابعة لذرة الكربون مع المدار $1s$ التابع لذرة من الهيدروجين وتتشكل أربع روابط σ كما في الشكل (21.4) .

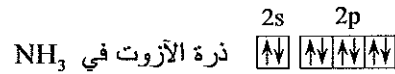


الشكل (21.4) : تشكُّل الميثان CH_4

تُصادف بنية رباعي الوجوه هذه في مشتقات الميثان CH_3Cl ، CCl_4 ... الخ ، يُصادف إلى ذلك أن الشوارد NH_4^+ و BF_4^- لها نفس البنية الهندسية السابقة وذلك لأن كلا من الآزوت والبور محاطة بأربعة أزواج إلكترونات تماماً كما في الميثان ولذا يقال أن ذرتي الآزوت والبور بُديان تهجيناً من نوع sp^3 في هاتين الشاردين .

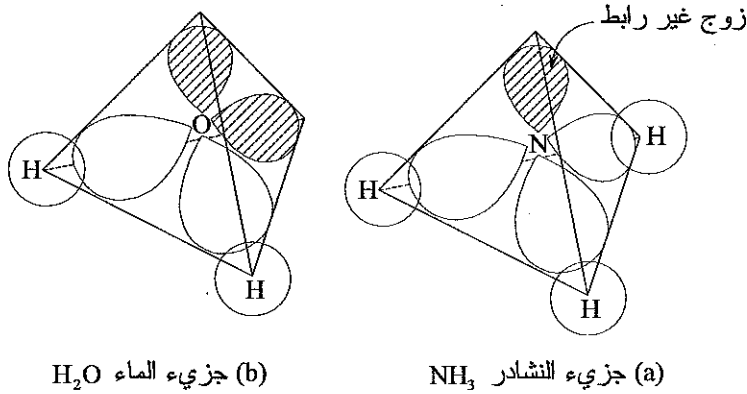
مما تقدم من هذه الفقرة نوّكّد أهمية دور نظرية التهجين في المركّبات البالغة التناظر مثل CH_4 ، BF_3 حيث تُستخدَم جميع الإلكترونات التكافؤية حول الذرة المركزية في عملية ارتباطها بالذرات الأخرى .

والآن نأخذ جزيء النشادر NH_3 فذرة الآزوت هي الذرة المركزية في هذا الجزيء ولها التركيب الإلكتروني $[\text{He}]2s^22p^3$ وهي تحوي ثلاثة إلكترونات فردية في سويتها الطبيعية للطاقة وهو عدد كافٍ لتشكيل ثلاث روابط كما في NH_3 :



حيث تحاط ذرة الآزوت بأربعة أزواج إلكترونات وتبعاً لنظرية سيدويك - بوول في تقليل التنافر فيما بينها إلى حده الأصغري لابد وأن تتوجه نحو رؤوس رباعي

الوجوه . وبكلام آخر فإن ذرة الآزوت تبدي تهجيناً من النوع sp^3 حيث ترتبط ثلاث مدارات هجينة ، يحوي كل منها إلكترونات واحداً ، بثلاث ذرات من الهيدروجين لتشكل ثلاثة مدارات جزيئية σ ويحوي المدار الهجين الرابع الزوج الإلكتروني غير الرابط كما في الشكل (a-22.4) .

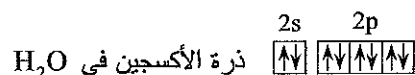


الشكل (22.4)

يوصف شكل جزيء النشادر السابق بأنه إما هرمي أو رباعي الوجوه يحوي زوجاً إلكترونياً غير رابط . أم فيما يتعلق بمقدار التنافر بين المدارات السابقة فهو مختلف وذلك لأنها غير متكافئة ، ثلاثة رابطة والرابع غير رابط .

وبشكل عام فقد تبين أن التنافر بين زوجين إلكترونين غير رابطين أكبر منه بين زوج إلكتروني رابط وآخر غير رابط ، التنافر الأخير أكبر بدوره من التنافر من زوجين إلكترونين رابطين . والسبب في هذا الاختلاف يعود طبعاً إلى كون الزوج الإلكتروني غير الرابط أكثر حرية في حركته ويحتل قسماً من الفراغ حول الذرة المركزية أكبر من القسم الذي يحتله الزوج الإلكتروني الرابط بين الذرتين . فبالانتقال من جزيء الميثان CH_4 إلى جزيء النشادر NH_3 يُستبدل الزوج الرابط بزوج غير رابط يدفع الأزواج الرابطة الأخرى بقوة أكبر مما يؤدي إلى تصغير الزاوية $H-N-H$ من 109.28° إلى 107.3° . وفي جزيء الماء تبدي ذرة الأكسجين المركزية المحاطة بأربعة أزواج إلكترونية (اثنان منها غير رابط) تهجيناً من نوع sp^3 حيث يرتبط مداران هجينان بذرتين من الهيدروجين ويحوي

المداران الهجينان الآخران زوجين إلكترونين غير رابطين كما في الشكل (b-22.4) السابق .



يوصف جزيء الماء بأنه رباعي الوجوه ذو زوجين غير رابطين . والزوجان غير الرابطين في جزيء الماء يشوّهان الزاوية بين الرابطتين بمقدار أكبر مما فعله زوج واحد غير رابط في جزيء النشادر ، حيث تبلغ الزاوية $H-O-H$ في الماء القيمة $104^\circ 27'$. يضاف إلى ما سبق مقدار التشويه في شكل الجزيء يتعلق أيضاً بكهرسلبية العناصر المتحدة ، ففي سلسلة من الجزيئات المتشابهة في شكلها الهندسي مثل NH_3 ، PH_3 ، AsH_3 ، SbH_3 أو مثل H_2O ، H_2S ، H_2Se ، H_2Te نلاحظ انخفاضاً في قيمة زاوية الرابطة من القيم التالية :

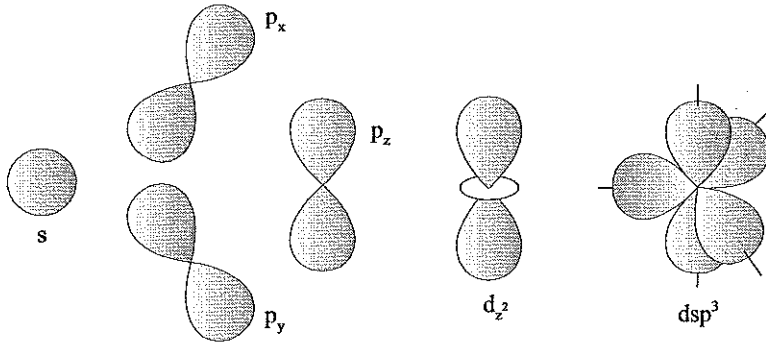
NH_3	107.3°	H_2O	104.5°
PH_3	93.5°	H_2S	92.2°
AsH_3	91.8°	H_2Se	91.0°
SbH_3	91.3°	H_2Te	89.5°

ففي السلسلتين تتناقص الكهرسلبية من N إلى S ومن O إلى Te ويزداد اقتراب الزوج الإلكتروني الرابط من ذرة الهيدروجين مبتعداً عن الذرة المركزية ، وتغزو الأزواج الرابطة أكثر بعداً عن بعضها البعض فيقل التناثر فيما بينها وتقل الزاوية بين الروابط بالتدرج .

لشرح طريقة الارتباط في المركبات التي تحوي أكثر من أربعة أزواج إلكترونية حول الذرة المركزية لابد من إدخال المدارات d في عملية التهجين ، ففي خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5 تكون ذرة الفوسفور $3s^2 3p^3 [Ne]$ محاطة بخمسة أزواج إلكترونية كما يتضح من التمثيل التالي :



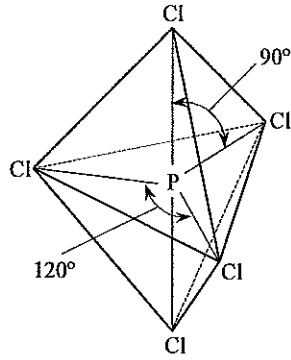
ويحدث التهجين بين المدار الوحيد s والمدارات p الثلاثة ، واحد مدارات d بحيث ينشأ خمسة مدارات هجينة sp^3d تتوجه نحو رؤوس هرم مثلثي مضاعف كما في الشكل (23.4) وترتبط بذرات الكلور الخمس مُشكّلةً PCl_5 كما في الشكل :



الشكل (23.4) : تمثيل تخطيطي لتشكل المدارات الهجينة sp^3d

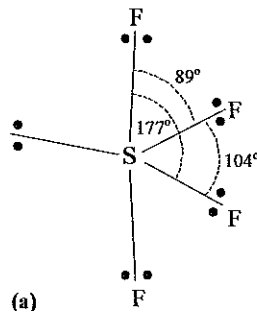
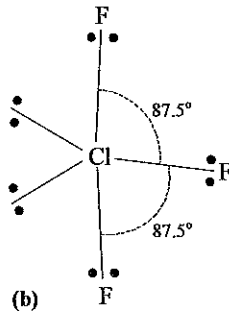
لا تكون المدارات الهجينة الخمسة المتشكلة متكافئة ، إنما يوجد منها ثلاث مدارات متكافئة تقع في مستوى واحد وتُعرف بالمدارات الاستوائية ويصنع كل منها زاوية 120° مع الآخر ، ومداران متكافئان متعاكسان بالجهة وعموديان على المدارات الاستوائية يُعرفان بالمدارين الرأسيين وتكون الرابطتان الرأسيتان 2.19 \AA أطول قليلاً من الروابط الاستوائية 2.04 \AA وهكذا لا يكون شكل PCl_5 بالانتظام . من المعروف أن المركبات المتناظرة تكون ، بشكل عام أكثر ثباتاً من المركبات غير المتناظرة وهذا ما يفسر الفعالية الشديدة للمركب PCl_5 . ومما يؤكد ميله للحصول على شكل أكثر تناظراً هو انشطاره وهو في الحالة الصلبة إلى الشاردين PCl_4^+ و PCl_6^- حيث لهما شكل رباعي الوجوه وثمانى الوجوه على الترتيب .

لقد ألمحنا سابقاً في نظرية سيدويك في البنية الجزيئية إلى أن بنية كل من SF_4 و ClF_3 تعود إلى شكل هرم مثلثي وضاعف وذلك لأن كلا من ذرة الكبريت والكلور محاطة بخمسة أزواج إلكترونات وتُبديان في هذين المركبين تهجيناً من النوع sp^3d حيث يُستعمل من المدارات الهجينة الخمسة الناشئة أربعة في الارتباط في SF_4 وثلاثة في ClF_3 كما يتضح من الشكل (25.4) . يرجع التشوه الزهيد في شكل الهرم المثلثي المضاعف والاختلاف في الزوايا إلى وجود الأزواج الإلكترونية غير الرابطة .



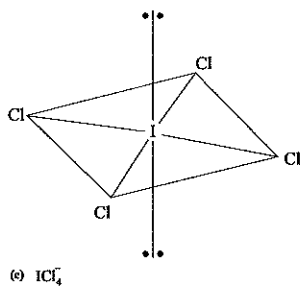
الشكل (24.4)

جزيء PCl_5

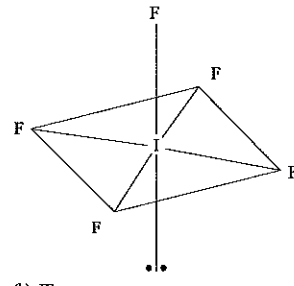


الشكل (24.4)

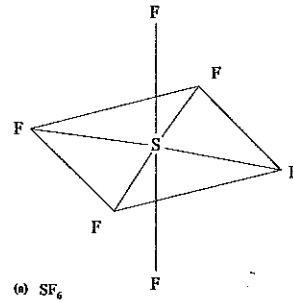
وفي جزيء سداسي فلوريد SF_6 تكون ذرة الكبريت متحيزة بحيث تملك ستة إلكترونات فردية وتكون محاطة في هذا المركب بستة أزواج إلكترونات رابطة تبدي تهجيناً من نوع sp^3d^2 حيث تتشكل ستة إلكترونات مدارات هجينة متكافئة تتوجه على المحاور x ، y ، z نحو رؤوس ثماني وجوه منتظم . وهي تنتج من اندماج المدار الوحيد s مع مدارات p الثلاثة ومدارين من d واقعين على المحاور أي $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} . كما في الشكل (26.4) .



(a) ICl_6^-



(b) IF_6^-

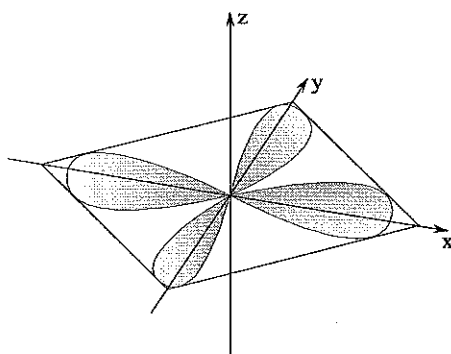


(c) SF_6

الشكل (26.4)

ومن الطبيعي أن يعود شكل كل من IF_5 و BrF_5 و ICl_4^- إلى ثماني الوجوه وذلك لاحتواء كل منها على ستة أزواج إلكترونات تكافؤية . وأخيراً فقد يكون سباعي فلوريد اليود IF_7 هو المثال الوحيد الذي تكون فيه الذرة المركزية محاطة بسبعة أزواج إلكترونات وتبدي التهجين sp^3d^3 ويكون شكل الجزيء هرم مخمسي مضاعف .

بقي أن نشير إلى نوع أخير من التهجين يُعرف بـ dsp^2 تتشكل نتيجته أربعة مدارات هجينة واقعة في مستوي واحد وموجّهة نحو زوايا مربع (أي تفصلها زوايا 90°) بحيث يمكن تصورها متركزة على المحورين x ، y كما في الشكل (27.4) . في هذا النوع تستعمل الذرة المركزية أحد مدارات d وهو $d_{x^2-y^2}$ (يؤخذ هذا المدار لأنه واقع في مستوى المحورين x ، y ويتمركز عليهما) سوية مع المدار s ومدارين من p يقعان في المستوى xy أي p_x و p_y . يُصادف التهجين dsp^2 في الشاردة $PtCl_4^{2-}$ مثلاً في المركب K_2PtCl_4 .



الشكل (27.4)

تمثيل تخطيطي لتشكل المدارات الهجينة الأربعة dsp^2

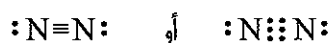
يُلخّص الجدول (2.4) أنواع التهجين المختلفة والأشكال الهندسية الموافقة لها وذلك تبعاً لعدد الأزواج الإلكترونية التكافؤية .

الجدول (2.4)

الشكل	التهجين	عدد الأزواج الإلكترونية الخارجية
خطي	sp	2
مثلث مستوي	sp ²	3
رباعي الوجوه	sp ³	4
هرم مثلثي مضاعف	sp ³ d	5
ثماني الوجوه	sp ³ d ² d ² sp ³	6
هرم مخمسي مضاعف	sp ³ d ³	7
مربع	dsp ²	8

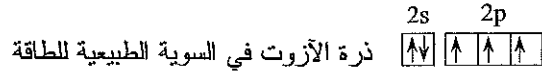
3.4 الروابط المتعددة

قد ترتبط ذرتان ، في بعض الجزيئات ، بزوجين إلكترونين أو ثلاثة بدلاً من زوج واحد . فطاقة تفكك جزيء الآزوت مثلاً تبلغ 226 Kcal للجزيء الغرامي وهي تعادل تقريباً ثلاثة أمثال طاقة التفكك لأغلب الروابط المفردة المشتركة ذات الزوج الإلكتروني الواحد . وبما أن ذرة الآزوت ترتبط ، عموماً ، بثلاث روابط مشتركة مفردة إلى ثلاث ذرات أخرى (كما في NH₃) فليس من الصعب تصور ذرتين من الآزوت وقد ارتبطتا معاً بثلاث روابط مشتركة ، هذا وإن تشكل روابط ثلاث في جزيء الآزوت متفق مع قاعدة الثمانية الإلكترونية كما يتضح من التمثيل التالي :

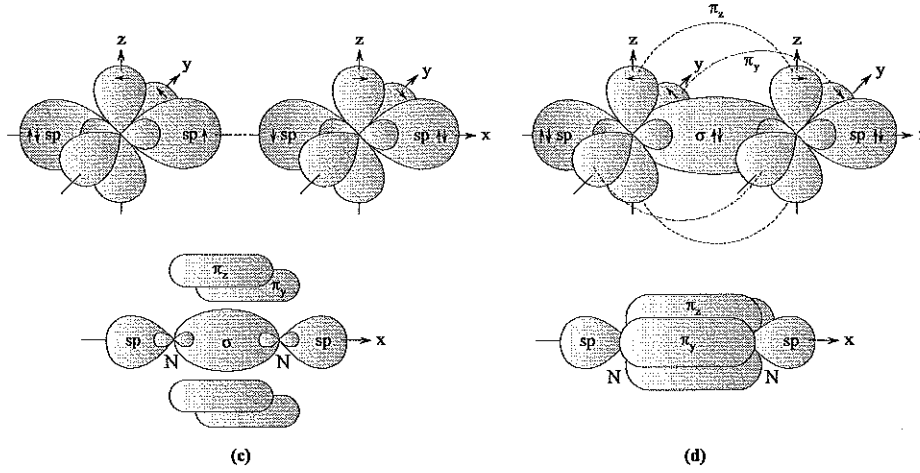


إذا رغبتنا في إحراز تفاصيل أثر عن صورة الرابطة الثلاثية في جزيء الآزوت لابد من التعرف على المدارات المستعملة من قِبل كل من ذرتي الآزوت للارتباط بالأخرى . وذلك لأن طريقة ارتباط المدارات الذرية يُعَيِّن شكل المدارات الجزيئية المتشكلة ويحدد بالتالي أنواع الروابط بين الذرتين .

تحتوي ذرة الآزوت سبعة إلكترونات $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ، $Z = 7$ ، منها خمسة إلكترونات في الطبقة الخارجية وتُعرف بالإلكترونات التكافؤية .



قبل تشكيل جزيء الآزوت بدءاً من ذرتيه المتماثلتين ، يمكننا أن نفترض تشكل مدارين هجينين sp في كلٍ منهما نتيجة اندماج المدار $2s$ والمدار $2p_x$ مثلاً مع بقاء المدارين الآخرين $2p_y$ و $2p_z$ دون أي تغيير وذلك كما في الشكل (a-28.4) ومما دعى إلى الأخذ بالتهجين sp دون سواه هي البنية الخطية للجزيء N_2 . فإذا سعت كل ذرة لتشكيل الجزيء N_2 بحيث يتقابل مدار هجين من الأولى مع مدار هجين من الثانية رأساً لرأس نشأ من تغطيتهما مدارٌ جزيئي σ كما في الشكل (b-28.4) .



الشكل (28.4) : تشكل جزيء الآزوت N_2

وأما المدارات $2p_y$ ، $2p_z$ العائدة إلى كلٍ من الذرتين فتتقابل فيما بينها بصورة جانبية وينشأ عن هذه التغطية الجانبية مداران جزيئيان π_y و π_z يحيطان بالمدار الجزيئي σ كما يُظهر الشكل (b,c,d-28.4) .

وهكذا يكون لدينا في النهاية الجزيء N_2 مدارٌ جزيئي σ ومداران جزيئيان π_y ، π_z ومداران ذريان هجينان sp . فإذا تذكرنا أن ذرة آزوت تُقدّم خمسة إلكترونات تكافؤية كان من السهل توزيع الإلكترونات العشرة العائدة لذرتي الآزوت مثلي مثلي على المدارات المتشكلة الخمسة السابقة (π_z ، π_y ، σ ، sp ، sp) .

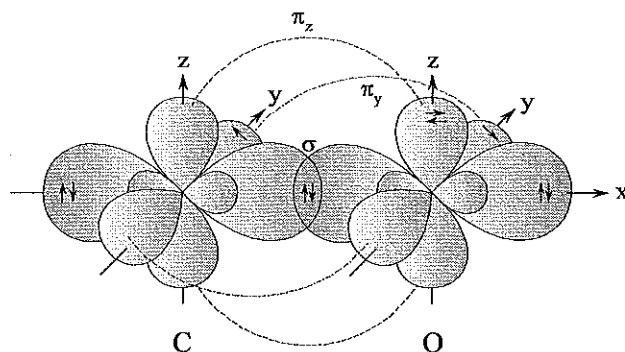
يُلاحظ من الشكل السابق أن ستة إلكترونات تكافؤية تُستعمل في ربط ذرتي الآزوت .
 زوج يحتل المدار الجزيئي σ وزوجان يحتلان المداران الجزيئيين π_x و π_y .
 أما الزوجان الرابع والخامس فيحتلان المدارين الذريين الهجينين غير الرابطين .
 وبكلام آخر فإن الرابطة الثلاثية تتألف من رابطة واحدة σ ورابطتين π الأمر الذي
 ينبغي تذكره في كل مرة نكتب فيها جزيء الآزوت بالشكل :



ومما يجدر ذكره قبل ترك هذا البحث أننا لم نوزع الإلكترونات التكافؤية في
 جزيء الآزوت إلا بعد بناء المدارات الجزيئية وتعيين المدارات الذرية غير الرابطة .
 لتوضيح ذلك نأخذ جزيء أحادي أكسيد الكربون CO . يحوي هذا الجزيء عشر
 إلكترونات تكافؤية أيضاً تماماً كما في جزيء الآزوت ، يعود أربعة منها إلى ذرة
 الكربون $Z=6, [He] 2s^2 2p^2$ بعد والستة الأخرى إلى ذرة الأكسجين
 $Z=8, 2s^2 2p^4$ كما يتضح من بنيتهما الإلكترونيتين .

ولما كان الجزيء CO خطياً يمكننا أن نتوقع تهجيناً sp في كل من ذرتي
 الكربون والأكسجين كما حدث في ذرتي الآزوت عند تشكيل N_2 . ولدى اقتراب
 إحدى الذرتين من الأخرى بحيث يتقابل مدار هجين من الكربون مع مدار هجين من
 الأكسجين تتشكل رابطة σ قوامها إلكترونين متزاوجين . ولما كان من المتعذر
 ارتباط المدارين الهجينين الآخرين فلا بد وأن يحوي كل منهما في النهاية زوجاً
 إلكترونياً . وهكذا يبقى من إلكترونات الكربون التكافؤية الأربعة إلكترون واحد
 يحتل مثلاً المدار $2p_y$ ويبقى من إلكترونات الأكسجين الستة ثلاثة إلكترونات يحتل
 واحد منها المدار $2p_y$ مثلاً والاثنان الآخران $2p_z$ وذلك كما في الشكل (29.4) ،
 تشير الأسهم إلى الإلكترونات .

وينشأ بعد تشكل الجزيء CO ثلاث روابط مشتركة وهي σ ، π_y ، π_x أحدها
 تساندية وهي في الشكل السابق π_x حيث قدّمت ذرة الأكسجين الزوج الإلكتروني
 المؤلف لها . ولكن هل الرابطة التساندية هي π_x بالتحديد ؟

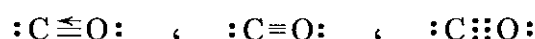


الشكل (29.4) : تشكُّل جزيء الكربون CO

كيف نعلم ذلك وليس للإلكترونات أسماء تُعرَف بها أو علامات تميزها . كل ما نعرف هو أن الإلكترونات العشرة أصبحت تابعة للجزيء CO . وإذا كان الأمر كذلك فلا حاجة لكل الافتراضات السابقة . ففي كل مرة نريد أن نفهم الترابط في الجزيء المؤلف من ذرتين أو أكثر نتخيل أننا نضع الإلكترونات التكافؤية جانباً ، ثم نُعيِّن المدارات الجزيئية والمدارات الذرية غير الرابطة وعندها فقط نوزَّع الإلكترونات ممتلئ ممتلئ عليها بغض النظر عن مصدر الإلكترونات .

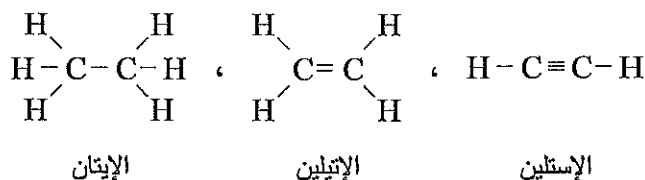
بالرجوع الآن إلى الشكل (29.4) نلاحظ وجود ثلاثة مدارات جزيئية وهي σ ، π_y ، π_z ومدارين ذريين هجينين غير رابطتين sp ، sp نوزَّع عليها الإلكترونات العشرة بحيث تنشأ ثلاث روابط مشتركة أحدها σ والرابطتان الأخريان من نوع π ويمكن أن توصف إحدى الروابط بأنها تساندية إذا أردنا التتويه بأن ذرة الأكسجين قد ساهمت بزواج من الإلكترونات زيادة على ما قدمته ذرة الكربون .

وهكذا يمكن تمثيل جزيء أحادي أكسيد الكربون بأحد الأشكال التالية :



هذا وأن طاقة تفكك CO المرتفعة (256 Kcal للجزيء الغرامى) لدليل قوي على وجود الرابطة الثلاثية فيه . تحتوي كل من الشاردين NO^+ و CN^- أيضاً عشرة إلكترونات تكافؤية كما في N_2 و CO ، وقد دلت طاقة تفككهما وكثير من صفاتهما على وجود رابطة ثلاثية بين الذرتين المؤلفتين لكل منهما .

تُصادف الروابط المتعددة كثيراً في المركبات العضوية وفيما يلي تُدرَس كمثال الرابطة المضاعفة في الإيثيلين C_2H_4 والرابطة الثلاثية في الإستلين C_2H_2 ، وبغية المقارنة بين تشكُّل رابطة أحادية وثنائية وثلاثية بين ذرتين من الكربون ندرس أيضاً بنية الإيثان C_2H_6 .

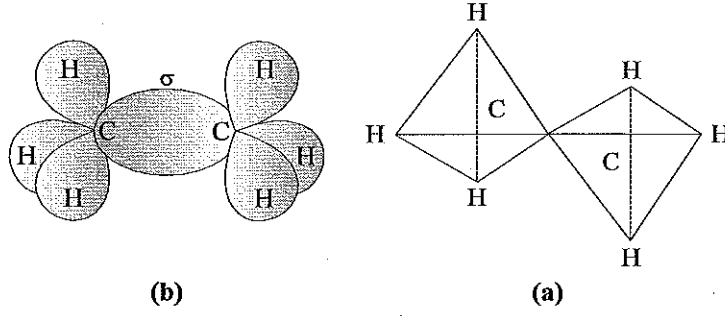


وفي الجدول (3.4) نورد طاقة تفكك الرابطة بين ذرتي الكربون وطولها للمركبات السابقة .

الجدول (3.4) : طاقة تفكك الرابطة "كربون - كربون" وطولها في الإيثان والإيثيلين والإستلين

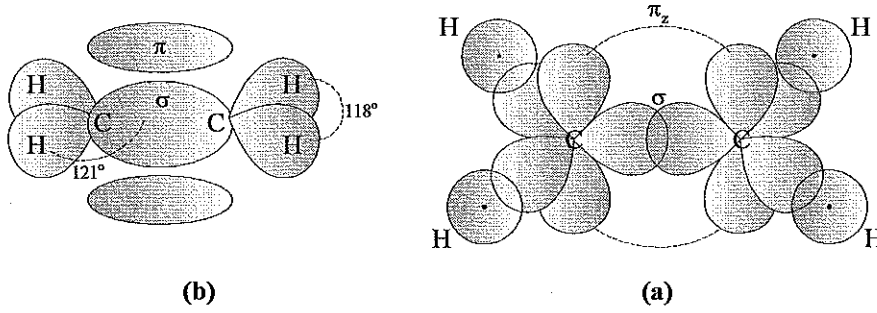
المركب	طاقة تفكك الرابطة C-C (Kcal لكل جزيء غرامي)	طول الرابطة (Å)
الإيثان	83	1.54
الإيثيلين	146	1.34
الإستلين	200	1.20

في الإيثان توجد ست ذرات هيدروجين ترتبط كل من ذرتي الكربون بثلاثٍ منها بروابط متكافئة بحيث تقرب قيمة أي زاوية $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ من زاوية رباعي الوجوه المنتظم $109^\circ 28'$. ولذا فإنه يمكن تمثيل بنية الإيثان برباعي الوجوه ملتقنين في رأسين منهما يقعان في محور النواتين الواقعتين في مركزيهما وتتوزع ذرات الهيدروجين الست على الرؤوس الستة الباقية من رباعي الوجوه الملتقنين كما في الشكل (a-30.4) . يسهل تفسير بنية الإيثان هذه باللجوء إلى مفهوم المدارات الهجينة . تُشكِّل كل من ذرتي الكربون أربعة مدارات هجينة sp^3 يرتبط ثلاثةٌ منها بثلاث ذرات هيدروجين بروابط σ ويرتبط المدار الهجين الرابع من إحدى ذرتي الكربون بصورةٍ رأسية مباشرةً مع مدار هجين في الذرة الأخرى وينشأ بينهما رابطة من نوع σ أيضاً كما في الشكل (b-30.4) .



الشكل (30.4) : تشكُّل جزيء الآزوت C_2O_6

أما في الإيثيلين C_2H_4 فترتبط ذرتا الكربون برابطة مضاعفة وتقع جميع الذرات في مستوى واحد . يمكن تفسير البنية الهندسية والإلكترونية لجزيء الإيثيلين إذا فرضنا أن ذرتي الكربون فيه تبديان تهجيناً من النمط sp^2 . فإذا اندمجت في كل ذرة كربون المدارات $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ نشأت ثلاثة مدارات هجينة متكافئة تقع في مستوى واحد وهو المستوى xy يضم المدارات الذرية p المندمجة . ويبقى المدار $2p_z$ دون أي تغيير كما في الشكل (a-31.4) .



الشكل (31.4) : البنية الهندسية والإلكترونية للإيثيلين

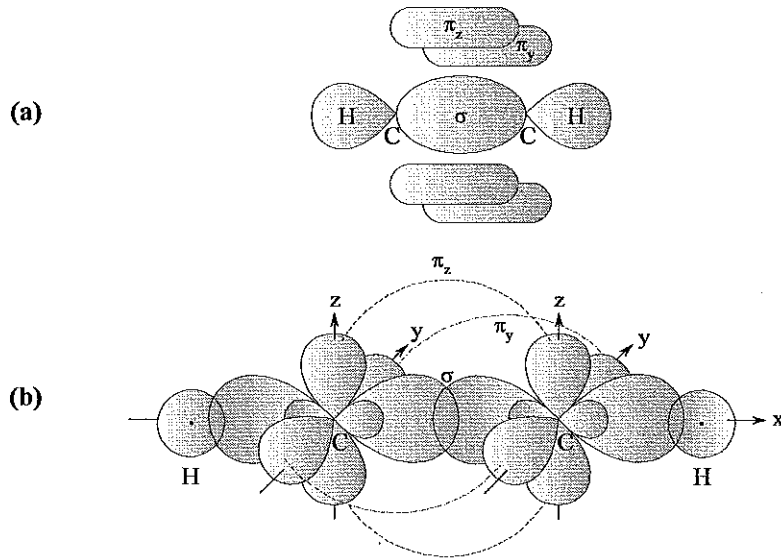
ترتبط كل من ذرتي الكربون بالأخرى بأحد مداراتها الهجينة برابطة σ بينما ترتبط بالمدارين الهجينين المتبقين بذرتي هيدروجين برابطتين من نوع σ أيضاً . تقع الروابط السابقة جميعها في مستوى المدارات الهجينة وبذلك يكون الجزيء الناتج ذا بنية مستوية . أما المداران $2p_z$ العائدان لذرتي الكربون والمتعامدان مع مستوى الجزيء فيتقابلان فيما بينهما بصورة جانبية وينشأ عن ذلك مدار جزيئي π_z تتوزع فيه الكثافة الإلكترونية فوق وتحت مستوى الجزيء كما في الشكل (b-31.4) .

تُقدّم كل من ذرتي الكربون في الإيثيلين أربعة إلكترونات تكافؤية كما وتُقدّم كل ذرة هيدروجين إلكترونًا واحدًا وبذا يكون عدد الإلكترونات التكافؤية في الإيثيلين 12 تتوزع مثلي مثلي على خمس مدارات جزيئية σ ومدار جزيئي π . وهكذا تتألف الرابطة المضاعفة في الإيثيلين من رابطة واحدة σ ورابطة π ، ولما كانت الرابطة π أضعف قليلاً من σ فلا غرابة أن نجد مقدار طاقة التفكك لفصم ذرتي الكربون في الإيثيلين (146 Kcal لكل جزيء غرامي) أقل من ضعف الرابطة اللازمة لفصمها في الإيثان (83 Kcal لكل جزيء غرامي) .

وأخيراً نأتي على دراسة الإستلين C_2H_2 الخطي والذي ترتبط فيه ذرتا الكربون برابطة ثلاثية . ومما يؤيد وجود الرابطة الثلاثية في الإستلين ارتفاع طاقة التفكك اللازم لفصم ذرتي الكربون فيه وانخفاض طول الرابطة بينهما (انظر الجدول (3.4)) . تبدي كل من ذرتي الكربون ، في الإستلين ، تهجيناً من نوع sp بين المدارين s و p_x مثلاً حيث ينشأ حول كل منهما مداران هجينان متكافئان .

وهكذا يوجد في الإستلين أربعة مدارات هجينة ، يتداخل اثنان منها بصورة رأسية لتشكيل رابطة σ بين ذرتي الكربون ويرتبط الاثنان الآخران بذرتي هيدروجين برابطتين σ أيضاً . أما المداران $2p_y$ و $2p_z$ من إحدى الذرتين فيتقابلان مع مثيلهما من الذرة الأخرى وينشأ نتيجةً لذلك مداران جزيئيان من النمط π كما في الشكل (32.4) .

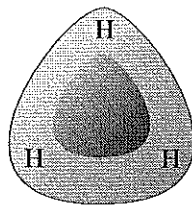
يُلاحظ من الشكل (32.4) وجود خمسة مدارات جزيئية ، ثلاثة منها من نوع σ والاثنان الباقيان من نمط π وهي تتسع للإلكترونات التكافؤية العشرة الموجودة في جزيء الإستلين .



الشكل (32.4) : البنية الهندسية والإلكترونية للإيثيلين

4.4 الروابط غير المتوضعة - مفهوم الطنين

لقد صادفنا حتى الآن من الحالات تلك التي يربط فيها زوج إلكتروني واحد ذرتين . غير أن هناك حالات عديدة يربط فيها زوج إلكتروني واحد عدة ذرات سوية وتكون الروابط غير متوضعة . إن أبسط مجموعة من الذرات تبدي هذا النوع من الترابط هي الشاردة H_3^+ التي توجد نتيجة لحدوث انقراض كهربائي في غاز الهيدروجين . على الرغم من أن بنية هذه الشاردة لم تُعَيَّن تجريبياً بعد ، إلا أن بساطتها تدفعنا إلى الاعتماد على نتائج الدراسات النظرية التي تمت عليها والتي يُرجَّح أن تكون موثوقة للغاية . تُظهر النتائج أن للشاردة H_3^+ شكل مثلث متساوي الأضلاع وأن الإلكترونين التابعين لذراتها يحتلان مداراً جزيئياً يعطي أنوية الهيدروجين الثلاث وتتوزع فيه الكثافة الإلكترونية بشكل متناظر بين هذه الأنوية كما في الشكل (33.4) . وبكلام آخر فإن الإلكترونين يربطان ثلاث ذرات سوية .



الشكل (33.4)

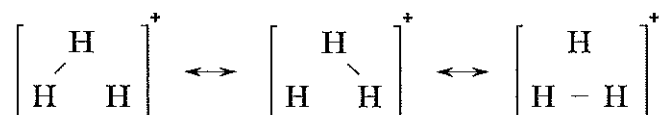
المدار الجزيئي الرابط للشاردة H_3^+

إن التمثيل السابقة للمدار الجزيئي مقبول ومعقول إلا أنه لا يُبرز لنا طريقة الارتباط بشكل يتفق مع مفاهيمنا عن الرابطة التي تعودنا على تمثيلها بنقطتين أو بخط . ولكن طريقتنا المعتادة من تمثيل الرابطة الناشئة من زوج إلكترونين بنقطتين أو بخط كما في :



تفضل كلياً في إظهار أهم ملامح هذه الشاردة . فهي لا تستطيع أن تُبين كيف يطوف الزوج الإلكتروني بالأنوية الثلاث ، كما وتفضل في تفسير تماثل القوى التي تمسك الذرات سويةً .

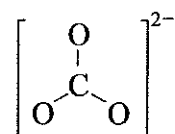
وإذا كان لابد من المحافظة على تمثيل الرابطة بنقطتين أو بخط فيتحتم علينا لتفسير التوزيع الإلكتروني الواقعي في شاردة H_3^+ الأخذ بمفهوم الطنين . فتبعاً لهذا المفهوم يكون التوزيع الإلكتروني الواقعي لجزيء أو شاردة هو شكل هجين (مختلط) ناتج عن تراكب أو اختلاط تركيبين إلكترونين أو أكثر . فمن أجل H_3^+ يمكن رسم الأشكال التالية :



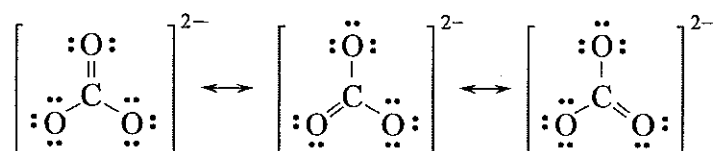
لا يُمثل أيّ من التراكيب الإلكترونية هذه التوزيع الإلكتروني الواقعي للشاردة H_3^+ ، والشكل الواقعي لهذه الشاردة هو شكل هجين ناشئ عن تراكب الأشكال السابقة وامتزاجها . وبكلام آخر فلا بد من أخذ الأشكال السابقة سويةً لنتمكن من تفسير ربط إلكتروني الشاردة للأنوية الثلاث بشكل متناظر وفي وقت واحد .

يُلاحظ أن حاجتنا لمفهوم الطنين نشأت أصلاً من اختيارنا لتمثيل الرابطة بنقطتين أو خط ، التمثيل الذي عجز عن تفسير زيادة الزوج الإلكتروني للأنوية الثلاث مما دعانا إلى رسم ثلاثة أشكال متصفة بحادثة الطنين كما تؤكد الأسهم ثنائية الرأس في الشكل السابق . هذا وعلى الرغم من أن مفهوم الطنين هو من صنع أفكارنا فقط فإنه ذو فائدة كبيرة في مناقشة التراكيب الإلكترونية لكثير من الجزيئات والشوارد .

فيمكن مثلاً مناقشة بنية الروابط في شاردة الكربونات CO_3^{2-} بصورة مناسبة بالاعتماد على مفهوم الطنين . لشاردة الكربونات بنية مستوية تكون فيها جميع الروابط بين الأكسجين والكربون متماثلة .



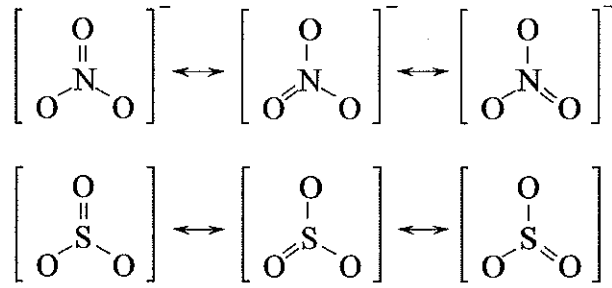
ولما كان كل من الكربون والأكسجين من عناصر الدور الثاني في الجدول الدوري ، فمن المتوقع أن تتحقق في الارتباط قاعدة الثمانية الإلكترونية . ولكن يستحيل رسم صورة إلكترونية لشاردة الكربونات تُحقق قاعدة الثمانية الإلكترونية وتكون فيها الروابط C-O متكافئة ولذا نلجأ إلى تمثيلها الثلاثة التالية المتصفة بحادثة الطنين :



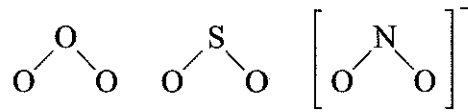
وفي كلٍ من الأشكال هذه ترتبط ذرة الكربون برابطة مضاعفة إلى إحدى ذرات الأكسجين وبرابطتين أحاديتين إلى الذرتين الأخريين . لتفسير تكافؤ الروابط الثلاث نأخذ الشكل الهجينى الناتج عن تراكب الأشكال الثلاثة السابقة .

في الشكل الهجين الواقعي توجد ثلاث روابط σ بين ذرة الكربون وكلٍ من ذرات الأكسجين وذلك بالإضافة إلى زوج إلكترونى يحتل مداراً جزيئياً يربط ذرات الأكسجين الثلاث إلى ذرة الكربون المركزية وهكذا تكون الرابطة C-O وسط بين الرابطة المضاعفة والرابطة الأحادية وهي تكافئ $1\frac{1}{2}$ رابطة .

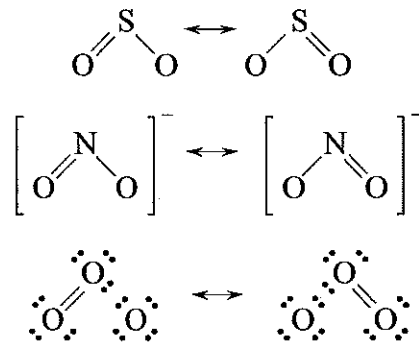
من المركبات والشوارد ذات البنية المستوية نذكر ثلاثي أكسيد الكبريت SO_3 وشاردة النترات NO_3^- ، ففي المثالين نلاحظ وجود أربعة ذرات ووجود 24 إلكترونات تكافؤياً كما في شاردة الكربونات تماماً ولذا تُمثل الروابط فيها بأشكال تنصف بحادثة الطنين كما في الكربونات .



ومن الأمثلة على المجموعات المتماثلة في تركيبها الإلكتروني والتي تحتاج في تمثيلها إلى مفهوم الطنين نذكر الأوزون O_3 وثنائي أكسيد الكبريت SO_2 وشاردة النترت NO_2^- . ففي كل منها يوجد 18 إلكترونًا تكافؤيًا ولجميعها بنية مثلثية متناظرة تكون فيها الرابطان متكافئتين.



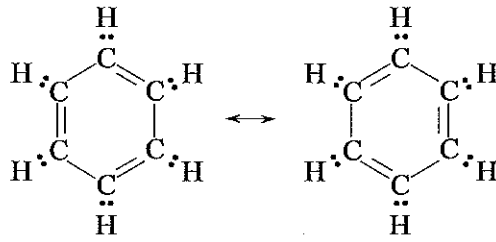
وتمثل بالأشكال الطينية التالية :



لا تتفق الدراسات الحديثة كلياً مع تمثيل SO_2 بالشكلين السابقين . إن لبحث الروابط غير المتوضعة ومفهوم الطنين أهمية خاصة في المركبات العضوية مثل البنزن ومشتقاته . وسندرس فيما يلي البنية الهندسية والإلكترونية للبنزن C_6H_6 .

تدل التجربة على أن لجزيء البنزن بنية مستوية تقع فيها ذرات الكربون الست في رؤوس سدس منتظم وتتصل كل منها بذرة هيدروجين كما في الشكل (a-34.4) أي أن جميع الروابط $\text{C}-\text{C}$ متكافئة وجميع الزوايا بين روابط ذرات

الكربون متساوية وتبلغ 120° . هذا ويكون التوزيع الإلكتروني الواقعي لجزيء البنزن هو شكل هجين ناتج عن تراكب الشكلين التاليين وذلك لوجود ثلاث روابط C-C أحادية وثلاث روابط C=C مضاعفة في كل منهما .

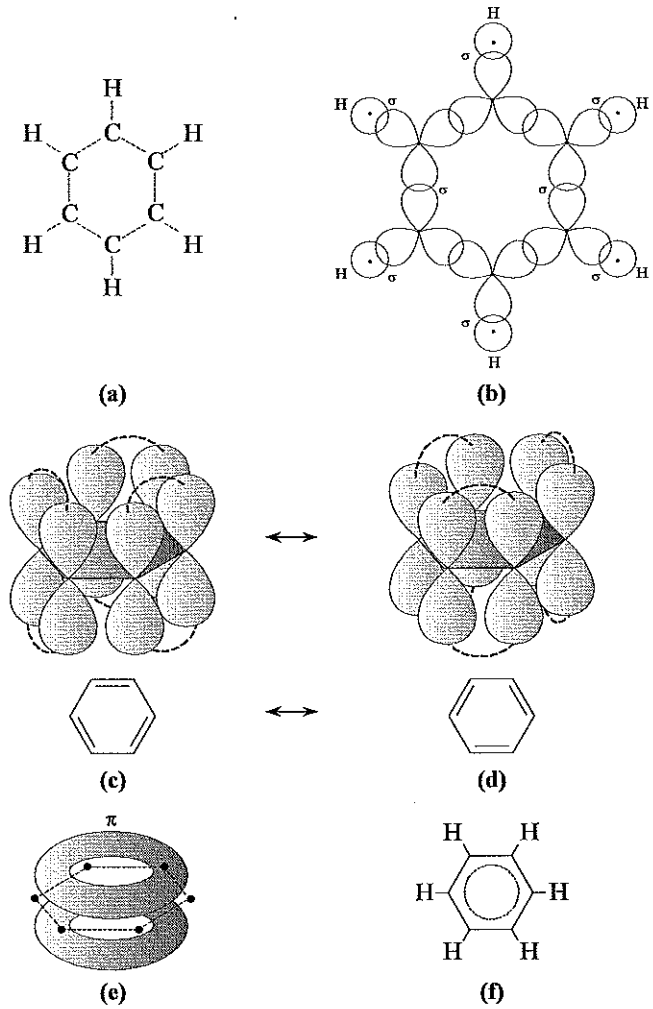


يمكن توضيح نوع الارتباط في جزيء البنزن وكشف طبيعة الرابطة غير المتوضعة فيه باللجوء إلى المدارات الهجينة .

إن وجود الزوايا 120° بين روابط ذرات الكربون يتطلب أن تبدي كل ذرة كربون تهجيناً من النمط sp^2 ينتج عن اندماج المدار $2s$ والمدارين $2p_x$ و $2p_y$ مثلاً من ذرة الكربون المحرّضة وينشأ عنه ثلاثة مدارات هجينة متكافئة مستوية تفصلها زوايا مستوية (120°) ويُسْغَلُ كلٌّ منها بإلكترون واحد . أما المدار الذري $2p_z$ من كل ذرة كربون فيبقى دون تغيّر ويكون مشغولاً أيضاً بالإلكترون . ولدى اقتراب ذرات الكربون الست لتشكيل جزيء البنزن ترتبط كل ذرة من ذرات الكربون بذرتين أخريين مستعملةً مدارين هجينين من مداراتها الهجينة الثلاث . وأما المدار الهجين الثالث من كل ذرة كربون فيرتبط بالمدار $1s$ من ذرة الهيدروجين وبذلك تتشكل حول كل ذرة كربون ثلاث مدارات جزيئية σ تمتلئ بستة إلكترونات تشارك كل ذرة كربون بثلاثة منها كما في الشكل (b-34.4) .

وأما المدارات $2p_z$ الستة المتعامدة مع مستوى الجزيء والعائدة لجميع ذرات الكربون في الجزيء فيتقابل كل مدارين منها بصورة جانبية وينشأ عن ذلك ثلاثة مدارات جزيئية π تضم ستة إلكترونات وتتشكل ثلاث روابط مضاعفة كما يظهر في الشكلين (c) و (d) المتصفيين بحدثة الطنين . وفي الشكل الواقعي لجزيء البنزن الناتج عن تراكب الشكلين (c) و (d) تندمج المدارات الجزيئية الثلاثة π في غمامة إلكترونية حلقية تضم الإلكترونات الستة السابقة وتحيط بجميع ذرات الكربون من

الأعلى والأسفل كما في الشكل (e) ، ورغبةً في عدم التوضع في الروابط π واندماجها في غمامة واحدة تحيط بجميع الذرات ، يتبنى بعض الكيميائيين الشكل الأخير (f) لتمثيل الروابط في البنزن ، حيث ترمز الدائرة إلى الغمامة الإلكترونية الحلقية .



الشكل (34.4) : تشكُّل جزيء البنزن

(محاضرة 9)

الكيمياء الحركية

1.5 مقدمة

الكيمياء الحركية هي إحدى فروع الكيمياء الفيزيائية ، التي تُعنى بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة عليها وكيفية التحكم بها ، كما تُمكننا من فهم آلية حدوث التفاعلات الكيميائية أي الخطوات والمراحل التي يمر بها التفاعل قبل الوصول إلى النواتج النهائية .

إن أهم ما يثير الاهتمام أثناء دراسة حركية التفاعل الكيميائي هو المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل حيث تتغير تراكيزها مع مرور الزمن ، لذا يجب أن نُميز من الناحية الحركية بين التفاعلات المتجانسة التي تجري بكاملها في طور واحد (غازي ، سائل ، صلب) ، وبين التفاعلات غير المتجانسة والتي تجري جزئياً على الأقل في أكثر من طور واحد . وأكثر التفاعلات غير المتجانسة تعتمد سرعاتها على مساحة السطح المعرض للمزيج المتفاعل .

عند دراسة حركية أي تفاعل يجب معرفة إذا كان التفاعل يتأثر بجدران الوعاء أم لا .

2.5 سرعة التفاعل الكيميائي

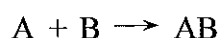
تُصنّف التفاعلات حسب سرعتها إلى :

1. تفاعلات سريعة : (تفاعلات الانفجار) مزيج قابل للاحتراق ، ترسيب أملاح غير قابلة للانحلال .
2. تفاعلات متوسطة السرعة : أسترة بعض الكحولات .

3. تفاعلات بطيئة : تشكُّل الصدا - تفكُّك الزيت - تفاعلات جيولوجية .

يُعبَّر عن سرعة التفاعل : بتغير تركيز المادة المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل

في واحدة الزمن . وتُقَدَّر بواحدة مول/ليتر.ثانية mol/L.s .



$$V = \frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt}$$

أو بالشكل :

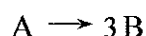
$$V = +\frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

حيث تُعبَّر الأقواس عن تركيز المادة داخل القوسين و t عن الزمن وتدل الإشارة الموجبة على تزايد تركيز المادة AB بمرور الزمن ، بينما تدل الإشارة السالبة على تناقص تركيز كل من A و B بمرور الزمن ، وبذلك تأخذ السرعة قيماً موجبة دوماً .

عندئذٍ يمكن أن نُعبَّر عن سرعة أي تفاعل كيميائي من خلال سرعة اختفاء المواد المتفاعلة أو سرعة تشكُّل نواتج التفاعل وغالباً ما تكون سرعة الاختفاء مساويةً إلى سرعة التشكُّل في حال الأمثال الستيكويومترية متساوية على اعتبار أن سرعة التفاعل الكيميائي في أي لحظة تساوي إلى مشتق التركيز (النفاضلي الجزئي) بدلالة الزمن .

أما إذا كانت الأمثال الستيكويومترية للتفاعل غير متساوية ، كما هو الحال في

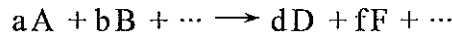
التفاعل التالي :



فإن سرعة تشكُّل B (d[B]/dt) لا تساوي إلى سرعة اختفاء A (-d[A]/dt) . وإنما تكون سرعة تشكُّل B أكبر بثلاث مرات من سرعة اختفاء المادة A أي أن اختفاء مول واحد من المادة A يوافق تشكُّل ثلاث مولات من المادة B عندئذٍ تكتب سرعة التفاعل السابق بالشكل :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt}$$

وبشكل عام فإن سرعة تفاعل كيميائي ما يكون تابعاً لتركيز جميع المواد المتفاعلة والنتيجة عن التفاعل وبتطبيق هذه العلاقة على التفاعل العام التالي :



يُنتج لدينا :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = +\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} \quad (1.5)$$

أي أن سرعة التفاعل الكيميائي تابع لتركيز جميع المواد المتفاعلة والنتيجة عن التفاعل ، أي :

$$V = f(c_A, c_B, \dots, c_D, c_F \dots)$$

تُعبّر العلاقة (1.5) عن المعادلة الرياضية لسرعة التفاعل الكيميائي .

وغالباً ما يُعبّر عن قانون السرعة بالعلاقة البسيطة التالية :

$$V = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}$$

$$V = k [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad \text{أو :}$$

حيث : k ثابت السرعة وهو يتغير بتغير درجة الحرارة ومستقل عن تغير تركيز المواد المتفاعلة ، n_1 و n_2 المراتب الجزئية للمواد المتفاعلة A و B على التوالي ومجموعها يساوي مرتبة التفاعل الكلي .

وعلى سبيل المثال : إذا كان التناسب طردي بين تركيز المادة A وسرعة

التفاعل $\Leftarrow n_1 = 1$ ، وإذا كانت السرعة تتناسب مع مربع تركيز المادة B

$\Leftarrow n_2 = 2$. وبالتالي فإن المرتبة الكلية للتفاعل هي $n = n_1 + n_2 = 1 + 2 = 3$.

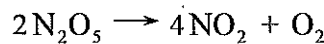
وتصبح عبارة (علاقة) سرعة التفاعل بالشكل :

$$V = k [A][B]^2$$

تجدر الإشارة هنا إلى أن معادلة السرعة وثابت السرعة ومرتبة التفاعل

مقادير تجريبية بحتة لا يمكن التنبؤ عنها من الأمثال الستوكيومترية التي تظهر في

معادلة التفاعل مثلاً نلاحظ أن تفكك N_2O_5 التالي :



هو تفاعل من المرتبة الأولى وذلك لأن سرعة التفاعل تأخذ الشكل التالي :

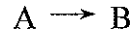
$$V = k_1 [N_2O_5]$$

مما سبق نلاحظ أن مرتبة التفاعل هي التي تتحكم بالصيغة الرياضية لقانون السرعة وبالتالي هي التي تتحكم بالكيفية التي تتغير فيها تراكيز مكونات الجملة مع الزمن لذا فإن تحديد مرتبة التفاعل الجزئية بالنسبة للمواد المختلفة التي تساهم في التفاعل تُعتبر من أولى الأهداف التجريبية لدراسة الحركية .

1.2.5 تفاعلات المرتبة الأولى

هي تلك التفاعلات التي تدل فيها التجربة ، على أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز مادة واحدة فقط من المادة المتفاعلة .

ليكن لدينا التفاعل التالي :



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل التفاضلي التالي :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \quad (2.5)$$

حيث : $[A]$ تركيز المادة المتفاعلة ، k_1 ثابت سرعة التفاعل ، $-\frac{d[A]}{dt}$ تناقص تركيز المادة مع الزمن .

* فعند الزمن $t = 0$ فإن : تركيز $[A]$ يساوي التركيز البدائي وليكن a ، تركيز المواد الناتجة $[B]$ يساوي الصفر .

* عند الزمن t فإن تركيز $[A]$ سيصبح $(a - x)$. إذا فرضنا أنه خلال الفاصل الزمني قد تفاعل x من المادة المتفاعلة . وبالتالي سيكون تركيز $[B]$ مساوياً إلى x .

فتعطى سرعة التفاعل عند اللحظة t :

$$-\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \quad (3.5)$$

وبالإصلاح :

$$\frac{dx}{a-x} = k_1 dt \quad (4.5)$$

وبمكاملة العلاقة (4.9) عندما يتغير التركيز من 0 إلى x الموافق لتغير الزمن من 0 إلى t نجد :

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = k_1 \int_0^t dt$$

ومنه :

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (5.5)$$

ومن العلاقة السابقة يعطى ثابت السرعة لتفاعل مرتبة أولى كما يلي :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (6.5)$$

وذلك إذا عرفنا التركيز البدائي a للمادة المتفاعلة وكذلك x في لحظة زمنية معينة وتكون واحدة k_1 بالنسبة لتفاعل مرتبة أولى هو مقلوب الزمن (h^{-1} و min^{-1} و sec^{-1}) . ويمكننا إيجاد وحساب قيمة k_1 دون الحاجة لمعرفة التركيز البدائي a . وذلك ابتداءً من العلاقة (1.5) بإعادة ترتيبها نجد :

$$\ln(a) - \ln(a-x) = k_1 t$$

ومنه بالإصلاح :

$$\ln(a-x) = -k_1 t + \ln a \quad (7.5)$$

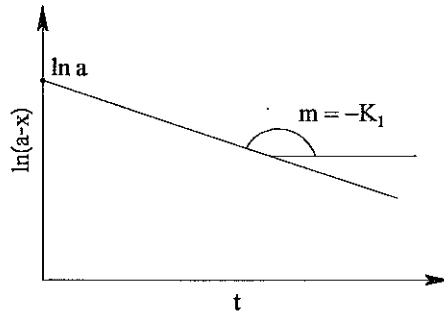
فبرسم بياني تغير $\ln(a-x)$ بدلالة t ، فإننا نحصل على خط مستقيم ، يدل على أن التفاعل هو من المرتبة الأولى ، وبنفس الوقت يعطينا ميل المستقيم قيمة k_1 . أما تقاطع المستقيم مع المحور الممثل لقيم $\ln(a-x)$ فتعطينا قيمة $\ln a$. كما هو موضح بالشكل (1.5) .

حساب زمن نصف التفاعل

إن زمن نصف التفاعل يُعرّف بأنه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المواد المتفاعلة ، ويتم حسابه بالتعويض بالعلاقة (6.9) بعد معرفة أن التركيز قد تغيّر من a إلى $a/2$ ومنه :

$$\ln \frac{a}{a/2} = k_1 t_{1/2} \Rightarrow$$

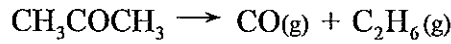
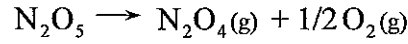
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} \quad (8.9)$$



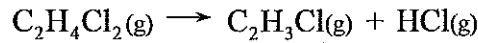
الشكل (1.5)

حساب زمن نصف التفاعل

ومنّه نستنتج أن زمن نصف التفاعل يتناسب مع مقلوب ثابت السرعة وليس له علاقة بالتركيز بالنسبة لتفاعلات المرتبة الأولى .
ومن الأمثلة على تفاعلات المرتبة الأولى :



مسألة : ليكن لدينا التفاعل التالي :



هو تفاعل من المرتبة الأولى ، فإذا كانت ثابتة سرعة التفاعل عند الدرجة 450°C يساوي $3.10 \times 10^{-14} \text{ sec}^{-1}$. احسب الزمن اللازم لكي يتفاعل نصف كمية المواد المتفاعلة . ثم احسب الزمن اللازم لكي يتفاعل 90% من المادة المتفاعلة :

الحل :

1. حساب زمن نصف التفاعل :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1} = \frac{0.693}{3.10 \times 10^{-14}} = 233 \text{ sec}$$

2. في الطلب الثاني حساب الزمن لكي يتفاعل 90% من المواد الداخلة في التفاعل ويمكن ذلك من العلاقة التالية :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

حيث $x = 90$ ، $a = 100$

$$a - x = 100 - 90 = 10$$

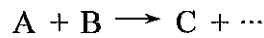
نعوض بالعلاقة السابقة :

$$3.10 \times 10^{-14} = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{10} \Rightarrow$$
$$t = \frac{1}{3.10 \times 10^{-14}} \ln \frac{100}{10} = 742 \text{ sec}$$

2.2.5 تفاعلات المرتبة الثانية

هي تلك التفاعلات التي تدل فيها التجربة على أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع جداء تركيزي مادتين أو مع مربع تركيز مادة واحدة من مواد التفاعل .

ليكن لدينا التفاعل :



إن سرعة هذا التفاعل تأخذ عدة أشكال :

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{dc}{dt} = k_2 [A][B] \\
 &= k_2 [A]^2 \\
 &= k_2 [B]^2
 \end{aligned}$$

* فإذا كان تركيز [A] في اللحظة $t = 0$ يساوي a . وتركيز [B] في نفس اللحظة يساوي b .

* أما عند الزمن t فإن تركيز [A] يصبح $(a - x)$. إذا فرضنا أنه خلال الفاصل الزمني قد تفاعل x من المادة المتفاعلة . أما تركيز [B] يصبح $(b - x)$.

فتعطى علاقة السرعة بالشكل التالي :

$$V = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (9.5)$$

فإذا أخذنا الحالة عندما يكون $A = B$ أي $a = b$ فيكون لدينا :

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (10.5)$$

وبالإصلاح :

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \quad (11.5)$$

وبالمكاملة نحصل :

$$\begin{aligned}
 \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} &= k_2 \int_0^t dt \\
 \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} &= k_2 t \quad (12.5)
 \end{aligned}$$

ومن العلاقة السابقة تعطى ثابتة السرعة لتفاعل من المرتبة الثانية :

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (13.5)$$

ومن هنا نجد أن واحدة ثابتة السرعة لتفاعل مرتبة ثانية هي $\text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$.

ويمكن من العلاقة (12.5) حساب ثابت السرعة ، وذلك بالرسم البياني لتغير $1/a - x$ بدلالة الزمن فينتج لدينا مستقيم ميله يعطي ثابت السرعة . وتقاطعه

مع محور $1/a - x$ يعطي قيمة $1/a$. وأيضاً يدلنا على أن التفاعل من المرتبة الثانية .

حساب زمن نصف التفاعل

من العلاقة (12.5) وبعد معرفة أن التركيز قد تغير من a إلى $a/2$ نُبدل :

$$\frac{1}{a/2} - \frac{1}{a} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

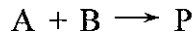
أما في الحالة العامة والتي يكون فيها $a \neq b$ فعلاقة السرعة تعطى :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(b - x)$$

وبعد الإصلاح والمكاملة نجد :

$$k_2 t = \frac{1}{a - b} \left(\ln \frac{a - x}{b - x} - \ln \frac{a}{b} \right)$$

مثال : إذا كان من أجل التفاعل :



يُمثل قانون السرعة بالشكل :

$$-\frac{dA}{dt} = k_2 [A][B]$$

حيث $k_2 = 0.02 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ، فماذا تكون النسبة المئوية المتفاعلة من المادة A

بعد مضي 15 دقيقة عندما يكون $a = b = 0.1 \text{ M}$ ، أوجد زمن نصف التفاعل .

الحل : بما أن $a = b$ فإننا نستخدم العلاقة التالية :

$$\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = k_2 t \Rightarrow \frac{1}{a - x} = k_2 t + \frac{1}{a}$$

نعوض كل قيمته :

$$\frac{1}{a - x} = 0.02 \times 15 + \frac{1}{0.1}$$

$$a - x = 0.097087$$

$$0.1 - x = 0.097087$$

$$x = 2.91 \times 10^{-3} \text{ A}$$

أما النسبة المئوية المتفاعلة من المادة A :

$$\frac{2.91 \times 10^{-3} \times 100}{0.1} = 2.91\%$$

* زمن نصف التفاعل :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} = \frac{1}{0.02 \times 0.1} = 500 \text{ min}$$

3.5 العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل

a. طبيعة المواد المتفاعلة

إن سرعة التفاعل تختلف باختلاف المادة الداخلة في التفاعل ، حيث أنها تلعب دوراً كبيراً وذلك لأن التفاعل الكيميائي هو عبارة عن تصادم بين جزيئات التفاعل . ويرافق ذلك تغير في ترتيب الذرات وتفكك روابط وتشكيل روابط جديدة ، لذلك فإن طبيعة هذه المواد المتفاعلة يؤثر بشكل مباشر على سرعة التفاعل .

b. تركيز المواد المتفاعلة

إن التفاعل الكيميائي يحصل نتيجة تصادم الجزيئات المتفاعلة مع بعضها ، حيث أنه عند التصادم يحصل تغطية الكترونية وتأثير متبادل بين الذرات وبالتالي يحصل تغير وإعادة ترتيب للجزيئات المتصادمة . ولكن الشرط الأساسي لحدوث أي تفاعل كيميائي هو حدوث اصطدامات فعالة بين جسيمات المواد الداخلة في التفاعل . وبالتالي فإن زيادة تركيز المواد المتفاعلة يؤدي جعل الجسيمات متقاربة مما يزيد من احتمال التصادم الفعال فيما بينها فتزداد نتيجة لذلك سرعة التفاعل .

c. تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

وُجد تجريبياً أن سرعة التفاعل تزداد بازدياد درجة الحرارة ، ويمكن تفسير ذلك اعتماداً على نظرية التصادمات ، بحيث أنه عندما تزداد درجة الحرارة فهذا يؤدي لزيادة الطاقة الحركية للجزيئات وبالتالي تزداد التصادمات . وبما أننا زدنا الطاقة الحركية للجزيئات فإن هذه الجزيئات تصبح قادرة أكثر على تحطيم الروابط

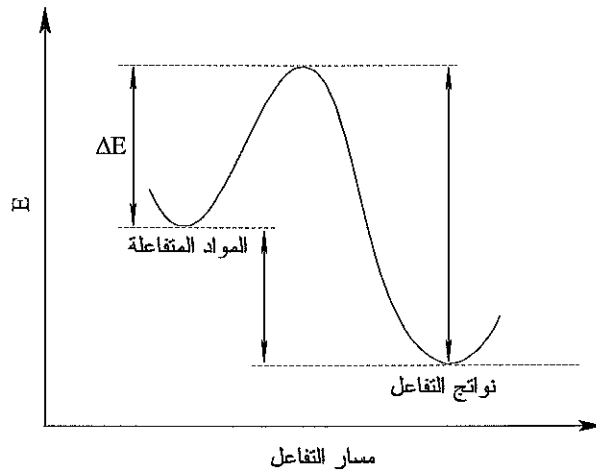
وتشكيل روابط جديدة أي أن التصادمات الفعّالة تزداد بازدياد الحرارة ومن ثم تزداد سرعة التفاعل .

ولقد وجد الباحثين علاقات تجريبية مختلفة بين سرعة التفاعل بتغير درجة الحرارة ، ولكن العلاقة الأهم كان قد أوجدها أرينوس والتي سُمّيت باسمه وهي تعطي بالعلاقة التالية :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

حيث : k ثابت سرعة التفاعل ، A ثابت أرينوس E_a الطاقة التنشيطية ، R ثابت الغازات العام ، T درجة الحرارة المطلقة .

إن الطاقة التنشيطية هي عبارة عن الطاقة التي تحتاجها جزيئات المواد المتفاعلة لكي تستطيع أن تبدأ بتغيرات داخلية كتحطيم روابط وتشكيل روابط أخرى بعد ذلك ، وينتج عنها نواتج التفاعل والتي تكون طاقتها أقل من طاقة المواد المتفاعلة والشكل التالي يوضح ذلك .



الشكل (2.9)

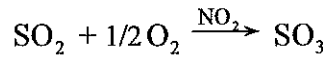
تغير الطاقة نتيجة اصطدام ذرتين لتشكيل نواتج التفاعل

d تأثير الوسيط

إن المواد الوسيطة هي مواد تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي ولكن بدون أن تدخل في التفاعل نفسه أي أن نواتج التفاعل تخرج وليس لها علاقة مع الوسيط ، أي أن الوسيط يدخل ويخرج من التفاعل دون أن يحدث له أي تغيير ، فالوسيط يزيد من سرعة التفاعل آلاف وملايين المرات أحياناً وكذلك فإنها تجعل بعض التفاعلات تحدث عند الشروط العادية والتي بدونها لا تحدث . لا يؤثر الوسيط في التفاعلات المتوازنة على حالة التوازن وإنما يزيد سرعة الوصول إلى حالة التوازن . والوسيط إما أن يكون عنصر كيميائي بسيط مثل المعادن واللامعادن ، أو مركب كيميائي كالأكاسيد .

تُقسم الوساطة إلى قسمين :

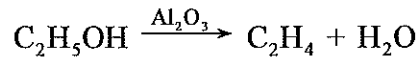
1. الوساطة المتجانسة : ويكون فيها الوسيط والمواد المتفاعلة من طور واحد وكمثال على ذلك تفاعل أكسدة غاز SO_2 إلى SO_3 بوجود الوسيط NO_2 الغازي .



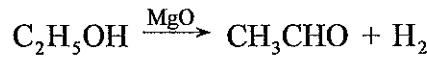
أي أن المواد المتفاعلة والوسيط عبارة عن مواد غازية . يلعب تركيز الوسيط في الوساطة المتجانسة دوراً رئيسياً في تأثيره على سرعة التفاعل .

2. الوساطة غير المتجانسة : يكون فيها الوسيط والمواد المتفاعلة من طورين مختلفين .

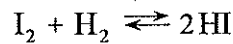
مثال تحول الكحول الإيثيلي إلى إيثيلين بوجود وسيط Al_2O_3 (صلب) :



وأيضاً تحول الكحول الإيثيلي إلى أسيت ألدهيد بوجود وسيط من MgO (صلب) :



مثال : احسب الطاقة التنشيطية لتفاعل تشكّل يوديد الهيدروجين :



إذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل عند الدرجة 356°C يساوي 3.0×10^{-4} وعند الدرجة 508°C يساوي 1.6×10^{-1} بوحدة $\text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ، $R = 1.987$.

الحل :

$$T_1 = 356 + 273 = 629^{\circ}\text{K}$$

$$T_2 = 508 + 273 = 781^{\circ}\text{K}$$

نعوض في العلاقة :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{1.6 \times 10^{-1}}{3.0 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{1.987} \left(\frac{1}{629} - \frac{1}{781} \right)$$

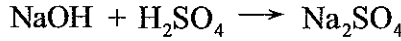
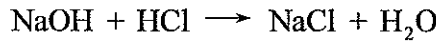
$$E_a = 40376 \text{ cal} \approx 40.376 \text{ Kcal}$$

(محاضرة 10)

التوازن الكيميائي ومبدأ لوشاتولييه

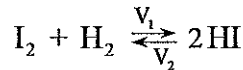
1.6 مفهوم التوازن الكيميائي

من المعلوم أن التفاعلات الكيميائية ، يمكن أن تُعرف بأنها تفاعلات تامة (لاعكوسة) أو تفاعلات عكوسة ، فالتفاعلات الكيميائية اللاعكوسة أو التامة هي التفاعلات التي تسير حتى النهاية باتجاه واحد .



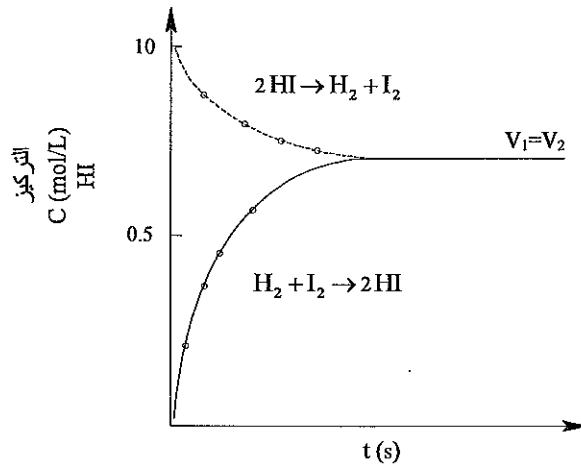
أما التفاعلات العكوسة (المتوازنة) : فيمكن أن تنتمي إليها معظم التفاعلات الكيميائية المعروفة وهي التفاعلات التي تحدث في كلا الاتجاهين المتعاكسين بآن واحد ، حيث أن نواتج التفاعل الناتجة من التفاعل المباشر لها القدرة على التفكك أو أن تتفاعل مع بعضها لتُشكّل من جديد المواد الداخلة بالتفاعل . ويحصل عندها توازن عندما لا يكون هناك تغيير في تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل المباشر .

لنأخذ مثال على ذلك تفاعل تشكّل يوديد الهيدروجين الناتج من تفاعل أبخرة اليوديد مع غاز الهيدروجين ضمن وعاء مغلق عند درجة حرارة وضغط مناسبين . كما هو موضّح بالتفاعل التالي :



ففي بداية التفاعل يكون تركيز كل من المواد المتفاعلة (الهيدروجين واليوديد) كبيراً وبالتالي فإن سرعة التفاعل المباشر V_1 أي (تشكّل HI) تكون أعظمية ، ومع مرور الزمن يتناقص تركيز المواد المتفاعلة (I_2 ، H_2) لتحوّل جزء منها إلى نواتج تفاعل HI . وبالتالي نتيجةً لذلك ستتناقص سرعة التفاعل المباشر V_1

تدريجياً حتى تصل إلى لحظة معينة لا تتغير فيها تراكيز H_2 ، I_2 بتغير الزمن ، أي تكون السرعة V_1 ثابتة . كما هو موضح بالشكل (1.5) ، الممثل لتغير تراكيز H_2 ، I_2 . حيث كما هو ملاحظ يصبح الخط أفقياً :



الشكل (1.6)

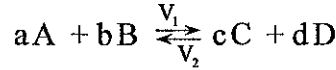
تغير تركيز HI مع الزمن

وبالعكس يكون تركيز المواد الناتجة عن التفاعل أي HI معدوماً ، وكذلك سرعة التفاعل العكسي معدومة ، ولكن مع الزمن تبدأ نواتج التفاعل HI بالتشكل ويزداد تركيزها بازدياد الزمن . مما يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل العكسي V_2 ، حتى تصل إلى لحظة معينة يصبح فيها تغير تركيز HI مع الزمن ثابتاً كما هو موضح بالشكل (1.5) حيث يصبح الخط الممثل للتفاعل العكس أفقياً . وهكذا نلاحظ مما سبق أن سرعة التفاعل المباشر V_1 تتناقص ، وتزداد سرعة التفاعل العكسي V_2 ، حتى لحظة معينة تصبح عنده سرعة التفاعل المباشر مساوية لسرعة التفاعل العكسي أي $V_1 = V_2$. ونقول عندئذٍ أن التفاعل أصبح في حالة توازن كيميائي . وذلك ضمن شروط محددة من الضغط ودرجة الحرارة . بحيث تبقى التراكيز ثابتة وفي حالة توازن ، وتسمى بالتراكيز التوازنية .

يمكن أن نعرف التوازن الكيميائي في التفاعل ، بأنه تلك الحالة لجملة المواد المتفاعلة التي تصبح فيها سرعتا التفاعلين المتعاكسين متساوية .

2.6 قانون فعل الكتلة

ينص قانون فعل الكتلة على أن نسبة جداء تراكيز المواد الناتجة عن التفاعل (مقدرة mol/L) إلى جداء تراكيز المواد الداخلة في التفاعل في لحظة التوازن الكيميائي ، هي مقدار ثابت في درجة حرارة معينة فليكن لدينا التفاعل العام العكوس (المتوازن) الذي يجري في مرحلة واحدة بين المادتين A و B لتشكل مادتين C و D .



حيث : V_1 سرعة التفاعل المباشر ، V_2 سرعة التفاعل العكسي .

فطبقاً لقانون الكيمياء الحركية الأساسي فإن :

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad (1.6)$$

$$V_2 = k_2[C]^c[D]^d \quad (2.6)$$

$$V_1 = V_2 \quad \text{وعند حدوث التوازن :}$$

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

أو :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (3.6)$$

غير أن النسبة k_1/k_2 ثابتة القيمة لأن k_1 ، k_2 هما مقداران ثابتان من أجل التفاعل المدروس ويُرمز لها بالرمز K_c . فتصبح العلاقة (3.5) بالشكل التالي :

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (4.6)$$

وهذه العلاقة تُثبت صحة قانون فعل الكتلة الذي ذكرناه سابقاً .

ومن العلاقة (4.5) يمكننا أن نلاحظ ما يلي :

- عندما $K_c > 1$ فهذا يعني أن التفاعل يسير بمقدار كبير من اليسار إلى اليمين أي في الاتجاه المباشر .

- عندما $K_c < 1$ فهذا يعني أن التفاعل لا يسير بمقدار كبير من اليسار إلى اليمين بل في الاتجاه العكسي .

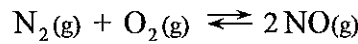
- عندما $K_c = 1$ هذا يعني أن جداء تراكيز المواد الناتجة عن التفاعل يساوي إلى جداء تراكيز المواد الداخلة في التفاعل .

يمكن أن يُطبَّق قانون فعل الكتلة على التفاعلات المتوازنة الغازية ، حيث تُستبدل التراكيز بالضغوط الجزئية للغازات في التفاعل المتوازن . ويُرمز لثابت التوازن بالرمز K_p . بحيث تصبح العلاقة (4.5) بالشكل التالي :

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (5.6)$$

حيث تُمثِّل P_D ، P_C ، P_B ، P_A : الضغوط الجزئية التوازنية للمواد A ، B ، C ، D على التوالي في التفاعل المتوازن الغازي .

وكمثال على التفاعلات المتوازنة الغازية التفاعل التالي :



فيعطى ثابت التوازن للتفاعل السابق بالشكل التالي :

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}}$$

يمكن إيجاد علاقة بين ثابت التوازن K_c بدلالة التراكيز و K_p ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية لمكونات المزيج الغازي ، وذلك باستخدام المعادلة العامة للغازات .

$$P_i V_i = n_i R T$$

$$P_i = \frac{n_i}{V_i} R T \quad \text{أو :}$$

حيث : P_i الضغط الجزئي للمكون i ، n_i عدد المولات للمكون i في المزيج الغازي المتوازن ، n_i/V_i التركيز للمكون i (مول/ليتر) .

لذلك فإنه من المادة (الغاز) A يمكن أن نكتب الضغط الجزئي لها :

$$P_A = [A]_i R T$$

وبشكلٍ عام :

$$P_A^a = [A]^a (R T)^a$$

نعوض في العلاقة (5.6) قيم الضغوط الجزئية للمكونات A ، B ، C ، D :

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c \times [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \times [B]^b (RT)^b}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad \text{ومنه :}$$

نلاحظ أن الطرف الأول للجداء يُمثل ثابت التوازن بدلالة التركيز K_c وبالتالي :

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} \quad (6.6)$$

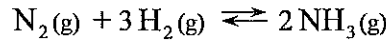
حيث Δn تُمثل تغيّر عدد المولات في التفاعل المتوازن أي :

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

فعندما $\Delta n = 0$ ، أي أن التفاعل المتوازن لا يترافق بتغيّر في عدد المولات فإن ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التركيز K_c يساوي ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغوط الجزئية K_p أي :

$$K_p = K_c$$

مثال 1 : أوجد قيمة ثابت التوازن K_c في الدرجة 500°C للتفاعل المتوازن التالي :



وذلك باعتبار أن K_p يساوي $1.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$ عند نفس الدرجة من الحرارة ،

$$R = 1.987$$

الحل : يمكن حساب K_c من العلاقة : $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2 \text{ mol}$$

$$T = 500 + 273 = 773^\circ\text{K}$$

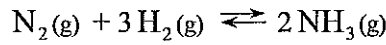
$$R = 0.082 \text{ L.atm/mol.K}$$

وبالتعويض نحصل على :

$$1.5 \times 10^{-5} = K_c (0.082 \times 773)^{-2}$$

$$K_c = \frac{1.5 \times 10^{-5}}{(0.082 \times 773)^{-2}} = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{0.082 \times 773} = 6.04 \times 10^{-2} \text{ L}^2/\text{mol}^2$$

مثال 2 : أوجد قيمة ضغط غاز النشادر عند التوازن للتفاعل المتوازن التالي :



مع العلم أن $P_{\text{N}_2} = 6571 \text{ Pa}$ و $P_{\text{H}_2} = 30380 \text{ Pa}$ وأن قيمة ثابت التوازن K_p يساوي $5.34 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-2}$.

الحل : نطبق قانون فعل الكتلة بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعل السابق ينتج :

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

بالتعويض بالقيم نحصل على :

$$5.34 \times 10^{-8} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{6571 \times (30380)^3}$$

$$P_{\text{NH}_3}^2 = 17.996 \times 10^2 \text{ Pa}$$

3.6 وحدات ثابت التوازن

ثمة طريقتان للتعامل مع وحدات ثابت التوازن :

الطريقة الأولى : عندما نعيّن ثابت التوازن بمحض التجربة ، فمن أجل

التفاعل :



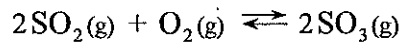
فيحسب ثابت التوازن بقياس تراكيز كل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن

التفاعل :

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\text{mol/L} \times \text{mol/L}}{\text{mol/L}} = \text{mol/L}$$

فتكون وحدات الجواب mol/L هي وحدة ثابت التوازن .

وبالمثل من أجل التفاعل :



$$K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} \quad \text{إذ أن :}$$

فتكون وحدات K_p :

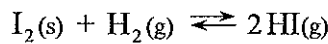
$$\frac{\text{atm}^2}{\text{atm}^2 \text{atm}} \quad (\text{جو}^{-1}) \quad \text{أو} \quad \frac{P_a^2}{P_a^2 P_a} \quad (\text{باسكال}^{-1})$$

إذن تتغير وحدات ثابت التوازن على حسب التفاعل المعني .

الطريقة الثانية : عندما نستخدم الترموديناميك في معالجة ثوابت التوازن .
تكون كلها عديمة الأبعاد أي أنها ليس لها واحدة .

4.6 التوازن الكيميائي في الجمل غير المتجانسة

هي عبارة عن توازن كيميائي يحصل في جملة متوازنة التي فيها المادة المتوازنة في أكثر من طور (غاز وصلب ، صلب وسائل) . لنأخذ التوازن التالي كمثال :



يلاحظ من التفاعل السابق أنه يحوي طورين (صلب وغاز) الصلب هو اليود النقي والطور الغازي يتكون من الهيدروجين ويوديد الهيدروجين .

إن ثابت التوازن لهذا التفاعل بدلالة التركيز :

$$K_c = \frac{[HI(g)]}{[I_2(s)][H_2(g)]}$$

وبما أن المواد الصلبة والسائلة لها كثافة محدّدة من أجل حجم معيّن ، فإن الكثافة لا تتأثر بطبيعة التفاعلات الكيميائية ويمكن إدخال قيمة تركيز المواد مباشرة مع قيم ثابت التوازن لأنها كلها ثوابت وبالتالي نكتب ثابت التوازن كما يلي :

$$K_c [I_2(s)] = K'_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)]}$$

وبشكل عام يمكن القول أن تركيز أي مادة صلبة نقية أو سائلة نقية يبقى ثابتاً. عند ثبات درجة الحرارة وبالتالي لا تدخل تراكيز مثل هذه الأجسام الصلبة أو السائلة في علاقة ثابت التوازن غير المتجانس .
وإذا أردنا أن نُعبّر عن ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعل السابق نجد :

$$K'_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}}$$

ولإيجاد علاقة بين ثابت التوازن K'_c بدلالة التراكيز وثابت التوازن K'_p بدلالة الضغوط الجزئية . فيكون اعتماداً على قانون الغازات العام :

$$P V = n R T$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R T} \quad *$$

$$K'_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]} = \frac{(n_{HI}/V)^2}{n_{H_2}/V} \quad **$$

نعوّض * في العلاقة ** :

$$K'_c = \frac{(P_{HI}/RT)^2}{P_{H_2}/RT} = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}} / RT \quad **$$

$$K'_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}} \quad \text{ولكن :}$$

وبالتعويض نجد :

$$K'_c = K'_p / R T \quad (7.5)$$

مما سبق يمكن أن نستنتج أنه في حال التفاعلات المتوازنة غير المتجانسة لا يتأثر التوازن الكيميائي غير المتجانس بإضافة أو إنقاص الجسم الصلب أو السائل النقي ، حيث تؤخذ المولات الغازية فقط بعين الاعتبار عند دراسة انزياح التوازنات لدى تغيير التراكيز أو الضغوط .

5.6 العوامل المؤثرة على ثابت التوازن ومبدأ لوشاتوليه

كنا قد ذكرنا أن التوازن هو حالة ثابتة ، في حال ثبات العوامل الخارجية المطبقة ، ولكن أي تغيير في العوامل الخارجية المطبقة على التوازن ، فإنه يمكن أن ينزاح التوازن لأحد الاتجاهات ، إما باتجاه التفاعل المباشر أو العكسي ، وقد قدم العالم لوشاتوليه قانوناً ، وضع فيه كيف تتغير حالة التوازن في حال تغير العوامل الخارجية المطبقة .

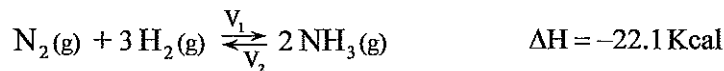
وينص هذا القانون : على أنه إذا خضعت جملة متوازنة لتأثير عامل خارجي (ضغط ، حرارة ، تركيز) فإن التوازن ينزاح في الاتجاه الذي يؤدي إلى إضعاف التأثير الخارجي المسبب لتغير حالة التوازن .

وسوف ندرس العوامل المؤثرة على تغير حالة التوازن كل منها على حدة :

1.5.6 تأثير درجة الحرارة

يؤدي ارتفاع درجة الحرارة لتفاعل متوازن إلى إزاحة التوازن للجهة التي تكون فيها الجملة ماصة للحرارة ، والعكس صحيح . أي أن الجملة تحاول التخلص من الحرارة بتوجيه التوازن لجهة التفاعل الذي يحتاج لحرارة ، وبذلك تكون الجملة قد تخلصت من الحرارة الفائضة التي أخذتها .

لنأخذ على سبيل المثال التفاعل :

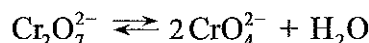


من معادلة التفاعل نلاحظ أن التفاعل بالاتجاه المباشر ، هو تفاعل ناشئ للحرارة أما التفاعل المعاكس فهو تفاعل ماص للحرارة لذلك فعندما نزيد من درجة حرارة التفاعل المتوازن فنلاحظ أن التوازن قد انزاح بالاتجاه المعاكس أي في اتجاه تشكّل الهيدروجين والآزوت .

2.5.6 تأثير التركيز

وفقاً لمبدأ لوشاتوليه ، فإن زيادة تركيز أحد مكونات تفاعل كيميائي متوازن يؤدي على إزاحة التوازن في الاتجاه الذي تستهلك فيه هذه الزيادة من التركيز .

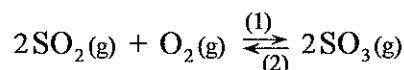
وعلى العكس فإن تناقص تركيز أحد مكونات التفاعل المتوازن يؤدي إلى إزاحة التوازن في الاتجاه الذي يتشكل فيه هذا المكون ، فمن أجل التفاعل المتوازن التالي :



حيث تتلون أملاح ثنائي الكرومات في الوسط الحمضي بلون برتقالي (لون الشاردة $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) أما أملاح الكرومات فتتلون في الوسط الأساسي بلون أصفر (لون الشاردة CrO_4^{2-}) وتوجد في حالة توازن مع شاردة ثنائي الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ذات اللون البرتقالي وذلك حسب الوسط الموجودة فيه . فعند إضافة زيادة من هيدروكسيد الصوديوم سوف ينزاح التوازن في الاتجاه الذي يؤدي إلى زيادة تركيز الشاردة CrO_4^{2-} ويظهر لون المحلول باللون الأصفر وهو اللون المميز لشاردة الكرومات CrO_4^{2-} ، وعلى العكس فإنه عند إضافة عدة قطرات من محلول حمض الكبريت 2N ، فإن التوازن ينزاح في الاتجاه الذي يؤدي إلى زيادة تركيز شاردة ثنائي الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ويظهر باللون البرتقالي وهو اللون المميز لشاردة ثنائي الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ وعند حدوث التوازن يصبح تركيز الشاردة $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ أعلى مما كان عليه في حالة التوازن الأولى .

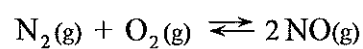
3.5.6 تأثير الضغط

يؤثر الضغط على التفاعلات المتوازنة الغازية بشكل كبير ، وحيث أن الضغط يتناسب طردياً مع عدد المولات الغازية . لذلك فعند زيادة الضغط على جملة متوازنة ، فإن التوازن ينزاح لجهة التفاعل الذي يرافقه تشكل عدد أقل من المولات الغازية والعكس صحيح . فمن أجل التفاعل المتوازن التالي :



نلاحظ أن التفاعل الذي يجري بالاتجاه المباشر (تفاعل 1) أي باتجاه تشكل جزيئين من SO_3 يرافقه زيادة في الضغط (نقصان في الحجم) ، كونه يتشكل من جزيئين SO_3 عوضاً عن ثلاث جزيئات غازية من المواد المتفاعلة ($+\text{SO}_2 + \text{O}_2$) وبالتالي فإن زيادة الضغط سوف يؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه الذي يحوي عدد أقل

من جزيئات الغاز أي باتجاه تشكّل SO_3 .بينما تتأقّص الضغط يؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه العكسي (2) . أي باتجاه تفكك SO_3 . أما في حالة التفاعلات الغازية المتوازنة التي يرافقها تغيير في عدد المولات فإن الضغط لا يؤثر على توازنها .



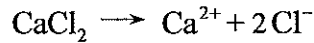
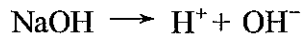
(محاضرة 11+12) التوازنات الشاردية في المحاليل p^H المحلول - الحممة - وقاء المحاليل

1. الكهرلينات

إن المركبات الكيميائية توجد بصورة عامة تبعاً لناقليتها الكهربائية على شكلين : إما مركبات كهرلينة أو مركبات لاكهرلينة .

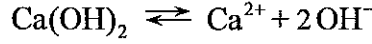
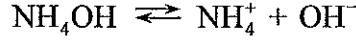
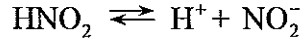
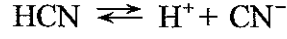
فالمركبات الكهرلينة : هي المركبات التي تنتشر في محاليلها إلى شوارد موجبة وأخرى سالبة وتكون ناقلة للتيار الكهربائي . ويشمل هذا النوع محاليل الأملاح والحموض والأسس في الماء . أما المركبات اللاكهرلينة ، فهي المركبات التي لا تنتشر في محاليلها إلى شوارد ولا تنقل التيار الكهربائي . ويشمل هذا النوع محاليل بعض المركبات العضوية (غير المتشردة) في الماء مثل السكر واليوريا .

تُقسَم المركبات الكهرلينة إلى قسمين : مركبات كهرلينة قوية ومركبات كهرلينة ضعيفة ، تكون الأولى كاملة التشرد في محاليلها وبالتالي فهي جيدة النقل للتيار الكهربائي ومن الكهرلينات القوية نذكر الحموض القوية والأسس القوية ، وبعض الأملاح كاملة الانحلال والتشرد ، حيث تنتشر مثل هذه الكهرلينات بشكل كامل وفق ما يلي :



أما الكهرلينات الضعيفة ، تكون ضعيفة التشرد في محاليلها المائية وناقليتها للتيار الكهربائي تكون معدومة ، وتكون جزيئاتها في حالة توازن مع شواردها الموجبة والسالبة في المحلول . ومن الكهرلينات الضعيفة نذكر الحموض والأسس

الضعيفة والأملاح الضعيفة الانحلال حيث تنتشر مثل هذه الكهرليات بشكل متوازن كما يلي :



إن الكهرليات سواء كانت قوية أو ضعيفة فإنها تنتشر في المحاليل المائية ، بشكل كامل أو جزئي لتعطي عدداً من الشحنات الموجبة ويساوي إلى عدد الشحنات السالبة الناتجة عن التثريد ، بحيث يحصل توازن كيميائي بين الكهرليت الذي لم ينتشر وبين شوارده المرافقة في المحلول . ويبقى المحلول معتدلاً كهربائياً .

2. الحموض والأمس

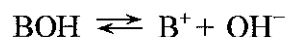
هناك تعاريف عديدة وشائعة للحمض والأمس ، وليس هناك اتفاق عام حول هذه التعاريف وقد أطلقت عدة نظريات . فكان أول تصنيف للمواد كحموض اعتمد على طعمها الحمضي . أما القلويات فقد عرفت بأنها المواد التي تستطيع أن تعدل الحمض .

كان يُظن أيضاً أن الحمض لابد وأن يحتوي على عنصر الأكسجين كموّن أساسي له ، ولكن في عام 1810 أوضح العالم ديفي أن حمض كلور الماء يحتوي فقط على الهيدروجين والكلور . وبعد وقت قصير اتفق على أن جميع الحموض تحوي الهيدروجين كعنصر أساسي .

ثم جاء بعد ذلك أرينيوس وأطلق نظرية (نظرية التفكك الكهرليتي) والتي تعتمد على أن الحمض هو كل مركب يتفكك في محاليله المائية ليعطي شوارد الهيدروجين H^+ كمل يلي :

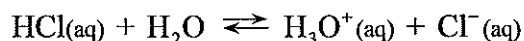


أما الأساس فهو كل مركب يتفكك أو يتشرد في محاليله المائية ليعطي شوارد الهيدروكسيل OH^- كما يلي :



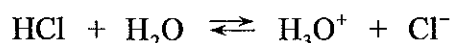
وبينما كانت تُعتبر وجهة نظر أرينيوس هذه تقدماً كبيراً في الكيمياء ولكنها لم تستطع أن تُفسّر بعض الخواص الحامضية والأساسية لبعض المركبات مثل الخواص الأساسية لغاز النشادر ، حيث أنه لا يحتوي على شاردة الهيدروكسيل بالإضافة إلى أن نظرية أرينيوس لم تستطع تفسير طبيعة البروتون في المحلول المائي ، إذ يمكن للبروتون أن يتميه ويرتبط بقوة أكبر إلى المذيب وليس من المقبول أن نفكر بأن الحمض يتفكك ليعطي بروتونات "حرة" .
لذلك ظهرت نظرية برونشتييد - لوري : وتبعاً لهذه النظرية تم تعريف الحمض على أنه المادة التي تميل إلى خسارة أو إعطاء البروتون والأساس هو المادة التي تميل إلى قبول أو إضافة البروتون .

وهكذا يمكن اعتبار تشرد HCl كجزيء يعطي بروتون (وبذلك يلعب دور الحمض) إلى الماء الذي يستقبل البروتون (يلعب دور الأساس) كما في التفاعل التالي :



أساس حمض

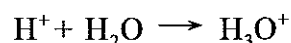
فالتفاعل السابق عكوس وذلك لأنه يمكن للشاردة Cl^- أن تقبل بروتون من H_3O^+ وتصبح HCl(aq) . ولذا لا بد أن تكون Cl^- أساساً و H_3O^+ حمضاً . وبما أن HCl و Cl^- يختلفان فقط ببروتون فهما يدعيان بالزوج الحمضي - الأساسي . وبشكل مشابه فإن H_2O و H_3O^+ يؤلفان زوج حمض - أساس مترافق . لتوضيح هذه الفكرة نعيد كتابة التفاعل السابق بالشكل التالي :



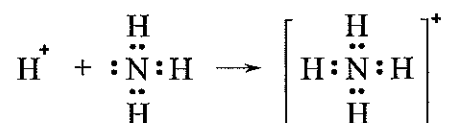
أساس	حمض	أساس	حمض
(1)	(2)	(2)	(1)

حيث يشير الرقم (1) إلى الزوج HCl و Cl^- والرقم (2) إلى الزوج H_3O^+ و H_2O . ووجد تفسير آخر للحموض والأسس وفق نظرية لويس : حيث اعتُبر أن الحمض هو أي مادة يمكنها أن تقبل الإلكترونات والأساس هو أي مادة تستطيع أن تُقِيم الإلكترونات .

فمثلاً عند حل حمض ما في الماء فإن جزيئة الماء التي لديها أزواج الكترونية حرة في ذرة الأكسجين تستطيع تقديمها إلى بروتون الحمض :

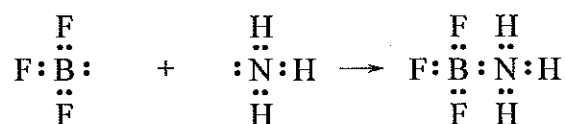


وكذلك في التفاعل التالي :



أساس لويس حمض لويس

فإن حمض لويس H^+ يقبل زوجاً الكترونياً من أساس لويس NH_3 . وكذلك التفاعل بين BF_3 و NH_3 . حيث في المركب الأول يلعب دور حمض لأنه قادر على استقبال الإلكترونات (إذ أن المدار الخارجي لذرة البور غير مكتمل) من جزيئة النشادر التي تحوي زوج الكتروني حر وبالتالي فجزيئة النشادر تلعب دور الأساس لمنحها الإلكترونات :



لعب دور أساس لعب دور حمض

وتبعاً لذلك فإنه ليس من الضروري أن تكون المادة الحمضية مانحة للبروتونات وإنما أي مركب يستقبل الإلكترونات يستطيع أن يلعب دور الحمض .

3.6 قوة الحموض والأسس

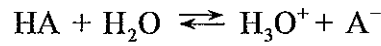
تدعى الحموض التي تعطي نتيجة تفككها شوارد H^+ بالحموض الهيدروجينية ، وتختلف قوة الحموض عن بعضها بمقدار تركيز شاردة H^+ في محلول الحمض .

فهناك حموض قوية حيث أن درجة تفككها أو تشردها كبيراً (تشرّد كامل) وبالتالي فهي كهليليات قوية ، وهناك حموض ضعيفة تكون درجة تفككها أو تشردها ضعيفة (تشرّد بشكل جزئي) وبالتالي فهي كهليليات ضعيفة ولا تتفكك في المحلول بشكل نهائي إنما تكون في حالة توازن . أما بالنسبة للحموض التي لها أكثر من وظيفة مثل حمض الفوسفور فتكون درجة تفكك أو تشرّد الوظيفة الأولى أكبر من درجة تشرّد الوظيفة الأخرى للحمض .

كذلك الأسس حيث تُقاس قوة الأساس بمقدار تركيز شوارد OH^- في محلول الأساس . فهناك أسس قوية تتشرد في المحلول بشكل كامل وتكون كهليليات قوية ، وأسس ضعيفة تتشرد أو تتفكك في المحلول بشكل جزئي وتكون كهليليات ضعيفة .

4.6 ثابت تشرّد الحموض الضعيفة K_a

عند حل حمض ضعيف مثل HA في الماء ، فإن هذا الحمض سوف يتشرد وبشكل جزئي في الماء معطياً شوارد H^+ أو (H_3O^+) و A^- ، وبذلك يأخذ الماء صفة حمضية ، بحيث يحصل التوازن التالي بين الحمض HA وشوارده H^+ و A^- والممثل بالتوازن التالي :



بتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا التفاعل المتوازن يُنتج :

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

وطالما أنه في حالة المحاليل الممدّة يُهمل عادةً ما يرتبط من جزيئات الماء بشوارد المادة المنحلة وخاصة في محاليل الكهليليات الضعيفة لذلك يمكن اعتبار تركيز المادة ثابتاً .

بمعنى آخر أن تركيز الماء في المحاليل الممدّة كبير جداً ، وبالتالي فإن تغيير تركيزه بالمقارنة مع تغيير تركيز المواد الأخرى المنحلة فيه مهملاً ، لذا نكتب :

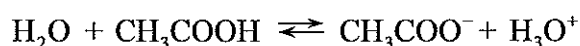
$$K [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

حيث : K_a ثابت تشرّد الحمض الضعيف .

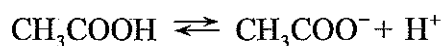
وبإهمال شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ واستبدالها بشاردة H^+ فنحصل على العلاقة التالية :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (1.6)$$

مثال : تشرّد حمض الخل في الماء : حمض الخل من الحموض العضوية الضعيفة ، حيث يتشرد بشكل جزئي وفق التفاعل التالي :



وللتبسيط يمكن كتابة التفاعل السابق :



ويعطى ثابت التشرّد لحمض الخل :

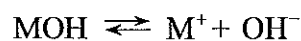
$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

حيث : $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$.

5.6 ثابت تشرّد الأسس الضعيفة K_b

فعند حل أساس ضعيف مثل MOH في الماء ، فإن هذا الأساس سوف يتشرد

وبشكل جزئي في الماء وفق التفاعل التالي :

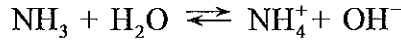


بإهمال الماء . يكون شرط التوازن :

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

حيث K_b ثابت تشرّد الأساس الضعيف .

مثال : تشرّد غاز النشادر في الماء حيث يتشرد وفق التفاعل التالي :



ويعطى ثابت التثرد : بإهمال الماء :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (2.6)$$

حيث $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$.

6.6 تفكك الماء وعبرة المؤشر الهيدروجيني الـ pH

إن الماء النقي هو عبارة عن كهربية ضعيف ورديء النقل للتيار الكهربائي ، وبالتالي فهو يتفكك أو يتثرد كما يلي :



فيكون ثابت التوازن من أجل تفكك الماء :

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

وعلى اعتبار أن تركيز الماء في المحاليل الممددة ثابتاً فيكون :

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3.6)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{أو :}$$

حيث K_w الجداء الشاردي للماء . وتُحسب كما يلي :

إن قيمة تركيز الماء يُفترض أنه لم يتغير لأن عدد الجزيئات المتفككة قليل جداً بالنسبة للعدد الكلي لجزيئات الماء غير المتفككة وبالتالي فإن عدد الجزيئات الغرامية من الماء في اللتر تساوي إلى وزن لتر من الماء مقسوماً على وزنه جزيئة واحدة منه أي :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ mol/L}$$

وباعتبار أن ثابت التوازن للماء عند الدرجة 25°C يساوي إلى 1.8×10^{-16} .
نعوض في العلاقة فنجد :

$$1.8 \times 10^{-16} \times 55.56 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

أي أن جداء تراكيز شوارد الهيدروجين والهيدروكسيل يساوي إلى 10^{-14} أي :

$$K_w = 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (4.6)$$

تُطبَّق هذه العلاقة على جميع المحاليل المائية وبما أن الماء نقي فإن تركيز

شوارد H^+ يساوي تركيز شوارد OH^- ومنه :

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad \text{أي :}$$

تُعتبر قيمة ثابت الجدء الشاردي للماء K_w ثابتة في درجة ثابتة من الحرارة

وتتغير بتغيرها . وبالتالي تركيز H^+ و OH^- يتغير أيضاً بتغير درجة الحرارة .

ويوضح الجدول التالي ذلك :

K_w	درجة الحرارة (25°C)
0.116×10^{-14}	0
0.36×10^{-14}	10
1.10×10^{-14}	25
1.85×10^{-14}	30
5.6×10^{-14}	50
7.4×10^{-14}	100

مما سبق نلاحظ أن قيمة التراكيز صغيرة لذلك يُستعاض عن قيم تركيز

$[H^+]$ أو $[OH^-]$ أو K_w بعبارة pH أو pOH أو pK_w حيث تُمثل كل منهم

بالعلاقة :

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log [OH^-] \quad (5.6)$$

$$pK_w = -\log K_w$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين في العلاقة (4.6) وتغيير الإشارة :

$$-\log K_w = -\log [H^+] - \log [OH^-] \quad (6.6)$$

وبالاستفادة من العلاقة (4.6) وبالأخذ بعين الاعتبار أن $K_w = 10^{-14}$ وتعويضها

بالعلاقة (7.6) :

$$pK_w = pH - pOH \quad (7.6)$$

ففي حال كان المحلول معتدلاً هذا يعني أن التركيز التوازني لشوارد $[H^+]$ يساوي التركيز التوازني لشوارد $[OH^-]$ أي أن :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-7}$$

أي أن : $pH = -\log 10^{-7}$ و $pOH = -\log 10^{-7}$:

$$pH = pOH = 7 \quad (8.6)$$

أما في الوسط الحمضي : أي عند حل كمية من حمض في الماء فإن تركيز شوارد الهيدروجين سوف يزداد في المحلول وبالتالي فإن قيمة pH سوف تتناقص وهذا يعني أن $pH < 7$.

أما في الوسط الأساسي : أي عند حل كمية من الأساس في الماء فإن شوارد الهيدروكسيل سوف تزداد وبالتالي $pH > 7$.

لنفرض أن تركيز شوارد OH^- في محلول قلوي من NaOH يساوي 0.1 mol/L فيكون لدينا :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = 10^{-13} \Rightarrow pH = 13$$

7.6 حساب pH لمحاليل الحموض والأسس

pH 1.7.6 الحموض القوية

إن الحموض القوية والممددة تنتشر أو تتفكك بشكل كامل أي أن كل جزيء من الحمض يعطي شاردة H^+ (وذلك في حال الحموض أحادية الوظيفة الحمضية) وبالتالي فإن تركيز شوارد H^+ يجب أن يساوي تركيز الحمض القوي HA والذي يتفكك كما يلي :

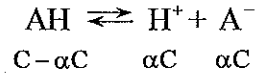


أي أن pH له تساوي :

$$pH = -\log [H^+] = -\log C \quad (9.6)$$

pH 2.7.6 الحموض الضعيفة

إن الحموض الضعيفة تتفكك بشكل جزئي لذلك فإن تركيز شوارد H^+ في المحلول بعد التفكك يساوي إلى αC حيث α درجة التفكك و C تركيز الحمض ، أما تركيز الحمض بعد التفكك يساوي $C - \alpha C$.



ومنه ثابت تفكك الحمض الضعيف K_a يساوي :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = [A^-] \quad \text{وبما أن :}$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C - \alpha C} \quad \text{فيمكن أن نكتب :}$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C(1 - \alpha)}$$

نُهمل قيمة α في المقام لصغرهما كون الحمض ضعيف التشرّد أمام الواحد وبالتالي :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C}$$

$$[H^+]^2 = K_a C \quad \text{ومنه :}$$

نأخذ لوغاريتم الطرفين مع تغيير الإشارة فنجد :

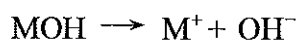
$$-2\log [H^+] = -\log K_a - \log C$$

$$pH = \frac{pK_a - \log C}{2} \quad (10.6)$$

من هذه العلاقة نلاحظ أن pH المحلول لحمض ضعيف تتناقص بتناقص pK_a ، أي بتزايد قوة الحمض وبالتالي يزداد تفككه أو تشرّده ، وتتناقص قيمة pH بتزايد تركيز الحمض .

pH 3.7.6 محلول أساس قوي

إن كل جزيء أساس يعطي شاردة OH^- (وذلك في حال الأسس أحادية الوظيفة) وبالتالي فإن تركيز OH^- يجب أن يساوي تركيز الأساس القوي MOH والذي يتفكك كما يلي :



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log C \quad \text{أي أن :}$$

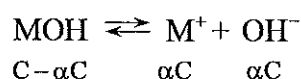
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{وبما أن :}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad \text{أي :}$$

$$\text{pH} = 14 + \log C \quad (11.6)$$

pH 4.7.6 محلول أساس ضعيف

إن الأسس الضعيفة تتفكك بشكل جزئي لذلك فإن تركيز شوارد OH^- في المحلول بعد التفكك يساوي إلى αC حيث α درجة التفكك و C تركيز الأساس ، أما تركيز الأساس بعد التفكك فيساوي $C - \alpha C$.



ومنه ثابت تفكك الأساس الضعيف K_b يساوي :

$$K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$$

$$[\text{M}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{وبما أن :}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{MOH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - \alpha C} \quad \text{فيمكن أن نكتب :}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C(1 - \alpha)}$$

نُهمل قيمة α في المقام لصغرهما كون الأساس ضعيف التفكك أمام الواحد وبالتالي :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b C \quad \text{ومنه :}$$

نأخذ لوغاريتم الطرفين مع تغيير الإشارة فنجد :

$$-2\log [\text{OH}^-] = -\log K_b - \log C$$

$$\text{pOH} = \frac{\text{pK}_b - \log C}{2} \quad (12.6)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

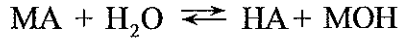
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad \text{أي :}$$

ومنه تصبح العلاقة (12.6) بالشكل التالي :

$$\text{pOH} = 14 - \frac{(\text{pK}_b - \log C)}{2} \quad (13.6)$$

8.6 حلمة الأملاح

تحدث الحلمة نتيجة تفكك الملح بوجود الماء حسب المعادلة :



عند حدوث الحلمة فإن الشوارد الناتجة عن تفكك الملح يمكن أن تتحد مع الشوارد الناتجة عن تفكك الماء أي شوارد H^+ و OH^- وبالتالي سوف يتغير تركيز H^+ و OH^- في المحلول . وبما أن الملح ناتج عن اتحاد شقين أحدهما من حمض والآخر من أساس فإنه عند اتحادهما مع شوارد H^+ و OH^- سوف يتشكل لدينا إما حمض أو أساس .

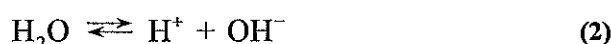
فإذا كان الشقين المُشكّلين للملح ناتجين من حمض قوي وأساس قوي فإنه عند حلمة هذا الملح ، ينتج حمض قوي وأساس قوي ، سوف يتفككان من جديد ليعطيان شواردهما أي أنه عند حل ملح مؤلف من شقين أحدهما حمض قوي والآخر أساس قوي فإن pH المحلول لن تتغير وسيبقى $\text{pH} = 7$. ولهذا فإن الأملاح المعتدلة تنتشر في الماء ولا تتحلل .

أما عند حلمة ملح أحد شقيه ناتج من حمض ضعيف والآخر من أساس قوي ، فإن الشق الناتج من أساس قوي عند حلمته سوف يتفكك من جديد ولا يحصل تغير في تركيز الشوارد OH^- أما شق الملح الناتج من حمض ضعيف فإنه سيتحد مع

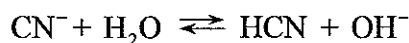
شوارد H^+ ويُشكّل لدينا حمض ضعيف التفكك وبالتالي فإن تركيز H^+ في المحلول سوف تنقص ، أي سوف تزداد تركيز OH^- . وبمعنى آخر أنه عند حل ملح مؤلف من شقين أحدهما ناتج عن حمض ضعيف والآخر ناتج عن أساس قوي فإن pH المحلول سوف ترتفع أي $pH > 7$ أي أن المحلول يصبح قلويًا .

مثال : عند انحلال ملح سيانيد البوتاسيوم KCN في الماء يصبح تفاعل المحلول قلويًا $pH > 7$. يمكن أن نُفسّر ذلك كما يلي :

تتفاعل شوارد الملح CN^- و K^+ مع شوارد H^+ و OH^- وفي هذه الحالة لا تستطيع شوارد K^+ أن ترتبط مع شوارد OH^- لتُشكّل جزيئات KOH ، وذلك لأن المركّب الأخير يُعدّ أساس قوي يوجد في المحلول على شكل شوارد ، أي لا يحصل تغيير في تركيز شوارد OH^- . بينما ترتبط شوارد السيانيد CN^- مع شوارد الهيدروجين ، ويُشكّل لدينا حمض ضعيف التفكك HCN وبالتالي سوف تنقص تركيز H^+ وينتج عن ذلك أن جزيئات جديدة من H_2O تتفكك إلى شوارد H^+ و OH^- وتستمر هذه العمليات حتى الوصول لحالة التوازن :



وبجمع المعادلتين نحصل على معادلة حلمة الملح بشكلها الشاردي :



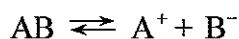
وتدل المعادلة الأخيرة أن OH^- فائضة في المحلول لذلك يكسب المحلول الصفة القلوية $pH > 7$.

9.6 العلاقة بين درجة التثريد وثابت التوازن (علاقة اوستوالد)

تُعرّف درجة التثريد أو التفكك الكهرليتي بأنها النسبة بين عدد جزيئات الكهرليت المتفككة x إلى عدد الجزيئات الكلية للكهرليت x_0 قبل التفكك وذلك مع مراعاة عدم تغيير حجم المحلول :

$$\alpha = \frac{x}{x_0}$$

لوصف حلمة الأملاح بصورة كلية ، تُستخدم عادة درجة الحلمة α (أو درجة التشرّد) يتفكك أو يتشرّد الكهرليت الضعيف بشكل جزئي ويكون هناك حالة توازن بين الشوارد الناتجة والكهرليت غير المتفكك ويُعبّر عن ذلك بالمعادلة العامة حيث يُمثّل الكهرليت العام بالرمز AB :



$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad \text{إن ثابت التوازن يساوي :}$$

إذا كانت درجة تفكك الكهرليت هي α ، فإن تركيز كل من A^+ و B^- تساوي إلى التركيز البدائي للكهرليت مضروب بدرجة التفكك . أي أن تركيز كل من A^+ و B^- هو $(C \times \alpha)$ ، حيث أن تراكيزها متساوية أما تركيز AB بعد حلول التوازن فيساوي إلى تركيزه البدائي مطروحاً منه تركيز الشوارد المتفككة أي $(C - C \times \alpha)$ وبالتعويض في علاقة ثابت التوازن نحصل على :

$$K = \frac{(C \times \alpha)(C \times \alpha)}{C - C \times \alpha}$$

$$K = \frac{C^2 \times \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \times \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

وهي العلاقة التي تُعبّر عن ثابت التوازن بدلالة درجة التفكك والتركيز وتدعى بعلاقة أوستوالد .

من أجل الكهرليات الضعيفة يمكن أن نُهمل المخرج لأن قيمة α صغيرة جداً أمام الواحد لذلك فالمخرج قريب جداً من الواحد وبالتالي تؤول العلاقة السابقة إلى :

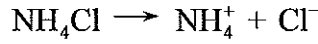
$$K = C \times \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

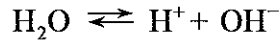
أي أن ثابت تفكك الكهرليت الضعيف يتناسب طردياً مع الجذر التربيعي لثابت التوازن ، أي أن α تزداد بازدياد قوة الكهرليت ، وعكساً مع الجذر التربيعي لمقلوب التركيز ، أي أن درجة التفكك تتناقص بازدياد تركيز محلول الكهرليت .

10.6 حلمهة الأملاح الناتجة عن حمض قوي وأساس ضعيف

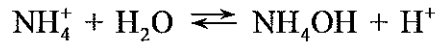
كمثال على ذلك هو ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ، حيث أن شقه الأول ناتج من حمض قوي HCl والشق الآخر من أساس ضعيف هو NH_4OH . إن هذا الملح يتشرد :



أما الماء يتفكك كما يلي :



عند حل هذا الملح في الماء تبقى شوارد H^+ و Cl^- منحلّة في الماء ، ولكن تتجذب شوارد NH_4^+ لشوارد OH^- ويتشكل لدينا أساس ضعيف وهو كهرليت ضعيف التفكك أو التشرد وبالتالي ينخفض تركيز OH^- في المحلول وهذا يؤدي إلى انزياح توازن تفكك الماء ، لتعويض الخسارة من شوارد الهيدروكسيل وهذا يؤدي لزيادة شوارد H^+ في المحلول ، لذلك ينخفض pH المحلول عند حل ملح أحد شقيه ناتج من حمض قوي وأساس ضعيف وتكون معادلة الحلمهة لهذا الملح كما يلي :



أي أن الحلمهة لهذا الملح تحصل للشق الضعيف منه فقط .

إن ثابت التوازن لتفاعل الحلمهة السابق يعطى :

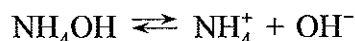
$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad (14.6)$$

$$K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{أو :}$$

وبما أن تفكك الماء ضعيف وأن قيمة تركيزه ثابتة لذلك يُعتبر الجداء $K [\text{H}_2\text{O}]$ ثابت ويُرْمَز له بثابت الحلمهة K_h أي :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (15.6)$$

وبما أن الأساس الناتج عن الحلمهة NH_4OH هو أساس ضعيف ذو تفكك أو تشرّد جزئي فيتفكك كما يلي :



و ثابت التشرّد له يعطى :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (16.6)$$

بأخذ جداء العلاقتين (15.6) و (16.6) ينتج :

$$K_h K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

وكما نعلم أن القيمة $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ هو الجداء الشاردي للماء أي K_w فمنه :

$$K_h K_b = K_w \quad (17.6)$$

أو وباعتبار أن $K_w = 10^{-14}$:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{K_b} \quad (18.6)$$

وتدل العلاقة (18.6) أن ثابت الحلمهة يتناسب عكساً مع ثابت تشرّد الأساس

الناتج من الحلمهة . فكلما انخفضت قوة الأساس الضعيف كلما زادت الحلمهة .

أما درجة الحلمهة α للملح ذو التركيز C_s ، فتعطى بالعلاقة :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C_s}} = \sqrt{\frac{K_w}{C_s K_b}} \quad (19.6)$$

ومن أجل إيجاد قيمة pH المحلول الملحي الناتج عن حمض قوي وأساس

ضعيف . نجد انطلاقاً من العلاقة (15.6) و (18.6) يمكن أن نكتب :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

وبما أن $[\text{H}^+] = [\text{NH}_4\text{OH}]$ كما هو واضح من معادلة الحلمهة لذلك :

$$K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_w}{K_b} [NH_4^+] \quad \text{أو :}$$

$[NH_4^+]$ تُمثّل تركيز شرجية ملح كلور الأمونيوم الكامل التّشرد . فإذا كان تركيز الملح C_s فإنه يتفكك أو يتشرد ليعطي Cl^- و NH_4^+ تركيز كل منهما C_s (mol/L) أي :

$$[H^+]^2 = \frac{K_w}{K_b} C_s$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين وتغيير الإشارة يُنتج :

$$-2\log [H^+] = -\log K_w + \log K_b - \log C_s$$

$$pH = \frac{pK_w - pK_b - \log C_s}{2} \quad \text{ومنه :}$$

ومنه :

$$pH = 7 - 1/2 (pK_b + \log C_s) \quad (20.6)$$

تُعبّر العلاقة (20.6) عن علاقة pH محلول ملحي ناتج عن حمض قوي وأساس ضعيف ، pK_b : ثابت الأساس الضعيف ، $\log C_s$: تركيز الملح مقدراً . mol/L

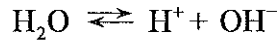
وبالتالي فإن المحلول يتمتع بالصفة الحمضية ، كما يتبين أن قيمة pH المحلول تتناقص بازدياد تركيز الملح وازدياد قيمة pK_b ، أي بتناقص قوة الأساس الناتج عن الحامضة .

11.6 حلمهة الأملاح الناتجة عن أساس قوي وحمض ضعيف

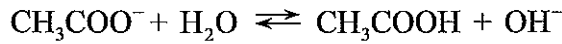
كمثال على هذا الملح : ملح خلاّت الصوديوم CH_3COONa ، حيث أن شقه الأول ناتج من أساس قوي هو $NaOH$ والشق الثاني ناتج من حمض ضعيف هو حمض الخل CH_3COOH ، إن هذا الملح كامل التّشرد :



أما الماء فيتفكك كما يلي :



عند حل هذا الملح تبقى جزيئات Na^+ و OH^- منحلّة في حين يحصل تجاذب بين شوارد H^+ و CH_3COO^- ويتشكل لدينا حمض ضعيف وهو كهربية ضعيف التشرّد أو التفكك ، وبالتالي ينخفض تركيز H^+ في المحلول ، وهذا يؤدي إلى انزياح تفكك الماء لتعويض الخسارة من شوارد الهيدروجين وهذا يؤدي لزيادة تركيز OH^- في المحلول ولهذا يزداد pH المحلول عند حل ملح أحد شقيه ناتج عن حمض ضعيف وأساس قوي ، وتكون معادلة الحلمة لهذا الملح كما يلي :



أي أن الحلمة لهذا الملح تحصل للشق الضعيف منه فقط .

إن ثابت التوازن لتفاعل الحلمة السابق يعطى :

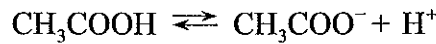
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (21.6)$$

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{أو :}$$

وبما أن تفكك الماء ضعيف وأن قيمة تركيزه ثابتة لذلك يُعتبر الجداء $K[\text{H}_2\text{O}]$ ثابت ويُرّمز له بثابت الحلمة K_h أي :

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (22.6)$$

وبما أن الحمض الناتج عن الحلمة حمض ضعيف CH_3COOH ذو تشرّد أو تفكك جزئي ويتشرّد كما يلي :



وثابت التشرّد له يعطى :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (23.6)$$

بأخذ جداء العلاقتين (21.6) و (22.6) نجد :

$$K_h K_a = [H^+][OH^-]$$

وكما نعلم أن الجداء $[H^+][OH^-]$ هو الجداء الشاردي للماء K_w فمنه :

$$K_h K_a = K_w \quad (24.6)$$

أو وباعتبار أن $K_w = 10^{-14}$:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a} \quad (25.6)$$

أي أن ثابت الحلمهة K_h يتناسب عكساً مع ثابت تشرّد الحمض الضعيف الناتج من الحلمهة ، فكلما انخفضت قوة الحمض كلما زادت الحلمهة .

أما درجة الحلمهة للملح ذو التركيز C_s تعطى بالعلاقة :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C_s}} = \sqrt{\frac{K_w}{C_s K_a}} \quad (26.6)$$

ومن أجل إيجاد قيمة pH المحلول الملحي الناتج عن أساس قوي وحمض ضعيف . نجد انطلاقاً من العلاقة (22.6) و (25.6) يمكن أن نكتب :

$$K_h = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{K_w}{K_a}$$

وبما أن $[OH^-] = [CH_3COOH]$ كما هو واضح من معادلة الحلمهة لذلك :

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

أو :

$$[OH^-]^2 = \frac{K_w}{K_a} [CH_3COO^-] \quad (27.6)$$

$[CH_3COO^-]$ تُمثل تركيز شرسبة ملح خلات الصوديوم الكامل التشرّد . فإذا كان تركيز الملح C_s فإنه يتفكك أو يتشرّد ليعطي Na^+ و CH_3COO^- تركيز كل منهما C_s (mol/L) أي :

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_w}{K_a} C_s$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين وتغيير الإشارة يُنتج :

$$-2\log [\text{OH}^-] = -\log K_w + \log K_a - \log C_s$$

$$\text{pOH} = \frac{\text{p}K_w - \text{p}K_a - \log C_s}{2} \quad \text{ومنه :}$$

ومنه :

$$\text{pOH} = 7 - 1/2 (\text{p}K_a + \log C_s) \quad (28.6)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{وبما أن :}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad \text{أي :}$$

أي تصبح العلاقة (28.6) :

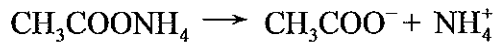
$$\text{pH} = 14 - [7 - 1/2 (\text{p}K_a + \log C_s)]$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{p}K_a + \log C_s) \quad (29.6)$$

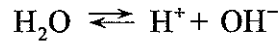
من العلاقة (29.6) نلاحظ أن pH محلول ملح أحد شقيه ناتج من حمض ضعيف والآخر من أساس قوي سيكون أكبر من 7 . وأن pH هذا المحلول تزداد بزيادة تركيز الملح وبزيادة قيمة $\text{p}K_a$ (أي تناقص قوة الحمض الناتج من حلمهة الملح) .

12.6 حلمهة ملح ناتج عن حمض ضعيف وأساس ضعيف

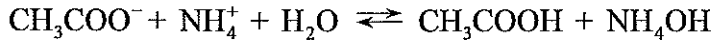
كمثال على هذا الملح : ملح خلاّت الأمونيوم $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ، حيث أن شقه الأول ناتج من أساس ضعيف هو NH_4OH والشق الآخر ناتج أيضاً من حمض ضعيف هو CH_3COOH ، إن هذا الملح يتفكك أو يتشرد بشكل كامل كما يلي :



أما الماء فيتفكك كما يلي :



عند حل هذا الملح في الماء يحصل تجاذب بين شوارد NH_4^+ وشوارد OH^- ويتشكل لدينا أساس ضعيف هو NH_4OH ، وكذلك يحصل تجاذب بين شوارد CH_3COO^- مع شوارد H^+ ويتشكل لدينا حمض ضعيف CH_3COOH . وتُعوض الخسارة الناتجة التي حصلت من نقصان شوارد OH^- و H^+ التي دخلت مع شق الملح لتشكيل مركب ضعيف التشرّد أو التفكك بزيادة تفكك أو تشرّد جزيئات أخرى من الماء وتكون معادلة حلمهة الملح الذي يكون كلا شقيه ضعيف كما يلي :



إذاً يتشكل نتيجة الحلمهة لدينا حمض ضعيف وأساس ضعيف وأيهما يكون تشرّده أكبر نسبياً عن الآخر فهو يتحكم في pH المحلول . وتعطى pH محلول كلا شقيه ضعيفين بالعلاقة :

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_a - \text{pK}_b) \quad (30.6)$$

- فإذا كان الحمض هو الأقوى أي تشرّده أكبر وبالتالي $K_a > K_b$ أي $\text{pK}_a < \text{pK}_b$ وبالتالي فإن $\text{pH} < 7$ وبذلك يكون وسط محلول هذا الملح حمضي .
- وإذا كان الأساس هو الأقوى أي تشرّده أكبر وبالتالي $K_b > K_a$ أي $\text{pK}_b < \text{pK}_a$ وبالتالي فإن $\text{pH} > 7$ وبذلك يكون وسط هذا الملح حمضي .
- أما إذا كان الحمض والأساس الناتجين متقاربين في درجة التفكك فإن $\text{pK}_a = \text{pK}_b$ وبالتالي $\text{pH} = 7$ أي المحلول لهذا الملح سيبقى معتدل تقريباً .

13.6 حلمهة الأملاح الناتجة عن حمض قوي وأساس قوي

إن الملح مثل NaCl لا تخضع لعملية الحلمهة . إذ أن شوارد هذا الملح لا تُشكّل مع الماء كهربائيات ضعيفة ، وفي الشروط العادية يبقى توازن تشرّد الماء على حاله وتبقى تراكيز الشوارد $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ كما كانت عليه في الماء النقي و pH المحلول يساوي 7 .

14.6 المحاليل الواقية

هي المحاليل التي تقاوم تغير pH المحلول عند إضافة حمض أو أساس إليها ولكن بكميات محدودة وغير كبيرة أو عند تمديد المحلول ، وهي محاليل ناتجة من مزج حمض ضعيف مع أحد أملاحه أو أساس ضعيف مع أحد أملاحه .

(CH₃COOH + CH₃COONa) : محلول موقى حمض ضعيف مع أحد أملاحه .

(NH₄OH + NH₄Cl) : محلول موقى أساس ضعيف مع أحد أملاحه .

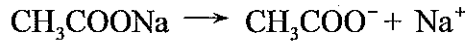
إن المحاليل الواقية هامة للتفاعلات التي يلزمها وسط لا تتغير فيه قيمة الـ pH ، كما هو في بعض الصناعات الكيميائية وكذلك في العمليات الفيزيولوجية ، ففي جسم الإنسان pH الدم تساوي تقريباً 7.4 ولا تتغير رغم دخول مواد حامضية إلى الدم نتيجة عمليات الاستقلاب فإذا حدث تغير في pH الدم يؤدي ذلك إلى تجلّد الدم والوفاة لذلك ففي دم الإنسان يوجد محاليل واقية تقي من تغير pH الوسط . ولأهمية المحاليل الواقية سوف نتعرف عليها وكيف يمكن أن نحافظ على pH الوسط .

15.6 المحلول الواقى الناتج عن حمض ضعيف مع أحد أملاحه

كمثال على هذا المحلول الواقى هو محلول حمض الخل مع ملح خلّات الصوديوم . إن حمض الخل هو ضعيف التشرّد أو التفكك ، يتفكك وفق ما يلي :



أما الملح الموجود فهو يتفكك بشكل كامل في المحلول كونه كهربيّ قوي كما يلي :



نلاحظ أنه عندما يتفكك الملح ، قد زادت شوارد الخلّات في المحلول وبالتالي ينزاح التوازن في المعادلة (A) نحو اليسار لتشكّل الحمض ويكون ثابت تفكك الحمض هو :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

وبما أن تفكك الحمض ضعيفاً وخاصة لوجود الملح الذي يحوي شاردة مشتركة CH_3COO^- وبالتالي يمكن اعتبار تركيز الحمض عند التوازن (عند التفكك) يساوي تقريباً تركيزه قبل حدوث التوازن (قبل التفكك) ولنفرض أن تركيزه يساوي C_a (mol/L).

كذلك يمكن افتراض أن تركيز شوارد الخلّات في المحلول يساوي تركيز شوارد الخلّات الناتجة الآتية عن تفكك ملح خلّات الصوديوم لأن شوارد الخلّات آتية بشكل رئيسي من الملح أما شوارد الخلّات من الحمض فقد وجدنا أنها قليلة جداً لذلك يمكن أن نعتبر أن تركيز شوارد الخلّات يساوي تركيز الملح لأن الملح كامل التفكك ولنفرض تركيزه C_s (mol/L). ومنه يمكن أن نكتب العلاقة السابقة كما يلي :

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

بأخذ اللوغاريتم الطرفين وتغيير الإشارة نجد :

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{C_a}{C_s}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{C_a}{C_s}$$

أو بعد قلب الحد اللوغاريتمي يصبح موجباً فتصبح العلاقة السابقة :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

من هذه العلاقة نلاحظ أن pH المحلول الواقى تزداد بازدياد $\text{p}K_a$ (أي بتناقص قوة الحمض) وبازدياد تركيز الملح نسبةً إلى تركيز الحمض . كما أن قيمة pH المحلول الواقى تبقى ثابتة وذلك عند تمديد المحلول لأن النسبة C_s/C_a ستبقى ثابتة .

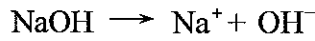
عند إضافة حمض إلى محلول واقى مثل حمض كلور الماء فإن الحمض

المضاف سوف يتفكك في المحلول كما يلي :

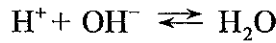


لذلك من المفترض عند إضافة هذا الحمض للمحلول أن يزداد تركيز شوارد الهيدروجين فيه نتيجة تفكك الحمض وبالتالي يُغيّر pH المحلول ولكن هذا لا نجده في المحلول الموقى وذلك لأن شوارد الهيدروجين القادمة من الحمض سوف تتحد مع شاردة الخلّات الموجودة في المحلول وتُشكّل لنا حمض الخلّ ضعيف التفكك وبذلك قد تخلصنا من شوارد الهيدروجين الزائدة وبالتالي سوف تبقى pH المحلول الواقى ثابتة (يُعوّض النقص في شوارد الخلّات بانزياح توازن تفكك الحمض نحو اليمين : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$) طبعاً هذا في مجال الإضافات القليلة وليس من أجل الإضافات الكبيرة التي تُحطّم قدرة المحلول الواقى على الصمود واستطاعته على استهلاك شوارد الهيدروجين الناتجة من الحمض المضاف .

أما عند إضافة الأساس إلى محلول واقى مثل هيدروكسيد الصوديوم فإن الأساس سوف يتفكك في المحلول كما يلي :



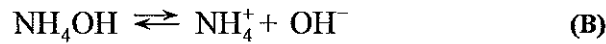
لذلك من المفترض عند إضافة هذا الأساس للمحلول يزداد تركيز شوارد الهيدروكسيل فيه نتيجة تفكك الأساس للمحلول ولكن هذا لا نجده في المحلول الواقى وذلك لأن شوارد الهيدروكسيل سوف تتحد مع شوارد الهيدروجين الموجودة في المحلول من تفكك الحمض الضعيف لتُشكّل الماء ضعيف التفكك كما يلي :



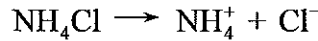
وإن النقص في شوارد الهيدروجين في المحلول نتيجة اتحادها مع شوارد الهيدروكسيل يُعوّض بانزياح تفاعل التوازن للحمض الضعيف بحيث يزيد من تفككه ويعوّض الخسارة في شوارد الهيدروجين . طبعاً هذا في مجال الإضافات القليلة وليس من أجل الإضافات الكبيرة التي تُحطّم من قدرة المحلول الواقى على الصمود واستطاعته استهلاك شوارد الهيدروكسيل القادمة من الأساس المضاف .

16.6 المحلول الواقى الناتج من أساس ضعيف مع أحد أملاحه

كمثال على هذا المحلول الواقى : محلول هيدروكسيد الأمونيوم مع ملح كلوريد الأمونيوم ، إن هيدروكسيد الأمونيوم هو أساس ضعيف يتفكك جزئياً في المحاليل وفق التوازن التالي :



أما الملح الموجود فهو يتفكك بشكل كامل في المحلول كونه كهربية قوي كما يلي :



نلاحظ أنه عندما يتفكك الملح ، قد زادت شوارد الأمونيوم في المحلول وبالتالي ينزاح التوازن في المعادلة (B) نحو اليسار لتشكل الأساس الضعيف ويكون ثابت تفكك الأساس هو :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

وبما أن تفكك الأساس ضعيفاً وخاصة لوجود الملح الذي يحوي شاردة مشتركة NH_4^+ وبالتالي يمكن اعتبار تركيز الأساس عند التوازن (عند التفكك) يساوي تقريباً تركيزه قبل حدوث التوازن (قبل التفكك) ولنفرض أن تركيزه يساوي C_b (mol/L) .

كذلك يمكن افتراض أن تركيز شوارد الأمونيوم في المحلول يساوي تركيز شوارد الأمونيوم الناتجة الآتية عن تفكك ملح كلوريد الأمونيوم لأن شوارد الأمونيوم آتية بشكل رئيسي من الملح أما شوارد الأمونيوم من الحمض فقد وجدنا أنها قليلة جداً لذلك يمكن أن نعتبر أن تركيز شوارد الأمونيوم يساوي تركيز الملح لأن الملح كامل التفكك ولنفرض تركيزه C_s (mol/L) . ومنه يمكن أن نكتب العلاقة السابقة كما يلي :

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_b}{C_s}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين وتغيير الإشارة نجد :

$$-\log [\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{C_b}{C_s}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{C_b}{C_s}$$

أو بعد قلب الحد اللوغاريتمي يصبح موجباً فتصبح العلاقة السابقة :

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_s}{C_b} \quad (31.6)$$

ومن العلاقة المعروفة التالية نحسب pH المحلول :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

نعوض في العلاقة (30.6) :

$$\text{pH} = 14 - \left(\text{pK}_b + \log \frac{C_s}{C_b} \right)$$

من هذه العلاقة نلاحظ أن pH المحلول الواقى تزداد بتناقص pK_b (أي بازدياد قوة الأساس) وبتناقص نسبة تركيز الملح إلى تركيز الأساس . ونلاحظ من العلاقة أنه إذا مددنا المحلول الواقى فلن تتغير قيمة الـ pH لأن النسبة C_s/C_b ستبقى ثابتة وبالتالي فإن المحلول الواقى لن تتغير فيه pH له إذا مددناه .

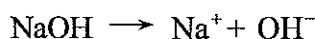
عند إضافة حمض إلى محلول واقى أساسي مثل حمض كلور الماء فإن الحمض المضاف سوف يتفكك في المحلول كما يلي :



لذلك من المفترض عند إضافة الحمض للمحلول أن يزداد تركيز شوارد الهيدروجينية نتيجة تفكك الحمض وبالتالي يتغير pH المحلول ولكن هذا لا نجده في المحلول الواقى ، وذلك لأن شوارد الهيدروجين القادمة من الحمض سوف تتحد مع شوارد الهيدروكسيل الموجودة في المحلول ويتشكل لدينا الماء ضعيف التفكك وبذلك نكون قد تخلصنا من شوارد الهيدروجين الزائدة وبالتالي سوف تبقى pH المحلول الواقى ثابتة ، (ويعوض النقص في شوارد الهيدروكسيل بانزياح توازن تفكك

الأساس الضعيف نحو اليمين : $\text{NH}_4^+ \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{OH}^-$ ، طبعاً هذا في مجال الإضافات القليلة وليس من أجل الإضافات الكبيرة التي تُحطِّم قدرة المحلول الواقية على الصمود واستطاعته على استهلاك شوارد الهيدروجين الناتجة من الحمض المضاف .

أما عند إضافة أساس إلى محلول واقية أساسي مثل هيدروكسيد الصوديوم فإن الأساس سوف يتفكك في المحلول كما يلي :

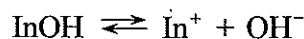


لذلك من المفترض عند إضافة هذا الأساس للمحلول يزداد تركيز شوارد OH^- فيه نتيجة تفكك الأساس للمحلول ولكن هذا لا نجده في المحلول الواقية وذلك لأن شوارد OH^- الآتية من الأساس سوف تتحد مع شوارد الأمونيوم الموجودة في المحلول لتُشكِّل لدينا هيدروكسيد الأمونيوم ضعيفة التفكك . (ويُعوَّض النقص في شوارد الأمونيوم في المحلول بانزياح توازن تفكك الأساس الضعيف التفكك الموجود في المحلول الواقية نحو اليمين : $\text{NH}_4^+ \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{OH}^-$) . طبعاً هذا في مجال الإضافات القليلة وليس من أجل الإضافات الكبيرة التي تُحطِّم قدرة المحلول الواقية على الصمود واستطاعته استهلاك شوارد الهيدروكسيل الناتجة عن الأساس المضاف .

17.6 المشعرات

المشعرات عبارة عن مواد صباغية معقَّدة التركيب ، يتغير لونها بتغير قيمة الـ pH أي بتغير تركيز شوارد الهيدروجين H^+ ، كما تُزوِّدنا هذه المشعرات بأبسط طريقة لتقدير مجال الـ pH لمحلول ما . وهي عبارة عن حموض أو أسس ضعيفة ويُرَمَز لها بالرمز HIn أو InOH حيث تتمتع الجزيئات غير المتشردة منها ، بألوان مغايرة لألوان شواردها .

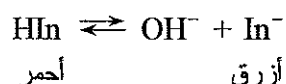
فمثلاً مشعر الميثيل البرتقالي (مُذبذب الخواص) يخضع في محلوله المائي إلى التشرّد المتوازن التالي :



أحمر أصفر

ففي الوسط الأساسي يكون تركيز شوارد الهيدروكسيل OH^- عالي وبالتالي ينزاح التوازن نحو اليسار ليتشكل المشعر InOH ويتلون المحلول باللون الأصفر . أما في الوسط الحمضي فسوف تُستهلك شوارد OH^- وينزاح التوازن نحو اليمين ويتلون المحلول باللون الأحمر .

أما مشعر عبّاد الشمس (مشعر حمضي) HIn الأحمر وشاردته In^- الزرقاء فإنه يخضع في محلوله المائي إلى التوازن التالي :



في هذا المشعر يكون لون الحمض أحمر وأساسه المرافق In^- أزرق وفقاً لمبدأ لوشاتوليه فإن التفاعل السابق ينزاح بإضافة شوارد الهيدروجين H^+ نحو اليسار ويظهر اللون الأحمر للمشعر HIn وبالمقابل فإن إضافة شوارد OH^- يؤدي إلى اختفاء شوارد H^+ وبالتالي ينزاح التوازن نحو اليمين ويظهر اللون الأزرق للشاردة In^- ، بتطبيق شرط التوازن نحصل على :

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad \text{أو :}$$

حيث نلاحظ أن النسبة $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$ تتوقف على تركيز شوارد الهيدروجين H^+ فإذا كان تركيز شوارد الهيدروجين كبيراً جداً ، كان تركيز المشعر HIn أكبر بكثير من الشاردة In^- . وبما أن ثابت تشرّد عبّاد الشمس يساوي تقريباً إلى 10^{-7} فإن العلاقة السابقة يمكن كتابتها بالشكل :

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

يمكن ترتيب هذه العلاقة لتصبح :

$$\frac{10^{-7}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

فمن أجل المحاليل التي لها pH ذات قيمة 5 فما دون ، فإن اللون الأحمر

لعَبَاد الشمس هو الذي يظهر حيث يمكن استبدال $[H^+] = 10^{-5}$ في العلاقة السابقة :

$$\frac{10^{-7}}{10^{-5}} = \frac{1}{100} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

وهكذا نلاحظ لون المزيج (أحمر + أزرق) يظهر للعين بلون أحمر ، عندما يكون

تركيز HIn أكبر بمئة مرة من تركيز الشاردة الزرقاء In^- .

أما اللون الأزرق لعَبَاد الشمس فيمكن ملاحظته في المحاليل التي لها pH مساوية

إلى 8 أو أكثر حيث يكون في هذه الحالة $[H^+] = 10^{-8}$:

$$\frac{10^{-7}}{10^{-8}} = \frac{10}{1} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

أي أنه عندما يكون في المحلول الذي يحوي عَبَاد الشمس ، تركيز الشوارد الزرقاء

In^- أكبر بعشر مرات من تركيز HIn الأحمر فإن ذلك يُغيّر لون عَبَاد الشمس

الأحمر إلى الأزرق ويكون لون عَبَاد الشمس ضمن المجال $pH = 5-8$ مزيجاً من

الأحمر والأزرق . وبشكلٍ عام فإن تغيّر لون المشعر يتم بصورةٍ تدريجية ضمن

مجالٍ من قيم pH المحلول يُطلق عليه اسم مجال المشعر ، حيث لكل مشعر مجال

خاص به . يوضّح الجدول (1) من الملحق أهم هذه المشعرات مع مجال كل منها

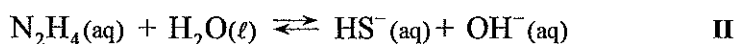
أو ألوانها في المحلول .

مسائل محلولة

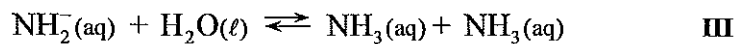
1. عيّن الزوج حمض أساس في التفاعلات التالية :



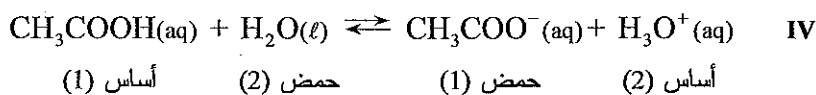
أساس (2) حمض (1) حمض (2) أساس (1)



أساس (2) حمض (1) حمض (2) أساس (1)



أساس (2) حمض (1) حمض (2) أساس (1)



2. احسب تركيز كل من شوارد الهيدروجين والهيدروكسيل في كل من المحاليل التالية :

1. محلول حمض كلور الماء تركيزه 0.01 mol/L .

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-14} - 10^{-12} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

2. محلول حمض كلور الماء تركيزه 0.25 mol/L .

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} - 25 \times 10^{-1} = 4 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

3. تتغير قيمة جداء الأيوني (الشاردي) للماء بتغير درجة الحرارة مثله في ذلك

ثوابت التوازن الأخرى . نعلم أن K_w في الدرجة 25°C يساوي 10^{-14} mol/L .

تتغير قيمته لتصبح في الدرجة 65°C $2.92 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$:

1. هل تفكك الماء ناشر للحرارة أم ماص لها .

2. ما هو تركيز $\text{OH}^+(\text{aq})$ في الدرجة 65°C .

3. ما هي قيمة pH التي تقابل المحلول المتعادل في الدرجة 65°C .

الحل :

1. بما أن K_w أكبر في درجة الحرارة الأعلى ، نستنتج من مبدأ لوشاتوليه أن

التفاعل المباشر يجب أن يكون ماصاً للحرارة .

2. لدينا $[\text{H}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})] = 2.92 \times 10^{-14}$ ، وكما هو الحال في الدرجة

25°C هنا أيضاً :

$$[\text{H}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})] \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = 2.92 \times 10^{-14}$$

وهذا يعطي : $[\text{H}^+(\text{aq})] = 1.71 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

3. $\text{pH} = -\log(1.71 \times 10^{-7}) = 6.77$

4. ما هي قيمة pH محلول حمض كلور الماء HCl تركيزه 0.2 mol/L ، وما هو

تركيز شوارد الهيدروكسيل في المحلول .

$$[\text{H}^+] = 0.2 \text{ mol/L}$$

الحل :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 2 \times 10^{-1}$$

$$\text{pH} = 1 - 0.3 = 0.7$$

من أجل حساب تركيز شوارد الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ نطبق العلاقة التي نتحقق دوماً في المحاليل المائية :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

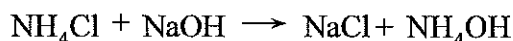
$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{0.2} = 5 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

5. يذاب 10 g من هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الماء في 500 mL من كلوريد الأمونيوم تركيزه 0.5 M بحيث يبقى حجم المحلول ثابتاً . احسب قيمة pH هذا المحلول إذا علمت أن ثابت تفكك الأساس (هيدروكسيد الأمونيوم) يساوي 1.79×10^{-5} .

الحل : إن عدد مولات المادة الموجودة في 10 g من NaOH هي :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10}{40} = 0.25 \text{ mol}$$

يتفاعل كلوريد الأمونيوم مع هيدروكسيد الصوديوم وفق التفاعل التالي :



وبالتالي فإن كل 500 mL من محلول كلوريد الأمونيوم تركيزه 0.5 M يحوي 0.25 mol كلوريد الأمونيوم والتي تتفاعل مع 0.25 mol من هيدروكسيد الصوديوم لتشكل 0.25 mol من هيدروكسيد الأمونيوم ، والملح الناتج له تأثير على قيمة pH الوسط .

يتشرد هيدروكسيد الأمونيوم وفق التفاعل التالي :



بتطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل السابق :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

بالتعويض نجد :

$$1.79 \times 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0.5 - x}$$

$$x^2 + (1.79 \times 10^{-5} \times 10^{-5} \times 0.5) - (1.79 \times 10^{-5} \times x) = 0$$

$$x = 2.983 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{2.983 \times 10^{-5}} = 11.47$$

$$\text{pH} = 11.47$$

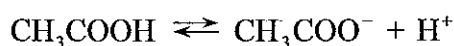
وسط المحلول قلوي .

6. ما هي تراكيز جميع النواتج الموجودة في محلول يحوي مول واحد (أو جزئي

غرامي واحد) من حمض الخل في اللتر ، ما هي النسبة المئوية للحمض

المتشرد علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل $K_a = 1.86 \times 10^{-5}$.

الحل : يتشرد حمض الخل :



قبل التشرد (M) 0 0

بعد التشرد (عند التوازن) 1-x (M) x (M) x (M)

حيث : M عدد المولات في اللتر .

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

بالتعويض نجد :

$$1.86 \times 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{1-x}$$

$$x = 4.2 \times 10^{-3}$$

وتكون التراكيز عند التوازن :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 - x = 1 - 4.2 \times 10^{-3} = 0.9958 \approx 1 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = x = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(محاضرة 13)

المحاليل

1.8 مقدمة

هناك ثلاث حالات للمادة المتواجدة في الطبيعة ، الحالة السائلة (مثال الماء والكحول الإيثيلي والزيت) الحالة الغازية (مثال الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين والهليوم) والحالة الصلبة (مثال المعادن كالحديد والألمنيوم والذهب والفضة) . ومن الصعب أن تتواجد المواد في الطبيعة بشكلٍ نقي وإنما تتواجد بشكل مزائج ، وهذه المزائج إما أن تكون متجانسة : أي تتألف من طور واحد ولا يوجد حدود بين أقسامها وتملك نفس الخواص الكيميائية في كافة أجزائها مثال على ذلك :

محاليل الأملاح الذوابة والحموض والأسس ومحلول السكر في الماء وإما أن تكون غير متجانسة : أي تتألف من عدة أطوار وتوجد حدود فاصلة بين أقسامها ، وقد لا تملك نفس الخواص الكيميائية في كافة أجزائها ، مثال على ذلك راسب في محلول ما ، غاز غير قابل للاندخال في السائل ، مزيج من السائل والزيت . وهناك بعض المحاليل الغروية ، حيث تبدو للعين المجردة صافية ولكنها في الحقيقة ، تكون مؤلفة من جزيئات صغيرة جداً معلقة في المُحَل أو مبعثرة فيه .

إن المحلول بالتعريف : هو مزيج متجانس مكوّن من مادتين أو أكثر وتكون جميع أجزائه مؤلفة من طورٍ واحد ويملك نفس الخواص الكيميائية ، وقد جرت العادة على تسمية المركّب الأكثر نسبةً بالمُحَل أو المذيب والأقل نسبةً بالمذاب . وقد تكون هذه المحاليل سائلة مثل محلول السكر والملح والكحول في الماء ويمكن أن يكون غازياً كما هو الحال في الهواء وقد يكون صلباً كما في بعض الخلطات المعدنية (السبائك) . وتعدّ المحاليل السائلة ذات أهمية كبيرة جداً وذلك لأن أكثر التفاعلات الكيميائية والتفاعلات الحيوية تجري في محاليل مائية . لذا لا بد من فهم خواص المحاليل ومعرفة السلوك الدقيق للمواد المذابة .

2.8 دور الماء كمادة مُحَلَّة (سلوك المادة المنحلة في الماء)

إن ناقلية الماء المقطر حوالي $3 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ وناقلية الماء العادي حوالي $300 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ وبالتالي فإن الماء رديء النقل للكهرباء وتزداد ناقلية الكهربية بشكل كبير عندما تتحل فيه مادة متشردة مثل ملح الطعام NaCl أو مادة قطبية مثل غاز كلوريد الهيدروجين HCl . وقد فسر ذلك العالم أرينوس منذ عام 1887 عندما اقترح أن الجزيئات التي تنقل التيار الكهربائي في هذه الحالة هي الشوارد المشحونة الناتجة عن انحلال المادة الشاردية أو القطبية في الماء .

إن بلورات المركبات الشاردية تتميز بانتظام وثبات كبير ناتج عن التجاذب الكهربائي الساكن بين الشوارد بين الشوارد المتعاكسة بالإشارة . فعند وضع مثل هذه المركبات في الماء فإن سطح البلورة يصبح مغطى بجزيئات الماء القطبية لأن الشوارد السطحية ليست محاطة بالشوارد الأخرى من جميع الجهات ، مما يفسح المجال لجزيئات الماء القطبية أن ترتبط كهربائياً مع الشوارد السطحية ، وتؤدي إلى إضعاف قوة ارتباط هذه الشوارد مع الشوارد الأخرى المجاورة لها بمقدار ثابت عزله 78. وإذا كان هذا التجاذب كافياً للتغلب على قوى التجاذب الداخلية تتفصل الشاردة عن سطح البلورة محاطة بعدد من جزيئات الماء . حيث يلعب المحل دورين معاً :

1. إضعاف الرابطة الموجودة أصلاً بين شوارد البلورة .
 2. الارتباط مع شوارد البلورة مكوناً شوارد مميهة ومحرراً كمية من الطاقة (طاقة الإماهة) ضرورية لفصم شوارد البلورة عن بعضها وإذابة المادة الشاردية . ويعود ذلك إلى أن جزيء الماء القطبي يولّد حقلاً كهربائياً معاكساً في الاتجاه للحقل الناتج عن الشاردين مما يُضعف تجاذبها .
- تتحل أغلب المركبات القطبية في الماء نتيجة تكوّن روابط قطبية أو هيدروجينية مع الماء .

3.8 العوامل المؤثرة في الانحلالية

هناك عوامل كثيرة تؤثر في الانحلالية نذكر منها :

1. حجم الشوارد المنحلة

إن ازدياد حجم الشوارد المنحلة يزيد من الانحلالية بصورة عامة ، لأن قوى الارتباط بين الشوارد تتناقص بازدياد حجم هذه الشوارد ، وذلك بسبب ازدياد نصف القطر الشاردي للشحنات المتعاكسة بالإشارة . فمثلاً انحلالية KCl أكبر بكثير من انحلالية $NaCl$. بسبب أن حجم K^+ أكبر بكثير من حجم Na^+ .

2. شحنة الشوارد المنحلة

إن ازدياد شحنة الشاردة المنحلة يؤدي إلى إضعاف الانحلالية بسبب ازدياد قوة الارتباط بين الشوارد بازدياد الشحنة لهذه الشوارد فمثلاً $CaCl_2$ أكثر انحلالاً من $CaSO_4$ و $NaOH$ أكثر انحلالاً من $Ca(OH)_2$.

3. طبيعة المُلح والمادة المنحلة

إن عملية انحلال المواد تتأثر بطبيعة المواد المذابة والمادة المذابة ، حيث أن لطبيعة المُلح أهمية كبيراً جداً في التأثير على الانحلالية . فالمركبات الشاردية والقطبية تميل إلى الانحلال في المُلحلات القطبية . فمركب قطبي مثل كلوريد الهيدروجين HCl ويوريد الهيدروجين HI ومركب شاردي مثل $NaCl$ و $NaNO_3$ تتحل بسهولة وبكميات كبيرة في مُلح قطبي مثل الماء . إلا أن هناك مركبات شاردية ضعيفة الانحلال في الماء لأن الرابطة الشاردية فيها تكون قوية جداً ، لا تجدي قطبية الماء في إضعافها ولا تكفي الطاقة الناتجة عن الإماهة لتحطيمها . أما المركبات اللاقطبية فهي تتحل بشكل كبير في المُلحلات اللاقطبية ، فمركب لاقطبي مثل رابع كلوريد الكربون لا ينحل في الماء . ولكن رابع كلوريد الكربون ينحل في البنزن مثلاً وهما يمتزجان بأية نسبة .

4. تأثير درجة الحرارة

إن لدرجة الحرارة تأثير كبير في الانحلالية ، حيث تزداد الكمية المنحلة من المادة بزيادة درجة الحرارة بالنسبة للتفاعلات التي يرافقها امتصاص للحرارة ، وتتنقص بزيادة درجة الحرارة في العمليات التي تنتشر للحرارة .

4.8 أنواع المحاليل

1.4.8 المحاليل الكهربية

إن جميع المركبات الشاردية والمركبات المشتركة المنحلة في الماء تحتوي على شوارد تمرر التيار الكهربائي ، لذا تدعى بالكهليليات (مواد ناقلة للتيار الكهربائي) وتقسّم إلى ثلاثة أنواع :

1. الحموض : وهي المركبات التي تكون جزيئاتها قادرة على إعطاء البروتون إلى جزيئات أخرى ومنها : القوي : HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 . الضعيف : CH_3COOH . متوسط القوة : H_3PO_4 .
2. الأسس: هي المركبات التي تحتوي جذر الهيدروكسيل ومنها : القوي : NaOH . الضعيف : NH_4OH أو Ca(OH)_2 . متوسط القوة : Al(OH)_3 .
3. الأملاح: هي المركبات الناتجة عن التفاعل بين الحمض والأساس (بنتيجة تفاعلات التعديل) . مثال: NaCl و CH_3COONa و KNO_3 ... الخ .

2.4.8 المحاليل الغروية

عندما ينحل السكر أو الملح في الماء فإنه يتشكل ما يسمى بالمحلول الحقيقي ، حيث تتوزع جزيئات السكر أو شوارد الملح بصورة منتظمة في المحلول ، ويكون هذا المحلول مؤلف من طور واحد ويتصف بأن له نفس الخواص الكيميائية في جميع أجزائه .

وهناك بعض الجمل التي تبدو للعين صافية ولكنها في الحقيقة تكون مؤلفة من جزيئات صغيرة جداً معلقة في المُلح أو مبعثرة فيه ، تدعى مثل هذه المحاليل

بالمحاليل الغروية ، إن المحلول الغروي وسط بين المحلول الحقيقي والجملة التي تحتوي أطواراً متمايضة (رمل وماء مثلاً) ، فالمحلول الحقيقي متجانس ، بينما جملة الماء والرمل غير متجانسة .

أما المحلول الغروي فإنه مرحلة انتقالية بين التجانس وعدم التجانس وبالرغم من عدم وجود حدود فاصلة بين هذه الأنواع الثلاثة من المحاليل إلا أنه يمكن القول أنه عندما يكون قطر الجزيئات المعلقة بين 10^{-7} -- 10^{-4} cm يكون المحلول الذي يحويها محلولاً غروبياً ويدعى المحلول الذي يحوي هذه المواد المعلقة بالجملة الغروية ، وتحتوي كل جملة غروية طورين متداخلين (المُلج وجزيئات المادة الغروية) .

5.8 محاليل الغازات في السوائل

تتحل الغازات في السوائل لتُشكّل محاليل حقيقية ، مثل انحلال غاز كلوريد الهيدروجين والأمونيا في الماء ، وهي شديدة الانحلال به ، في حين نجد أن الأكسجين وثنائي أكسيد الكربون تكون أكثر انحلالية في الكحول الإيثيلي منه في الماء ، إذ تتعلق كمّية انحلال الغازات في السوائل بنوع الغاز والمُلج والعلاقة بينهما وكذلك بالضغط ودرجة الحرارة .

وضع العالم هنري علاقة تربط بين تركيز الغاز في المحلول مع ضغطه وذلك عند درجة حرارة ثابتة وهي :

$$C = K P$$

K : ثابت تناسب يتعلق بطبيعة الغاز والمُلج ودرجة الحرارة .

تتناقص انحلالية معظم الغازات في السوائل بارتفاع درجة الحرارة ، وبذلك يأخذ الثابت K قيمة منخفضة عند درجات عالية ، وقد أوجد كلاوزيوس - كلابيرون العلاقة الكمّية بين انحلال الغاز ودرجة الحرارة والتي تُكتب بالشكل :

$$\log \frac{x_1}{x_2} = \frac{\lambda}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

حيث : x_1 ، x_2 الانحلال في درجة الحرارة T_1 ، T_2 .

λ كمّية الحرارة المنتشرة لدى انحلال جزيء غرامي واحد .

R ثابت الغازات العام .

6.8 تركيز المحاليل

إن المحاليل نوعين مشبعة وغير مشبعة ، أما المحاليل المشبعة فهي المحاليل التي حُلَّت فيها كمية كافية من المادة المنحلة ولم يعد المحلول قادراً على حل أي كمية إضافية من هذه المادة ، أما المحاليل غير المشبعة فهي إما أن تكون مركزة أي تحتوي على كمية كبيرة من المادة المنحلة ، دون الوصول إلى حالة الإشباع ، وإما أن تكون محاليل ممددة ، أي تحتوي على كمية صغيرة من المادة المنحلة ، وتُحدَّد كمية المادة المنحلة (المذابة) بالتركيز C ويُعبَّر عن التراكيز بواحدات مختلفة نذكر منها :

1.6.8 النظامية أو العيارية

تُعرَّف بأنها عدد المكافئات الغرامية أو عدد الأوزان المكافئة من المادة المنحلة في ليتر من المحلول ووحدتها بالمكافئ الغرامي في الليتر (م.غ/ليتر) (eq.g/L) أو N وتعطى بالعلاقة التالية :

$$N = \frac{C}{E}$$

حيث : C التركيز الوزني ويساوي إلى وزن المادة مقدراً بالغرام المنحل في ليتر من المحلول (g/L) . E المكافئ الغرامي أو الوزن المكافئ ويساوي إلى وزن المادة مقدراً بالغرام الناتج عن حاصل قسمة الوزن الجزيئي للمادة M مع عدد المتبادلات أي :

$$E = \frac{M}{n}$$

حيث : M الوزن الجزيئي . n عدد المتبادلات (عدد شوارد الهيدروجين أو الهيدروكسيل المتبادلة في التفاعل أو عدد الإلكترونات المتبادلة في تفاعل الأكسدة والإرجاع) فمثلاً لدينا الحموض الآتية : H_3PO_4 ، H_2SO_4 ، HCl .

إن الوزن المكافئ للحموض إذا دخلت هيدروجيناتها في التفاعل يساوي إلى الوزن الجزيئي مقسوماً على 1 ، 2 ، 3 بالترتيب .

$$\text{الوزن المكافئ لحمض كلور الماء} = \frac{M_{\text{HCl}}}{n} = \frac{36.5}{1} = 36.5$$

$$\text{الوزن المكافئ لحمض الكبريت} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n} = \frac{98}{2} = 49$$

مثال آخر: لدينا الأسس الآتية : NaOH ، Ca(OH)_2 ، Al(OH)_3 .

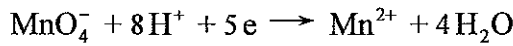
إن الوزن المكافئ لهذه الأسس إذا دخلت هيدروكسيداتهما في التفاعل يساوي إلى الوزن الجزيئي للأساس مقسوماً بالترتيب على 1 ، 2 ، 3 .

$$\text{الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{n} = \frac{40}{1} = 40$$

إن الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإرجاع يساوي إلى الوزن الجزيئي مقسوماً على عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعلات النصفية للأكسدة والإرجاع ، مثال :



أما المعادلات النصفية فهي :



إن الوزن الجزيئي لكبريتات الحديد يساوي الوزن المكافئ ، لأن عدد الإلكترونات المتبادلة يساوي إلى واحد .

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للبرمنغنات}}{5} = \text{الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم}$$

2.6.8 التركيز الجزيئي الحجمي (مولارية)

يُرمز لها بالرمز M وتُعرف بأنها عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في ليتر من المحلول ووحداته (مول/ليتر) أو (mol/L) ويعطى بالعلاقة التالية :

$$M = \frac{C}{m}$$

حيث : C كتلة أو وزن المادة مقدراً بالغرام المنحل في لتر من المحلول (g/L) ،
m الوزن الجزيئي للمادة المنحلة (g) .

مثال: احسب التركيز الجزيئي الحجمي ونظامية محلول يحوي 5.3 g من كربونات الصوديوم في 250 mL من المحلول . الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم (m=106) .

الحل : باعتبار أن المحلول يحتوي على 5.3 g في 250 mL فإنه يحتوي على 21.2 g/L فيكون التركيز الجزيئي الحجمي :

$$M = \frac{C}{m} = \frac{12.2}{106} = 0.2 \text{ mol/L}$$

أما نظامية المحلول فتكون :

$$N = n \cdot M = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ eq.g/L}$$

$$N = \frac{C}{E} = \frac{21.2}{106/2} = 0.4 \text{ eq.g/L} \quad \text{أو بطريقة أخرى :}$$

3.6.9 التركيز الجزيئي الوزني (المولالية)

يُرمز لها بالرمز L وتُعرف بأنها عدد الجزيئات الغرامية الموجودة في 1000 g من المذيب . وتعطى بالعلاقة التالية :

$$L = \frac{m_1}{m_2 \times m_3}$$

حيث : m_1 كتلة المادة المنحلة (g) ، m_2 كتلة المادة المُحلّة (g) ، m_3 الكتلة المولية للمادة المنحلة (g/mol) .

4.6.9 النسبة المئوية الحجمية (%V)

تُعرف بأنها هي المادة المنحلة ، مقدرة بالغرام في 100mL من المحلول .

مثال : احسب النسبة المئوية الحجمية لكربونات الصوديوم (m=106) في محلول تركيزه 0.5 mol/L .

الحل : نحسب أولاً التركيز الوزني للمحلول من العلاقة $C = m M$:

$$C = 106 \times 0.5 = 53 \text{ g/L}$$

وبالتالي فإن النسبة المئوية الحجمية لكاربونات الصوديوم في المحلول تكون 53% .

5.6.9 النسبة المئوية الوزنية (%P)

تُعرّف بأنها كمية المادة المنحلة مقدرة بالغرام في 100 g من المحلول ، فمثلاً محلول يحتوي 10% وزناً من هيدروكسيد الصوديوم ، أي أن هذا المحلول يحتوي 10 g هيدروكسيد الصوديوم . أما المحلول الذي يحوي 2g من نترات الفضة AgNO_3 في محلول وزنه 20 g . فإن النسبة المئوية الوزنية لنترات الفضة في المحلول تكون $P = 10\%$.

6.6.9 الكسر المولي أو الكسر الجزيئي (x_i)

يُعرّف بأنه نسبة عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة إلى مجموع عدد الجزيئات الغرامية الموجودة في المحلول .
فإذا كانت n_1 عدد الجزيئات من المادة المنحلة و n_2 عدد الجزيئات الغرامية من المُلح فإن :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ الكسر المولي للمادة المنحلة}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ الكسر المولي للمُلح}$$

إن مجموع الكسور المولية دائماً يساوي الواحد وذلك للجزيئات المكونة للمحلول (المزيج) أي أن :

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots = 1$$

مثال : احسب الكسر المولي لكل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH والماء في محلول يتكون من 10% P هيدروكسيد الصوديوم النقي والباقي ماء .

الحل : نفرض لدينا كتلة معينة من المحلول مقدارها 100 g فيكون وزن NaOH مساوياً 10 g ، فيكون وزن الماء 90 g وبالتالي :

$$\text{NaOH عدد مولات } n_1 = \frac{100}{40} = 0.25 \text{ mol}$$

$$\text{عدد مولات الماء } n_2 = \frac{90}{18} = 5 \text{ mol}$$

$$\text{NaOH الكسر المولي لمركب } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0.25}{0.25 + 5} = 0.048$$

$$\text{الكسر المولي للماء } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{5}{0.25 + 5} = 0.952$$

7.9 استنتاج قانون مور

بما أن النظامية N تُمثل عدد المكافئات الغرامية من المادة في ليتر من المحلول ، لذلك فإن عدد المكافئات الغرامية في تلك المادة في حجم V منه يكون :

$$\frac{N \cdot V}{1000} \text{ eq.g}$$

لدى تفاعل المواد مع بعضها البعض ، وعند نقطة التكافؤ فإن عدد المكافئات الغرامية المتفاعلة معاً يكون متساوياً . ولدى تفاعل حجم V_1 (mL) من المركب A الذي نظاميته N_1 (eq.g/L) مع حجم V_2 (mL) من المركب B الذي نظاميته N_2 (eq.g/L) ، فإن عدد المكافئات الغرامية للمركبين المتفاعلين تكون متساوية أي أن :

$$\frac{N_1 \cdot V_1}{1000} = \frac{N_2 \cdot V_2}{1000}$$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad \text{ومنه :}$$

تُمثل هذه العلاقة قانون مور . وتشير إلى أنه لدى استخدام محاليل متماثلة النظامية فإن حجوماً متماثلة ستفاعل مع بعضها .

يمكن تطبيق قانون مور لدى معايرة محلول مجهول التركيز بآخر معلوم التركيز ، حيث يُستخدم أحد طرفي علاقة مور للتعبير عن نظامية وحجم المحلول المطلوب تحديد تركيزه والطرف الآخر للمحلول العياري المعلوم التركيز المتفاعل معه .

وهكذا لدى معايرة 10 mL من حمض كلور الماء المجهول التركيز بوساطة هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $5 \times 10^{-2} \text{ eq.g/L}$ ، فإذا استهلكنا للتعديل 6.3 mL من NaOH فيكون :

$$(HCl) \quad N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad (NaOH)$$

$$N_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

$$N_1 = \frac{5 \times 10^{-2} \times 6.3}{10} = 3.15 \times 10^{-2} \text{ eq.g/L}$$

من ناحية أخرى يمكن استخدام علاقة مور ، لدى تمديد المحاليل العيارية المعلومة التركيز ، حيث يُستخدَم أحد طرفيها للتعبير عن نظامية وحجم المحلول قبل التمديد ، والطرف الآخر للتعبير عن نظامية وحجم المحلول بعد تمديده . وهكذا إذا مددنا 10 mL من محلول تركيزه 5 N إلى واحد ليتر سوف نحصل على محلول تركيزه :

$$(\text{بعد التمديد}) \quad N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad (\text{قبل التمديد})$$

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2}$$

$$N_2 = \frac{5 \times 10}{1000} = 5 \times 10^{-2} \text{ eq.g/L}$$

أما الحجم الذي يجب أخذه من محلول لحمض كلور الماء مثلاً تركيزه 5 N لتمديده إلى 500 mL بحيث يكون تركيز المحلول الناتج 0.1 N فهو :

$$(\text{بعد التمديد}) \quad N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad (\text{قبل التمديد})$$

$$V_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{N_1}$$

$$V_1 = \frac{0.1 \times 500}{5} = 10 \text{ mL}$$

(محاضرة 14)

الأكسدة والإرجاع

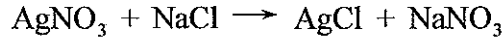
مقدمة

تقسم التفاعلات الكيميائية بشكل عام إلى عدة أنواع :

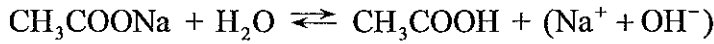
1- تفاعلات التبادل الشاردي

وهي التفاعلات التي لا يرافقها انتقال في الإلكترونات ، بين أطراف التفاعل الكيميائي ، مثال على ذلك :

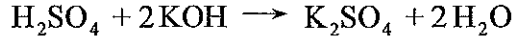
A- تفاعلات الترسيب :



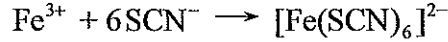
B- تفاعلات الحلمة :



C- تفاعلات التعديل :



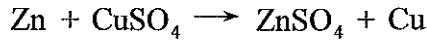
D- تفاعلات تشكل المعقدات :



2- تفاعلات الأكسدة والإرجاع

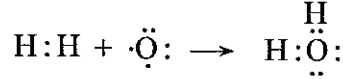
وهي التفاعلات التي يرافقها انتقال في الإلكترونات ويكون الانتقال في الإلكترونات جزئياً أو كلياً ، ويتم الانتقال الجزئي عند تشكيل المركبات القطبية ، أي المركبات التي تنتج من ارتباط ذرتين أو أكثر مختلفتين في الكهرسلبية ، كما هو الحال في تشكيل المركبات القطبية المشتركة مثل H_2O ، HCl ، NH_3 ... الخ .

ويتم الانتقال الكامل للإلكترونات عند تشكيل المركبات الشاردية مثال NaCl ، MgO ... الخ ، ومن الأمثلة على التفاعلات التي يرافقها انتقال كلي للإلكترونات :



حيث تعطي ذرة التوتياء إلكترونين إلى شاردة النحاس وتتحول إلى شاردة التوتياء Zn^{2+} المميهة أم شاردة النحاس Cu^{2+} فتأخذ هذين الإلكترونين لتتحول إلى ذرة نحاس معتدلة كهربائياً .

ومن الأمثلة التي يرافقها انتقال جزئي للإلكترونات :



حيث يحدث تغير في المشاركة على الإلكترونات بعد حدوث التفاعل ، ففي جزئي الهيدروجين قبل دخوله التفاعل يوجد زوج إلكتروني مشترك بين نواتي ذرتي الهيدروجين . ولما كانت نواتا الهيدروجين متطابقتين فتكون المشاركة بينهما على الزوج الإلكتروني بالتساوي . وبعد التفاعل يشترك كل هيدروجين مع الأوكسجين على زوج إلكتروني ، ولما كان الأوكسجين أكثر كهربائية من الهيدروجين فلا تكون المشاركة بالتساوي بينهما ويقضي الزوج الإلكتروني كل وقته أقرب إلى الأوكسجين منه إلى الهيدروجين ، أي أنه والحالة هذه تخص ذرة الأوكسجين أكثر من ذرة الهيدروجين ، وهكذا يرافق تفاعل تشكل الماء السابق تغير في المشاركة الإلكترونية أو انتقال جزئي للإلكترونات .

2-1- عدد الأكسدة (درجة الأكسدة)

من المفيد في تتبع انتقال الإلكترونات في تفاعلات الأكسدة والإرجاع ، تبني مفهوم عدد الأكسدة . فعدد الأكسدة يعرف بأنه الشحنة الظاهرية للذرة ويمثل عدد الإلكترونات التي تخسرها أو تكسبها ذرة عنصر ما . وتم وضع بعض القواعد العملية التالية في التعرف إلى عدد الأكسدة :

- 1- إن عدد الأكسدة في العناصر الحرة لأي ذرة منها يكون مساوياً للصفر سواء أكانت هذه العناصر على شكل ذرات أو جزيئات . فمثلاً الصوديوم Na عدد أكسدته يساوي الصفر والهيدروجين في H_2 عدد أكسدته يساوي الصفر والكبريت في S_2 عدد أكسدته يساوي الصفر O_2 ، N_2 ... إلخ .

2- يُعد عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته +1 ماعدا الهيدريدات المعدنية القلوية والقلوية الترابية NaH ، CaH_2 فيكون عدد أكسدته -1 .

3- يُعدُّ عدد الأكسدة للأكسجين 2- في جميع مركباته ماعدا مركبات فوق الأكاسيد مثل H_2O_2 ، Na_2O_2 فيكون عدد أكسدته -1 وفي الأكاسيد العلوية مثل KO_2 يكون عدد أكسته 1/2- وفي مركباته مع الفلور مثل OF_2 فيكون عدد أكسدته +2 .

4- في الشوارد البسيطة ، يكون عدد الأكسدة مساوياً لشحنة الشاردة وهكذا فأعداد الأكسدة في Cl^- ، S^{2-} ، Na^+ ، Zn^{2+} ، Al^{3+} ، تساوي إلى -1 ، -2 ، +1 ، +2 ، +3 على التوالي . ويكون عدد الأكسدة للحديد مساوياً +2 في Fe^{2+} و +3 في Fe^{3+} ، ونرى مما سبق أن عدد الأكسدة يكون موجباً عندما تتحول الذرة إلى شاردة موجبة ، ويعد عدد الأكسدة سالباً عندما تتحول الذرة إلى شاردة سالبة .

5- يتفق مفهوم عدد الأكسدة وقانون انحفاظ الشحنة ، أي مجموع أعداد الأكسدة (مجموع الشحنات الظاهرية) في إحدى الدقائق يساوي شحنة تلك الدقيقة إلى استنتاج ما يلي :

- في الجزيئات المعتدلة يكون مجموع أعداد الأكسدة لجميع الذرات مساوياً للصفر .
- في الشوارد المعقدة (الشوارد المؤلفة من أكثر من ذرة واحدة) يكون مجموع أعداد الأكسدة للذرات مساوياً لشحنة الشاردة .

ففي الماء مثلاً H_2O ، توجد ذرتا هيدروجين لكل منهما عدد أكسدة +1 وتكون الشحنة الظاهرية مساوية +2 ، ولكن عدد أكسدة الأوكسجين 2- ولهذا يظهر جزيء الماء معتدلاً .

وفي الشاردة OH^- تعطي ذرة الهيدروجين على الشاردة شحنة موجبة ظاهرية قدرها +1 وذرة الأوكسجين تعطيها شحنة سالبة ظاهرية قدرها 2- ويكون مجموع الشحنتين الظاهرتين 1- مساوياً للشحنة الحقيقية لتلك الشاردة .

6- يمكن بشكل عام أن نقول أنه عند انخفاض عدد الأكسدة نحصل على عملية الإرجاع والعكس صحيح

ونوضح فيما يلي كيف يمكن حساب عدد الأكسدة لأيّة ذرة في مركب كيميائي

مثال : إيجاد عدد أكسدة الكبريت في مركب معتدل مثل حمض الكبريت :

إن عدد أكسدة الهيدروجين +1 ، وعدد أكسدة الأوكسجين -2 ، وهكذا فالشحنة الظاهرية لذرتي الهيدروجين هي +2 والشحنة الظاهرية لذرات الأوكسجين الأربعة هي -8 .

نفرض أن عدد أكسدة الكبريت X فيكون (بعد الأخذ بالحسبان أن مجموع الشحنات الظاهرية لحمض الكبريت صفر) :

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = +2 - 8 + X = 0 \Rightarrow X = +6$$

مثال : إيجاد عدد أكسدة الكلور في ClO^-

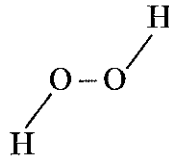
$$\text{ClO}^- = X - 2 = -1 \Rightarrow X = +1$$

مثال : إيجاد عدد أكسدة المنغنيز في محلول شاردة البرمنغنات MnO_4^-

$$\text{MnO}_4^- = X + (-2 \times 4) = -1 \Rightarrow X = +7$$

2-2- الفرق بين عدد الأكسدة والتكافؤ

هناك فرق كبير بين عدد الأكسدة والتكافؤ الكيميائي . فالتكافؤ يدل على إمكانية ذرة ما على الارتباط بغيرها ويقاس بطرائق عديدة ، فقد يقاس تكافؤ ذرة بعدد ذرات الهيدروجين التي تتحد معها أو بعدد الروابط التي تستطيع تلك الذرة تشكيلها . ويعبر عن التكافؤ بعدد مجرد دونما إشارة موجبة أو سالبة وذلك بعكس عدد الأكسدة الذي لا بد من إشارته ، فمثلاً في الماء يكون تكافؤ الأوكسجين 2 بينما يكون عدد أكسدته -2 . وفي أمثلة كثيرة تختلف قيمة التكافؤ عن قيمة عدد الأكسدة . ففي فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 الممثل في الشكل التالي :



يشكل كل أوكسجين رابطتين فرديتين تمتد إحداها نحو الأوكسجين الآخر ،
والأخرى نحو الهيدروجين وبالتالي فإن تكافؤ الأوكسجين 2 ، بينما يكون عدد أكسدته
في هذا المركب 1- .

2-3- المؤكسدات والمرجعيات

ترجع العناصر فقط عندما تؤخذ في أعلى درجة أكسدة لها ، وذلك لأن ذراتها
في هذه الحالة لا تستطيع سوى اكتساب إلكترونات :

- الكبريت بدرجة الأكسدة 6+ (H_2SO_4) .
- الآزوت 5+ (HNO_3) والنترات .
- المنغنيز 7+ (البرمنغنات) .
- الكروم 6+ (الكرومات وثنائي الكرومات) .
- الرصاص 4+ (PbO_2) وغيرها .

المرجعيات

وبالمقابل إن العناصر الموجودة في أدنى درجات أكسدتها تستطيع التأكسد فقط
نظراً لأن ذراتها في هذه الحالة تمنح إلكترونات فقط .

- الكبريت بدرجة الأكسدة 2- (H_2S ، والكبريتيدات) .
- الآزوت 3- (NH_3 ومشتقاته) .
- اليود 1- (HI واليوديدات) وغيرها .

2-4- موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع

يقصد بموازنة تفاعل ما تطبيق قانون انحفاظ المادة وقانون انحفاظ الشحنة على طرفي المعادلة التي تمثله . وحتى تتم الموازنة يجب معرفة المواد الناتجة عن التفاعل وكتابة صيغتها بشكل صحيح .

يسمى التفاعل الذي يمثل حادثة الإرجاع فقط أو حادثة الأكسدة فقط بالتفاعل النصفى ويمكن إرجاع أي تفاعل أكسدة – إرجاع إلى تفاعلين نصفيين .

وبالتالي حتى تتم موازنة تفاعل الأكسدة والإرجاع نتبع الخطوات التالية :

1- نميز العناصر التي تأكسدت أو أُرْجعت ، ثم كتابة تفاعلين نصفيين منفصلين لعمليتي الأكسدة والإرجاع كلتيهما .

2- نجعل عدد الإلكترونات نفسه في التفاعلين النصفيين بضربهما بالأعداد المناسبة ثم نجمع التفاعلين النصفيين ونحذف أي ازدواج في الطرفين .

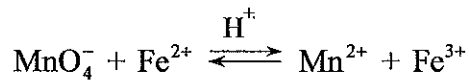
3- نوازن بقية المواد الداخلة والناتجة عن التفاعل كما تقتضي الحاجة ، ففي حال حدوث تفاعلات الأكسدة والإرجاع في محلول مائي وعند استعمال مركبات أو شوارد تحتوي الأوكسجين أو الهيدروجين أو كليهما نحتاج إلى موازنة ذرات الهيدروجين أو الأوكسجين في طرفي المعادلة بإضافة OH^- (عندما يحدث التفاعل في وسط قلوي) وإضافة الماء إلى الطرف الآخر من المعادلة .

4- في حالة كون المعادلة بالشكل الشاردي يجب أن يكون هناك انحفاظ في الشحنة بين الطرفين ويحصل ذلك عادة بصورة تلقائية إذا كانت المعادلة متوازنة بصورة صحيحة .

ولذلك نميز نوعين من تفاعلات الأكسدة والإرجاع في محلول مائي ، أحدهما يحدث في وسط حمضي والآخر في وسط قلوي . وسندرس كلاً على حدة بشيء من التفصيل .

A- موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط حمضي

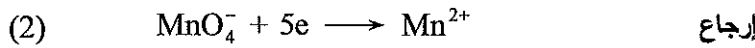
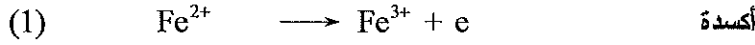
لنأخذ مثلاً على هذه التفاعلات التفاعل التالي الذي يحدث في وسط حمضي :



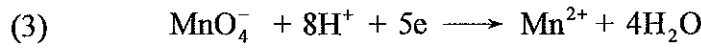
لموازنة هذا التفاعل نتبع الخطوات التالية :

- 1- نميز العناصر التي تأكسدت (المادة المرجعة) والتي أرجعت (المادة المؤكسدة) .
وذلك بتعيين الذرات التي تغير عدد أكسدةها .

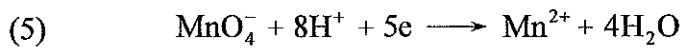
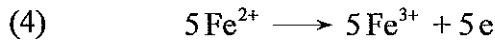
حيث نجد أن الشاردة Fe^{2+} قد تأكسدت إلى Fe^{3+} ، أي أن عدد الأكسدة قد ازداد من +2 إلى +3 ، بينما نجد أن المنغنيز قد أرجع لأن عدد أكسدة قد انخفض من +7 إلى +2 ، نكتب التفاعليين النصفيين الموافقين لعمليتي الأكسدة والإرجاع كما يلي :



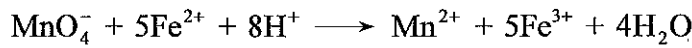
2- نوازن كل تفاعل نصفى على حده ، حيث نلاحظ أن التفاعل (1) موازن من حيث الكتلة والشحنة ، أما التفاعل (2) فهو غير موازن من حيث الكتلة ومن حيث الشحنة ، ولإجراء هذه الموازنة في الوسط الحمضي نضيف عدداً من جزيئات الماء إلى الطرف الفقير بالأكسجين يساوي فرق عدد ذرات الأوكسجين في الطرف الآخر ، ثم نضيف إلى هذا الطرف عدداً من شوارد الهيدروجين يساوي ضعف عدد جزيئات الماء المضافة (بشرط ألا يكون هناك ذرات هيدروجين في الشاردة) وذلك وفقاً لما يلي :



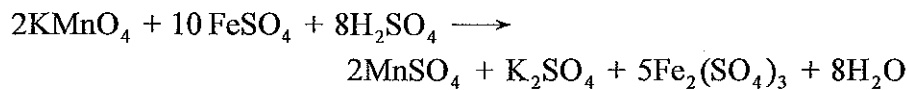
3- نجعل عدد الإلكترونات واحداً في المعادلتين النصفيتين ، وذلك بضرب طرفي المعادلة (1) بالعدد 5 فتصبح المعادلات النصفية على الشكل التالي :



4- نجمع المعادلتين (4) و (5) ونختصر الأزواج في الطرفين فنحصل على المعادلة موازنة بالشكل الشاردي :

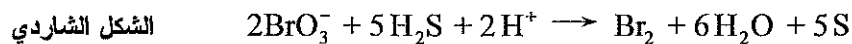
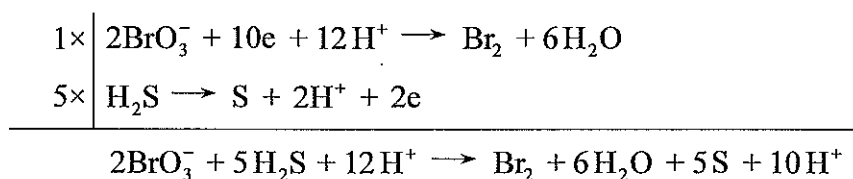
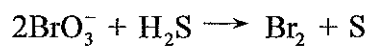
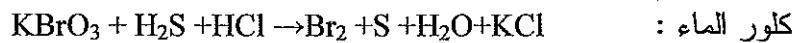


وتصبح المعادلة الجزيئية بالشكل التالي :



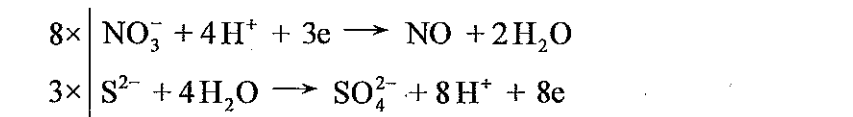
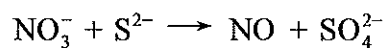
مثال (1)

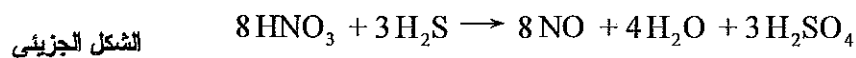
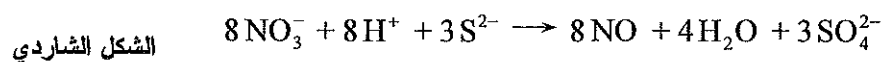
تفاعل برومات البوتاسيوم مع كبريتيد الهيدروجين بوسط حمضي من حمض



مثال (2)

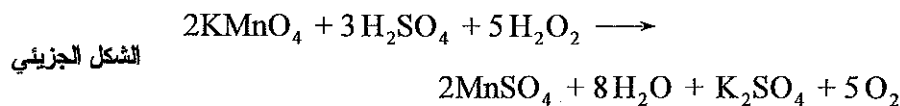
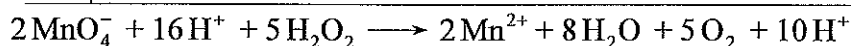
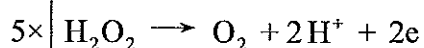
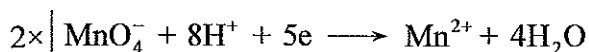
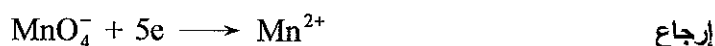
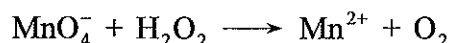
تفاعل حمض الآزوت المركز مع كبريتيد الهيدروجين :





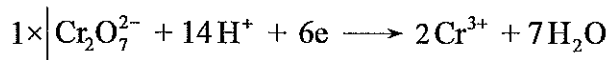
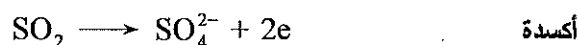
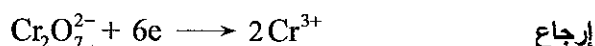
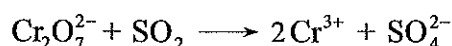
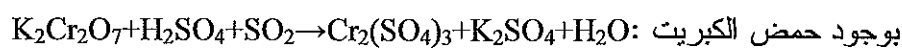
مثال (3)

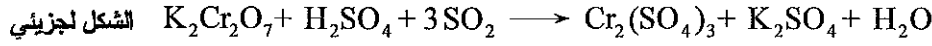
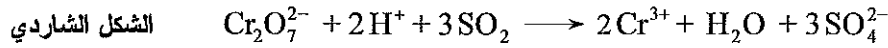
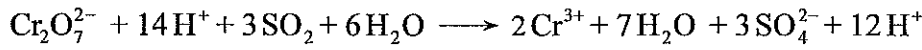
تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع الماء الأوكسجيني بوجود حمض الكبريت .



مثال (4)

تفاعل ثنائي كرومات البوتاسيوم (مؤكسد) مع ثنائي أكسيد الكبريت (مرجع)





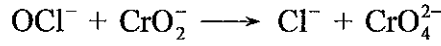
B- موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تحدث في الوسط القلوي

لموازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في الوسط القلوي يوجد طريقتان :

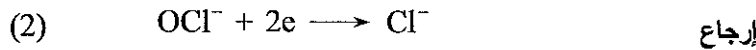
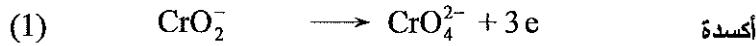
★ الطريقة الأولى

لنأخذ كمثال على هذه التفاعلات تفاعل تحت كلوريت الصوديوم مع كروميت

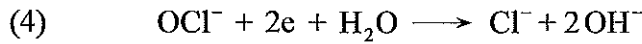
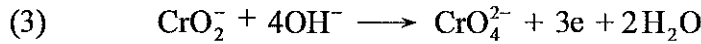
الصوديوم :



1- نكتب التفاعلين النصفيين :

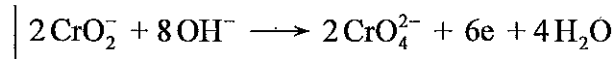


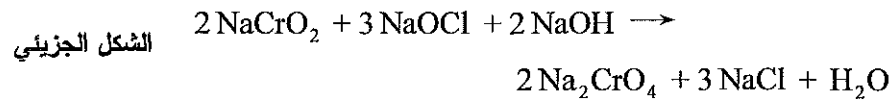
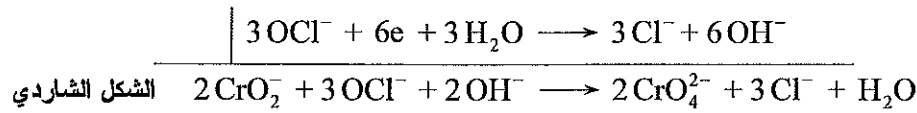
2- نوازن كل تفاعل نصفى على حدة ، حيث نضيف إلى الطرف الغني بالأكسجين عدداً من جزيئات الماء يساوي الفرق في عدد ذرات الأكسجين في الطرفين ، ونضيف إلى الطرف الفقير بالأكسجين من شوارد OH^- يساوي ضعف عدد جزيئات الماء المضافة . ونوازن الشحنة في كلا التفاعلين .



نجعل عدد الإلكترونات واحداً في الطرفين بحيث نضرب المعادلة (3) بـ 2

والمعادلة (4) بـ 3 ثم نجمع المعادلتين ونكتب المعادلة الجزيئية :

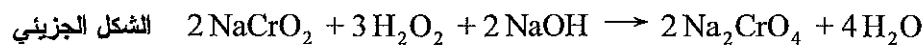
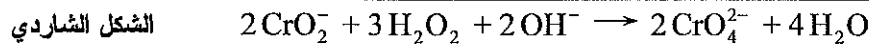
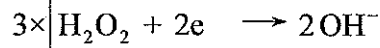
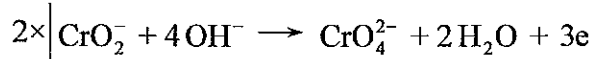
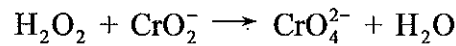
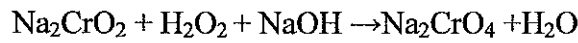




أمثلة :

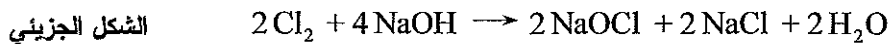
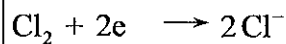
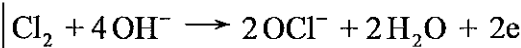
مثال (1)

تفاعل الماء الأوكسجيني مع كروميت الصوديوم في وسط قلوي :



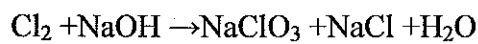
مثال (2)

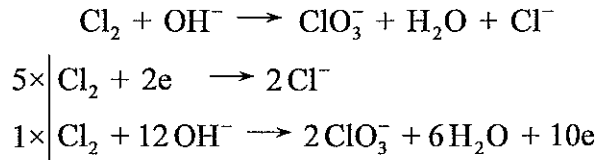
تفاعل غاز الكلور مع الوسط القلوي (مع القلويات الممددة)



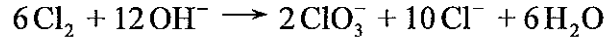
مثال (3)

تفاعل غاز الكلور مع الوسط القلوي (مع القلويات المركزة)

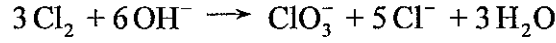




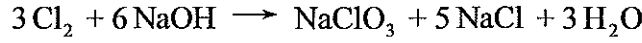
الشكل الشاردي



نقسم المعادلة على 2

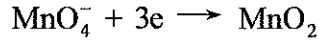
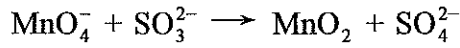
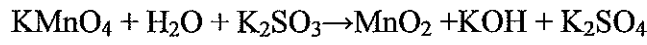


الشكل الجزيئي

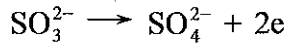


مثال (4)

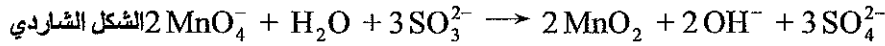
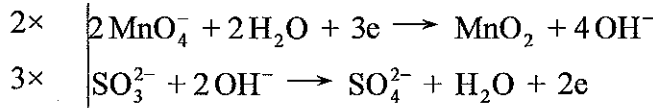
تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع كبريتيت البوتاسيوم في وسط معتدل :



إرجاع

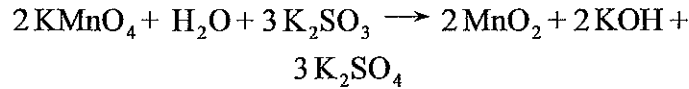


أكسدة



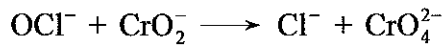
الشكل الشاردي

الشكل الجزيئي



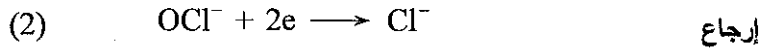
★ الطريقة الثانية

لنأخذ المثال المستخدم نفسه في الطريقة الأولى :

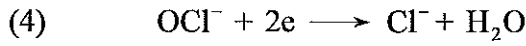
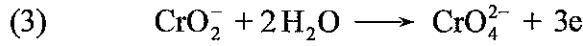


1- نكتب التفاعلين النصفيين :

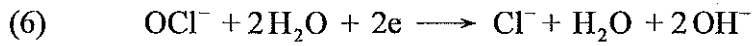
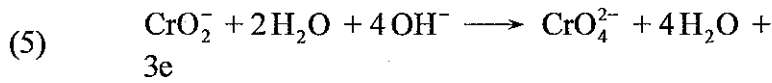




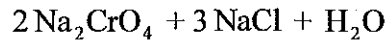
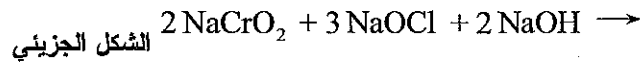
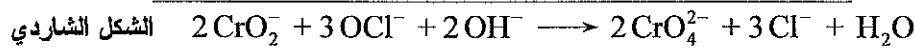
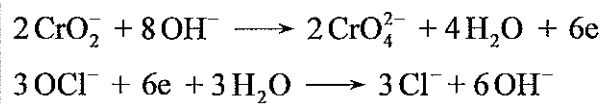
2- نوازن كل تفاعل نصفي على حدة ، حيث نضيف إلى الطرف الذي يفتقر إلى الأوكسجين عدداً من جزيئات الماء مساوياً عدد ذرات الأوكسجين التي تنقصه :



3- نوازن ذرات الهيدروجين وذلك بإضافة عدد من جزيئات الماء إلى الطرف الذي يفتقر للهيدروجين يساوي عدد ذرات الهيدروجين الناقصة ، ويضاف إلى الطرف الآخر العدد ذاته من شوارد OH^- :



4- نختصر المركبات المماثلة من الطرفين ومن ثم نضرب المعادلة (5) بـ 2 والمعادلة (6) بـ 3 ثم نجمع المعادلتين ونكتب المعادلة الجزيئية :



(محاضرة 15)

الماء

مقدمة

يشكل الماء مع الهواء والغذاء أهم الضروريات لحياة الإنسان على هذه الكرة الأرضية فبالماء تروى الأجساد وتزدهر الأرض وتمضي الحياة ، وهو في الطبيعة يقوم بدور كبير في تلطيف المناخ ، وفي المحافظة على الاتزان الحراري للجو وذلك بفضل حرارته النوعية المرتفعة والتي تكون أعلى من الحرارة النوعية للمواد السائلة والصلبة كافة .

إن توزع الماء على كوكبنا كان الأساس في نمو وتطور المدن والبلدات الإنسانية ، وإن أهمية الماء للعمليات الصناعية وفي تخطيط المدن وتطور الزراعة لا تقدر بثمن ، لذا كان من الضروري أن تحظى هذه المادة (الماء) أكثر من أية مادة أخرى بقدر لا يحصى من الدراسات النظرية والتكنولوجية .

— وجوده في الطبيعة

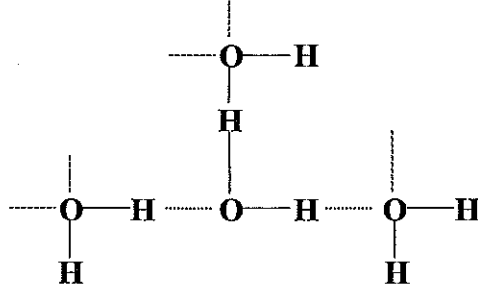
يغطي الماء ثلاثة أرباع سطح الكرة الأرضية ويوجد على عدة صور ، ففي الجو يوجد على هيئة بخار الماء ، وعلى سطح الأرض على هيئة مياه سطحية كمياه الأنهار والبحار والبحيرات ، وفي التربة حيث يكون ممتصاً أو متحداً ببعض الصخور على هيئة ماء تبلور (مثل الجبس $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) أو في باطن الأرض على هيئة أنهار جوفية ، تبلغ نسبة بخار الماء في الجو 1-5% ، بينما يدخل الماء في تركيب النباتات والحيوانات بنسب مختلفة تبلغ من 60-70% وقد ترتفع النسبة إلى 95-99% في بعض النباتات البحرية وغيرها ، أما الإنسان فتبلغ نسبة الماء فيه حوالي 70% .

أهم مصادر المياه هي : مياه الأمطار ، المياه السطحية ، المياه الجوفية ، مياه الينابيع ، المياه المعدنية ، مياه البحار . وإن أغلب المصادر آتية الذكر تحتوي على نسبة عالية من كلوريد الصوديوم حوالي 3.5% ، ونسبة أقل من بقية الأملاح .

– خواص الماء

1- الخواص الفيزيائية للماء

لجزيئة الماء بنية رباعية الوجوه مشوهة ، وترتبط جزيئات الماء مع بعضها بعضاً عن طريق روابط هيدروجينية كما هو موضح فيما يلي :



يكون الماء في حالته النقية سائلاً شفافاً عديم اللون والطعم والرائحة ويمتلك الصيغة H_2O ، درجة غليانه $100^{\circ}C$ ، تجمده $0^{\circ}C$ وذلك عند الضغط الجوي النظامي $760mmHg$ (1atm) .

لا تنخفض كثافة الماء عند انتقاله من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة كما في حال جميع المواد الأخرى ، بل تزداد ، كما تزداد هذه الكثافة لدى تسخين الماء من الدرجة $0^{\circ}C$ إلى الدرجة $+4^{\circ}C$ ، حيث تبلغ كثافة الماء أعلى قيمة لها ، ثم تبدأ الكثافة بالتناقص عند متابعة التسخين وارتفاع درجة الحرارة . كما هو موضح في الجدول رقم (1) :

الجدول رقم (1) : العلاقة بين درجة الحرارة والكثافة

الكثافة g/mL	درجة الحرارة $^{\circ}C$
0.917	0 (صلب)
1.000	+4
0.999	15
0.997	25
0.958	100 (سائل)

يتمتع الماء بحرارة نوعية (سعة حرارية) كبيرة إذ تبلغ 1Cal/g ، عند الدرجة 14.5-15.5°C وهي أكبر سعة حرارية بالمقارنة مع المواد الأخرى الصلبة والسائلة كما هو موضح في الجدول رقم (2) :

الجدول رقم (2) : السعة الحرارية لبعض المواد

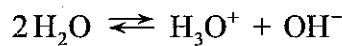
المادة	السعة الحرارية Cal/g
الماء	1.000
النشادر	0.880
الألمنيوم	0.210
النحاس	0.091

للماء ناقلية كهربائية ضعيفة جداً لا تتجاوز $0.04 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ عند الدرجة 25°C ويعد الماء من أفضل المذيبات القطبية ، لأنه يتمتع بثابت عزل كهربائي مرتفع حوالي 80 وهو أكبر ثابت عزل لأي سائل آخر تقريباً .

2- الخواص الكيميائية للماء

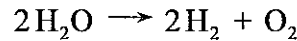
1-2- تفكك الماء

من المعلوم أن جزيئة الماء ثابتة جداً تجاه الحرارة ، والسبب في ذلك يعود إلى طاقة الرابطة O-H العالية ، حيث تبلغ 460kJ/mol . ففي الدرجة العادية من الحرارة يتشرد الماء جزئياً ليعطي شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ وشوارد الهيدروكسيل OH^- ، عند التركيز 10^{-7} لكل شاردة ، أي أن ثابت التشرد للماء $K_w = 10^{-14}$ وفي هذه الحالة يلعب دور كهوليت ضعيف وفقاً للتفاعلات التالية :



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

أما عند درجات عالية من الحرارة ، فيتفكك الماء جزئياً إلى هيدروجين وأوكسجين وفقاً للتفاعل التالي :



ويكون مقدار تفكك الماء عائداً إلى درجة الحرارة كما هو موضح في الجدول

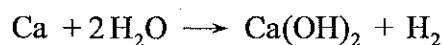
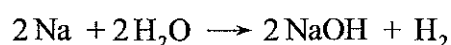
رقم (3) :

الجدول رقم (3) : السعة الحرارية لبعض المواد

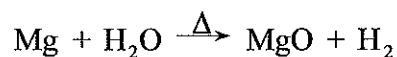
مقدار التفكك %	درجة الحرارة °C
0.0078	139
0.3000	1627
1.7700	2257
4.000	2300
11.1000	2728
13.000	3092

2-2- تفاعلات الماء مع المعادن

تستطيع كثير من المعادن التي تسبق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية (معادن قلوية : Na , K , Sr ، ومعادن قلوية ترابية Ca) أن تتفاعل مع الماء بشكل مباشر في الدرجات العادية من الحرارة لتعطي الهيدروجين وفق التفاعلات التالية :



أما المغنيزيوم فيتفاعل مع الماء ببطء في الدرجة العادية من الحرارة ، ولكن بالتسخين يتم التفاعل وفق ما يلي :



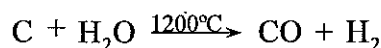
ويتفاعل الحديد والتوتياء مباشرة مع بخار الماء وفق التفاعلين التاليين :



3-2- تفاعلات الماء مع اللامعادن

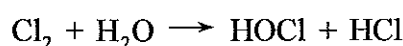
1- مع الكربون

يتفاعل بخار الماء مع الكربون (فحم الكوك) المسخن حتى الاحمرار مشكلاً غاز الماء وفق التفاعل التالي :

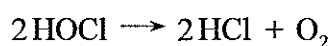


2- مع الهالوجينات

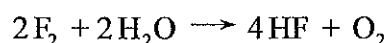
- الكلور : يتفاعل الماء مع الكلور ببطء مشكلاً ماء الكلور وفق التفاعل التالي :



يتفكك ماء الكلور بتأثير الضوء والحرارة مشكلاً حمض كلور الماء والأوكسجين وفقاً للتفاعل التالي :

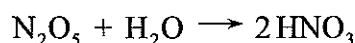
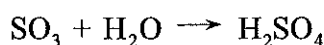


- الفلور : يتفاعل الماء مع الفلور مباشرة محرراً الأوكسجين وفق التفاعل التالي :

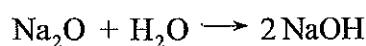


4-2- تفاعلات الماء مع الأكاسيد

يتفاعل الماء مع الأكاسيد الحمضية مشكلاً الحموض الموافقة حيث يتفاعل مع ثلاثي أكسيد الكبريت مشكلاً حمض الكبريت ، ويتفاعل مع خماسي أكسيد الآزوت مشكلاً حمض الآزوت وفق التفاعلين التاليين :

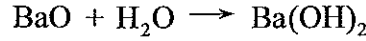


ويتفاعل الماء مع أكاسيد العناصر القلوية والقلوية الترابية مشكلاً الأساس الموافق لكل أكسيد ، حيث يتفاعل أكسيد الصوديوم مع الماء مشكلاً هيدروكسيد الصوديوم وفق التفاعل التالي :



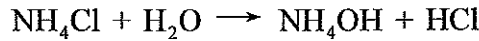
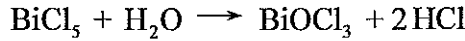
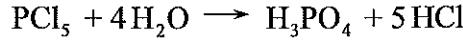
وكذلك يتفاعل أكسيد الباريوم مع الماء ليشكل هيدروكسيد الباريوم وفق التفاعل

التالي :



5-2- تفاعلات الحلمهة

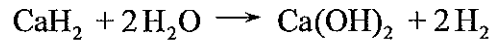
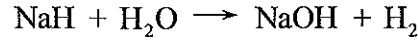
يتفاعل الماء مع بعض الأملاح الشاردية والمشاركة وفق التفاعلات التالية :



6-2- تفاعلات الماء مع الهيدريدات

يتفاعل الماء مع هيدريدات المعادن الشديدة الكهرجائية ، مشكلاً الأساس الموافق

والهيدروجين وفق التفاعلين التاليين :



3- قساوة (عسرة) الماء

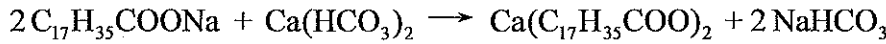
يسمى الماء الذي لا يكون رغوة مع الصابون بالماء العسر (ماء قاس) ،

وتعود قساوة الماء إلى وجود بعض أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم والحديد وغيرها منحلّة فيه .

تفسير ما يحدث

إن الصابون (عبارة عن أملاح الصوديوم مع الأحماض الدهنية مثل ستيرات وبالميتات وأوليئات الصوديوم) المنحل بالماء ، يسبب للماء انخفاضاً في توتره السطحي مما يكسب المحلول القدرة على تحويل المواد الدهنية العالقة بالملابس مثلاً إلى مستحلب يسهل إزالته بالغسيل . إلا أن تلك الأملاح الموجودة في الماء القاسي (العسر) تعيق ذوبان الصابون في الماء لأن تلك الأملاح تتفاعل مع الصابون وتكون مواداً لا تذوب في الماء وهذا هو سبب عدم تكوّن الرغوة المطلوبة في المياه القاسية . (العسرة) .

يبين التفاعل التالي كيفية تفاعل بيكربونات الكالسيوم مع الصابون لتكوين راسب من سيتارات الكالسيوم :

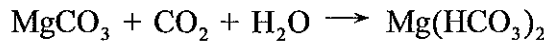
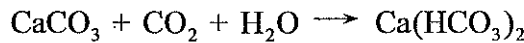


1-3- أنواع القساوة

هناك نوعان من القساوة للماء هما القساوة المؤقتة والقساوة الدائمة :

1- القساوة المؤقتة

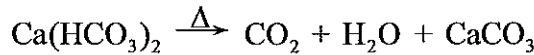
تعود القساوة المؤقتة للماء إلى انحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون الموجود في الجو بمياه الأمطار مشكلاً محلولاً ممدداً من حمض الكربون ، الذي يقوم بدوره في التفاعل مع كربونات الكالسيوم والمغنيزيوم غير المنحلة الموجودة في الصخور فتتشكل بيكربونات الكالسيوم وبيكربونات المغنيزيوم المنحلة التي تؤدي إلى تشكل القساوة المؤقتة وفقاً للتفاعلات التالية :



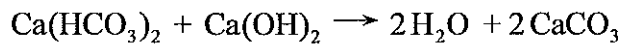
ومما سبق نجد أن القساوة المؤقتة للماء تكون عندما يحتوي الماء على أملاح بيكربونات الكالسيوم والمغنيزيوم .

لإزالة القساوة المؤقتة للماء نتبع إحدى الطرائق التالية :

A- طريقة الغليان : وفق هذه الطريقة يتم غلي الماء ، فيؤدي ذلك إلى تفكك البيكربونات وترسب بشكل كربونات وفقاً للتفاعل التالي :



B- طريقة كلارك : وتعتمد هذه الطريقة على إضافة هيدروكسيد الكالسيوم إلى الماء (يجب إضافة هيدروكسيد الكالسيوم بحذر وذلك لتجنب تشكل أي عسرة ضعيفة) ، حيث تتفاعل شوارد OH^- مع HCO_3^- ويتشكل CO_3^{2-} التي ترسب الشوارد المعدنية وفقاً للتفاعل التالي :



2- القساوة الدائمة

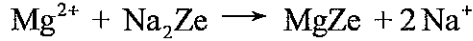
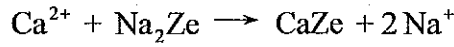
تعود القساوة الدائمة للماء إلى انحلال كبريتات الكالسيوم أو المغنيزيوم (الموجودة في الصخور) في مياه الأمطار عندما تتساقط داخل الصخور .

ومما سبق نجد أن القساوة الدائمة للماء تكون عندما يحتوي الماء على أملاح كبريتات وكلوريدات الكالسيوم والمغنيزيوم . لا يمكن إزالة القساوة الدائمة بالطرائق المتبعة بإزالة القساوة المؤقتة بل نتبع إحدى الطرائق التالية :

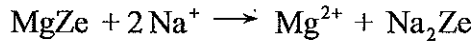
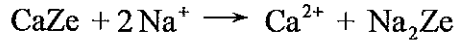
A- طريقة البرموتيت أو الزيوليت (طريقة التبادل الشاردي)

يستعمل في هذه الطريقة مادة الزيوليت Zeolite وهي سيليكات الصوديوم والألمنيوم ، صيغتها العامة $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. ومن أهم خواصها أنها غير قابلة للانحلال في الماء ، وعنصر الصوديوم فيها قابل للتبادل مع العناصر الأخرى الموجودة في الماء . ويرمز لمادة الزيوليت اختصاراً Na_2Ze .

تتم عملية إزالة القساوة الدائمة بهذه الطريقة وذلك بتمرير تيار بطيء من الماء القاسي خلال عمود يحتوي على الزيوليت ، فتحل شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم الموجودة في الماء مكان الصوديوم الذي يشكل الشق القاعدي للزيوليت وفقاً للتفاعلات التالية :



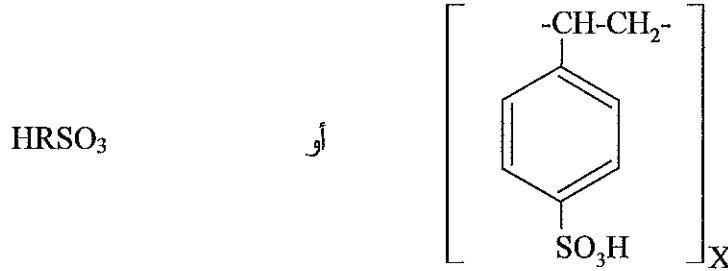
وبعد فترة من الزمن يلاحظ أن مادة الزيوليت الأساسية تفقد نشاطها نتيجة تحولها إلى زيوليت الكالسيوم والمغنيزيوم ، وفي الوقت نفسه يتم إزالة القساوة الدائمة . ويمكن إعادة نشاط الزيوليت ثانية وذلك بتمرير محلول 5-10% من كلوريد الصوديوم على الزيوليت المستخدم ، حيث يقوم الصوديوم الموجود في المحلول بطرد الشقوق القاعدية الكالسيوم والمغنيزيوم ويحل مكانها وفقاً للتفاعلات التالية :



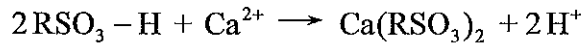
B- طريقة الريزينات المبادلة للشوارد

الريزين عبارة عن بوليمير ذي وزن جزيئي كبير ، ويكون مبادلاً للشوارد السالبة والموجبة .

تحتوي الريزينات المبادلة للشارجيات على مجموعات حامضية مرتبطة بشكل حلقة من الحلقات البنزينية كالتايرين :



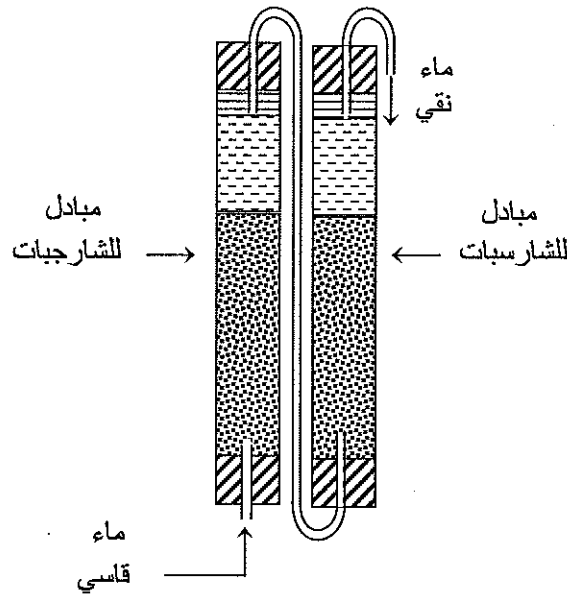
وسمي هذا الريزين بمبادل للشارجيات لأنه يعطي شوارد الهيدروجين H^+ .
يتم إزالة القساوة بهذه الطريقة بتمرير الماء القاسي عبر عمود حاوي على حبيبات الريزين المبادل للشارجيات ، فتستبدل شوارد الهيدروجين بشوارد الكالسيوم والمغنيزيوم المسببة للقساوة وفقاً للمعادلة التالية :



وبعد ذلك يخرج الماء من العمود خالياً من شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم .
أما الريزينات المبادلة للشوارد السالبة فهي عبارة عن بوليميرات تحوي الشاردة $[\text{R}_4\text{N}]^+$ وشوارد OH^- ويرمز لها R_4NOH . فعندما يمرر الماء الخالي من شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم على عمود يحتوي على الريزين المبادل للشارجيات يحدث التفاعل التالي :

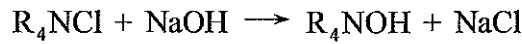
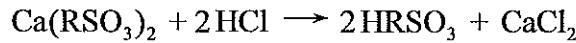


ومما سبق يمكننا القول ، بأنه في هذه الطريقة يتم سحب الشوارد المعدنية الموجبة وذلك بواسطة الريزينات المبادلة للشارجيات ، ومن ثم تسحب الشوارد السالبة بواسطة الريزينات المبادلة للشارجيات والشكل رقم (1) يوضح ذلك .



الشكل رقم (1) : طريقة الرزينات المبادلة للشوارد

يمكن بعد مرور الزمن والاستخدام الكثير للرزيينات أن تتوقف عن العمل أي عن نزع القساوة ، لذلك نلجأ إلى غسل كل مبادل ، بمحاليل محددة التركيز من HCl ، NaOH يكون تركيزها على التوالي : 30% ، 36% .



2-3- وحدات القساوة

- الواحدة الفرنسية UF : كل 10mg/L من CaCO_3 تعادل 10^{-4} جزيء غرامي من كربونات الكالسيوم في اللتر . (أي $10\text{mg/L CaCO}_3 \Leftrightarrow 10^{-4}\text{mol/L}$) ، وهي الواحدة المعتمدة في تحليل مياه الشرب في سورية .
- الجزء بالمليون ppm : حيث أن 1ppm يساوي 1mg من الملح المنحل في كيلو غرام من المحلول أي mg/kg .

- الواحدة الألمانية UD : توافق 10mg/L من CaO .
- الواحدة الانكليزية UE : توافق 10mg/700mL من CaCO_3 .

ويصنف الماء تبعاً لدرجة العسرة الفرنسية وفق الجدول التالي :

الجدول رقم (1-8) : تصنيف الماء وفقاً لدرجة العسرة الفرنسية

نوع الماء	درجة القساوة بالوحدة الفرنسية
لين	0-7
ضعيف القساوة	7-14
متوسط القساوة	14-21
قاس نسبياً	21-32
قاس	32-50
قاس جداً	أكبر من 50