

الكيمياء العامة والتحليلية

(الجزء النظري)





منشورات جامعة دمشق
كلية الهندسة الزراعية

الكيمياء العامة والتحليلية (الجزء النظري)

□ الدكتور

ريتا منصور

أستاذ مساعد في قسم العلوم الأساسية

□ الدكتور

عبد الجليل النفوري

أستاذ في قسم العلوم الأساسية

□ الدكتور

محمد سمير الحافظ

مدرس في قسم العلوم الأساسية

□ الدكتورة

عائشة بوضو

مدرس في قسم العلوم الأساسية

١٤٣٩ – ١٤٣٨ هـ
٢٠١٦ – ٢٠١٧ م

جامعة دمشق



فهرس المحتويات

الصفحة	الموضوع	الفصل
11		المقدمة
13	قوانين و خواص الغازات	الفصل الأول
13	1- مقدمة:	د. عبد الجليل النفوري
13	2- القياسات على الغازات	
16	3- قوانين الغازات	
19	4- المعادلة العامة للغازات المثالية	
21	5- حساب الكثافة الحجمية والكتلة المولية لمادة غازية	
22	6- قانون دالتون للضغط الجزئي	
23	7- قانون غراهام لانتشار الغازات	
24	8- حبيبات الغازات الحقيقية	
27		الفصل الثاني
27	1- النظرية الذرية لـ دالتون	د. عبد الجليل النفوري
28	2- مكونات الذرة	
40	3- الأطيف الذري	
44	4- نظرية الكم لـ ماكس بلانك	
48	5- نموذج بور الذري	
54	6- ميكانيك الكم	
61	7- أعداد الكم	
65	8- التوزيع الإلكتروني للذرات متعددة الإلكترونات	
75	الجدول الدوري والخواص الدورية للعناصر	الفصل الثالث
75	1- المحاولات الأولى لتصنيف العناصر	د. عبد الجليل النفوري
81	2- جدول منديليف الحديث	
85	3- الجدول الدوري الطويل	
87	4- التراكيب الإلكترونية للعناصر في الجدول الدوري	
93	5- تحديد موضع العنصر في الجدول الدوري (الدور، المجموعة أو الفصيلة)	
94	6- الخواص الدورية للعناصر	
105	7- دورية الخواص الكيميائية	
115	الرابطة الكيميائية	الفصل الرابع
115	1- مقدمة	د. عائشة بوظو
115	2- الرابطة الشاردية	
119	3- خواص المركبات الشاردية	

119	4-4- الرابطة المشتركة	
122	4-5- الرابطة المشتركة غير القطبية والرابطة المشتركة القطبية	
124	4-6- الرابطة المشتركة التساندية	
126	7-4- خواص الرابطة المشتركة	
127	8-4- تهجين المدارات الذرية	
133	9-4- القوى بين الجزيئات	
140	10-4- الطنين	
145	الفصل الخامس الكيمياء الحرارية	د. عائشة بوظو
145	1-5- مقدمة	
145	2-5- تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية	
148	3-5- المعادلات الكيميائية الحرارية	
151	4-5- القوانين الأساسية في الكيمياء الحرارية	
155	5-5- حرارة التشكيل	
159	6-5- حرارة الاحتراق ΔH_c^0	
163	7-5- مقدمة في термодинамиك	
167	8-5- الطاقة الحرية والانتروبية	
169	9-5- حساب تغير الأنتروبية في الشروط القياسية ΔS^0	
171	الفصل السادس الحركة الكيميائية والحرارة	د. عائشة بوظو
171	1-6- مقدمة	
171	2-6- سرعة التفاعل الكيميائي	
174	3-6- قانون سرعة التفاعل	
177	4-6- العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة والزمن	
182	5-6- طاقة التشغيل وعلاقة ثابت سرعة التفاعل بدرجة الحرارة	
186	6-6- آلية التفاعل	
189	7-6- الحفازات	
195	الفصل السابع التوازن الكيميائي في الطور الغازي	د. عائشة بوظو
195	1-7- مقدمة	
195	2-7- التوازن الكيميائي	
197	3-7- علاقة ثابت التوازن	
198	4-7- العلاقة بين K_c و K_p	
199	5-7- ماهي الفائدة من معرفة ثابت التوازن	
204	6-7- تأثير العوامل المختلفة في التوازن الكيميائي	

209	أهمية الكيماء التحليلية	الفصل الثامن
209	1-8 المقدمة	د. ريتا منصور
209	2-8 الكيماء التحليلية	
209	1-2-8 التحليل الكيفي	
209	2-2-8 التحليل الكمي	
210	3-8 التركيز	
210	1-3-8 النسبة المئوية الوزنية الحجمية	
210	2-3-8 النسبة المئوية الوزنية	
211	3-3-8 النسبة المئوية الحجمية الحجمية	
212	4-3-8 العيار (T)	
212	5-3-8 التركيز	
212	6-3-8 التركيز بأجزاء من الألف أو أجزاء من المليون	
213	7-3-8 التركيز الجزيئي الحجمي	
214	8-3-8 التركيز الجزيئي الوزني (المولالية)	
214	9-3-8 التركيز النظامية (العيارية)	
217	10-3-8 الكسر الجزيئي (أو المولي)	
217	4-8 تمديد المحاليل	
219	5-8 تحضير المحاليل المستخدمة في الكيمياء	
219	1-5-8 المواد الصلبة	
219	2-5-8 حساب تركيز المحاليل المركزية	
223	الكهرليتات Electrolytes	الفصل التاسع
223	1-9 المقدمة	د. ريتا منصور
224	2-9 الفعالية	
225	3-9 القوة الأيونية	
229	المحاليل	الفصل العاشر
229	1-10 المقدمة	د. ريتا منصور
230	2-10 آلية الانحلال	
232	3-10 حدود الانحلال	
233	4-10 دراسة التوازنات في المحاليل غير المتتجانسة	
241	التفاعلات الكيميائية	الفصل الحادي عشر
241	1-11 المقدمة	د. ريتا منصور
244	2-11 نظريات الحمض - الأساس	
249	3-11 قوة الحمض والأساس	

255	حساب درجة حموضة pH محاليل الحمض والأسنس	الفصل الثاني عشر
255	1-12- محاليل الحمض القوية أحادية الوظيفة	د. ريتا منصور
255	2-12- محاليل حمض قوي ثنائية الوظيفة	
255	3-12- محاليل الأسس القوية أحادية الوظيفة	
256	4-12- محاليل الأسس القوية ثنائية الوظيفة	
256	5-12- محاليل الحمض الضعيفة	
256	6-12- محاليل الأسس الضعيفة	
261	الأملاح	الفصل الثالث عشر
261	1-13- ملح ناتج من حمض قوي وأساس قوي	د. ريتا منصور
261	2-13- ملح ناتج من حمض ضعيف وأساس قوي	
264	3-13- ملح ناتج من حمض قوي وأساس ضعيف	
266	4-13- ملح ناتج من أساس وحمض ضعيف	
269	المحاليل الموقية	الفصل الرابع عشر
269	1-14- سعة محلول الموقي	د. ريتا منصور
270	2-14- آلية عمل المحاليل الموقية	
271	3-14- حساب pH المحاليل الموقية	
275	المعاييرات	الفصل الخامس عشر
275	1-15- نقطة التكافؤ	د. ريتا منصور
275	2-15- المعاييرات المستخدمة في التحليل الحجمي	
277	3-15- الشروط الواجب توافرها في التفاعلات المستخدمة في المعاييرات	
277	4-15- معاييرات (حمض-أساس) (التعديل)	
293	معاييرات الترسيب	الفصل السادس عشر
294	1-16- الطرائق التي تعتمد على تعين نقطة نهاية المعايرة باستخدام المشعر	د. ريتا منصور
297	2-16- دراسة منحنيات معايرة الترسيب	
303	معاييرات التعقييد	الفصل السابع عشر
305	1-17- الأسباب التي جعلت من EDTA محلولاً معيارياً عاماً	د. ريتا منصور
306	2-17- أنواع المعاييرات التي تعتمد على تشكيل المعقدات	
307	3-17- المشعرات المستخدمة في معاييرات التعقييد	
308	4-17- المشعرات النوعية المستخدمة في معاييرات التعقييد	
310	5-17- مزايا طريقة المعايرة بالتعقييد	
311	6-17- تطبيقات معاييرات التعقييد	

313	فاعلات الأكسدة والارجاع	الفصل الثامن عشر
313	1- المواد المؤكسدة والمرجعة	د. ريتا منصور
317	2- حالة أو رقم الأكسدة	
318	3- طرائق موازنة نفاعلات الأكسدة والارجاع	
325	4- كمون الارجاع	
326	5- معايرات نفاعلات الأكسدة والارجاع	
330	6- تطبيقات على معايرات الأكسدة والارجاع	
335	الطريقة الكمونية	الفصل التاسع عشر
335	1- الخلايا الكهروكيميائية	د. ريتا منصور
337	2- إلكترود الهيدروجين NHE	
338	3- الألكترودات المرجعية المستخدمة في قياس الكمون	
340	4- تمثيل الخلية وحساب الكمون	
343	5- دراسة منحنيات معايرات الأكسدة والارجاع كمونياً	
353	المعايير بطريقة قياس الناقلية	الفصل العشرون
353	1- مبدأ المعايرة بطريقة قياس الناقلية	د. محمد سمير الحافظ
354	2- الناقلية الكهربائية التكافؤية	
354	3- استعمال مقاييس الناقلية بوحدة سيمنس	
355	4- معايرة حمض قوي بأساس قوي	
356	5- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي	
357	6- معايرة حمض ضعيف بأساس ضعيف	
357	7- معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل بماءات الصوديوم بأساس قوي	
358	8- معايرة ملح لحمض قوي وأساس ضعيف بأساس قوي	
359	9- معايرة ملح لحمض قوي وأساس قوي بنترات الفضة	
361	التحليل الكولومטרי	الفصل الحادي والعشرون
361	1- مبدأ التحليل الكولومטרי	د. محمد سمير الحافظ
362	1. التحليل الكولومטרי في كمون ثابت	
363	2. التحليل الكولومטרי بتيار ثابت	
367	التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي)	الفصل الثاني والعشرون
367	1- مبدأ التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي)	د. محمد سمير الحافظ
368	2- خلية التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي) باستخدام القطب الزئبقي القطار	

371	التحليل الكروماتوغرافي	الفصل الثالث والعشرون
371	1- مبدأ التحليل الكروماتوغرافي	د. محمد سمير الحافظ
372	2- أنواع الكروماتوغرافية	
376	3- كروماتوغرافية الرحلان الكهربائي	
386	4- الكاشف	
389	التحليل الطيفي	الفصل الرابع والعشرون
389	1- مبدأ التحليل باستعمال طيف الامتصاص	د. محمد سمير الحافظ
389	2- أنواع الأشعة وأجهزة تحليل الطيف الضوئية	
425	الأخطاء والمعالجة الإحصائية لقيم ناتجة عن التحليل	الفصل الخامس والعشرون
425	1- صحة القياسات ودقتها	د. ريتا منصور
425	2- الأخطاء المعينة	
426	3- الأخطاء غير المعينة	
426	4- طرائق التعبير عن الصحة	
429	5- حدود النقا	
431	6- استبعاد النتيجة الشاذة	
434	7- الأرقام المعنوية	
435		المصطلحات العلمية
451		المراجع العلمية

المقدمة:

نحاول في هذا الكتاب "الكيمياء العامة والتحليلية" عرض موضوع الكيمياء وجعله جذاباً لمعظم الطلاب المبتدئين بدراسة الكيمياء، ولعل الهدف الرئيس لهذا الكتاب هو التعبير عن الكيمياء بشكل واضح ومشوق بحيث يحفز الطلاب على اكتساب المعرفة العلمية الضرورية لهم في دراستهم للعلوم البيولوجية بشكل عام والعلوم الزراعية بشكل خاص. وهل هناك شك في ضرورة معرفة المهندس الزراعي للمبادئ الأساسية في الكيمياء مع العلم أن الزراعة الحديثة تعتمد بشكل رئيس على الكيمياء ومفهوم التربة والتسميد وعلوم الأغذية ودراسة التركيب الكيميائي للمواد الغذائية وتحليلها. وكذلك استخدام المبيدات الحشرية والنباتية يتطلب معرفة أكيدة في الكيمياء، أما قسم الإنتاج الحيواني فهل يمكن لأي مهندس زراعي أن يعمل في مجال تربية الحيوان دون أن يعرف كيفية تحليل الأعلاف واللحوم والحليب ومشتقاته. أما علوم البيئة والتلوث فتعتمد اعتماداً كاملاً على الكيمياء.

تجدر الإشارة هنا إلى أن موضوعات الكيمياء العامة والتحليلية عديدة ومتعددة وكان لابد من اختيار ما وجدناه ضرورياً لطلاب السنوات الأولى في كلية الزراعة. وقد ركزّنا بصورة رئيسية على قوانين الغازات والبنية الذرية والجداول الدورية لتصنيف العناصر والروابط الكيميائية مع اعطاء لمحة موجزة عن الكيمياء الحرارية وسرعة التفاعلات الكيميائية والتوازن الكيميائي في الجمل الغازية والمحاليل، وحساب التراكيز، جداء الانحلال وأنواع المعايرات المختلفة ونظرية الحموضة والأسس، حساب درجة الحموضة H^+ للمحاليل المختلفة للحموضة القوية والضعيفة والأملاح والمحاليل الموقية. دراسة تفاعلات الأكسدة والإرجاع ثم الانتقال إلى عرض الطرائق المختلفة للتحليل الآلي ومنها المعايرة الكمونية والمعايرة بالناقلية والتحليل الكولومترى والتحليل الاستقطابي والكتروماتوغرافيا والتحليل الطيفي، وفي النهاية المعالجة الإحصائية لنتائج الطرائق التحليلية.

وفي الختام تمنياتنا لطلابنا الأعزاء بمزيد من التقدم والنجاح والاقتناع بأن الكيمياء مادة أساسية يجب على المهندس الزراعي أن يهتم بها لأنها تساعده في حل كثيرون من المشاكل التي تصادفه خلال ممارسته لمهنته في المستقبل، كما نرجوا أن تكون قد وفقنا إلى ما نصبوا إليه من الإسهام في وضع كتاب تدريسي جديد يسهم في إغناء المكتبة العربية.



الفصل الأول

قوانين الغازات وخصائصها

1-1 مقدمة:

يمكن للمواد التي نصادفها في حياتنا اليومية أن تتوافر في ثلاث حالات تعرف بالحالات الفيزيائية للمادة وهي الحالة الصلبة والحالة السائلة والحالة الغازية، إلا أن الحالات الفيزيائية للمادة تختلف عن بعضها بشكل واضح، فتكون الدقائق والجسيمات التي تتتألف منها المادة الصلبة متراصة وتتوسط في أماكن ثابتة وتبقى كذلك، يكون للمادة الصلبة حجم وشكل ثابتان، بينما تكون الدقائق أو الجسيمات التي تؤلف المادة السائلة متراصة لكنها تستطيع تغيير مواضعها لذلك يكون للمادة السائلة حجماً ثابتاً بينما يكون شكلها متغيراً حيث تأخذ المادة السائلة شكل الإناء الذي توجد فيه. وعلى العكس من الحالتين السابقتين تكون الدقائق والجسيمات التي تتتألف منها المادة الغازية غير متراصة وتتفصل فيما بينها مسافات كبيرة نسبياً وبالتالي يمكنها التحرك في جميع أنحاء الوعاء الذي توجد فيه لذلك فإن الحالة الغازية تتميز بأكبر درجة من العشوائية أو عدم الانظام لتوضع الجسيمات أو الدقائق التي تتتألف منها هذه المادة. وبناء على ذلك فإن دراسة الحالة الغازية أكثر صعوبة من دراسة الحالات الأخرى للمادة. ومع ذلك فإن الخواص العيائية للغازات macroscopic properties (الحجم، ودرجة الحرارة، والضغط، وكمية الغاز) ترتبط فيما بينها بعلاقات رياضية بسيطة نسبياً تعرف باسم قوانين الغازات.

1-2 القياسات على الغازات measurements on gases

لوصف حالة المادة الغازية بشكل كامل يجب الرجوع إلى قيم الكميات الأربع التالية:

أ- الحجم (v):

يتمدد الغاز بشكل واحد في جميع الاتجاهات ليشغل كامل الوعاء الذي يوضع فيه هذا يعني أن حجم الغاز يساوي حجم الوعاء الذي يحتويه. ويمكن تقدير حجم المواد الغازية باللتر أو السنتمتر المكعب س³ أو المتر المكعب م³.

$$1L = 10^3 cm^3 = 10^{-3} m^3$$

ب- كمية الغاز (n):

تقدر كمية الغاز بعدد مولات المادة الغازية إلا أنه يمكن في بعض الحالات تقدير كمية الغاز بالتعبير عن كتلته m بالغرامات وترتبط الكميتان السابقتان بالعلاقة:

$$n = \frac{m}{M} \quad (1-1)$$

حيث:

n : عدد مولات المادة الغازية

m : كتلة المادة مقدرة بالغرام

M : الكتلة المولية للمادة الغازية

ج- درجة الحرارة (T):

تقاس درجة حرارة الغاز عادة باستخدام ميزان حرارة مدرج وفق سلم سيلسيوس Celius scale ومع ذلك عند إجراء العمليات الحسابية على الغازات يجب تحويل درجة حرارة الغاز حسب سلم كالفن Kelvin scale. وتستخدم العلاقة التالية لتحويل درجات سيلسيوس C إلى درجات كالفن K

$$T_k = t_c + 273.15 \quad (2-1)$$

ويشكل عام بجري التعبير عن درجة الحرارة إلى أقرب درجة فقط. وفي هذه الحالة

تصبح العلاقة (1 - 2) على الشكل التالي:

$$T_k = t_c + 273 \quad (3-1)$$

حيث:

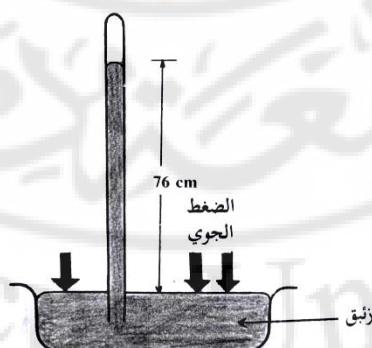
T_k : تدل على درجة الحرارة مقدرة بدرجات كالفن.

t_c : تدل على درجة الحرارة مقدرة بدرجات سيلسيوس.

د- الضغط (p)

يقاس الضغط الجوي باستخدام جهاز خاص يعرف باسم البارومتر Barometer

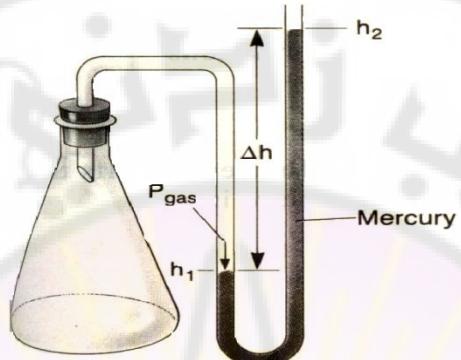
(الشكل 1-1)



الشكل (1-1): جهاز البارومتر الذي يستخدم لقياس الضغط الجوي.

بينما يقاس ضغط الغاز الذي يوجد داخل إناء مغلق باستخدام جهاز المانومتر

الشكل (2-1).



الشكل (2-2) جهاز المانومتر الذي يستخدم لقياس الضغط داخل إناء مغلق .

يتكون جهاز المانومتر من أنبوب زجاجي بشكل حرف U يملئ جزء منه بالزئبق ويجري وصل إحدى فتحتي الأنابيب إلى الإناء الذي يحتوي الغاز بينما تبقى الفتحة الثانية خاضعة للضغط الجوي - وبعد أن يتوازن الزئبق داخل الأنابيب كما في الشكل (2-2) يمكن حساب ضغط الغاز داخل الإناء باستخدام العلاقة التالية:

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{(\Delta h \text{ mmHg})} \quad (4 - 1)$$

حيث:

P_{gas} : ضغط الغاز

P_{atm} : الضغط الجوي في مكان التجربة

Δh : الضغط الناتج عن فرق سوية الزئبق في شعبتي الأنابيب

ووحدات قياس الضغط:

يعرف الضغط من الناحية الميكانيكية على أنه مقدار القوة المؤثرة في واحدة المساحة ويعطى بالعلاقة:

$$P = \frac{F}{A} \quad (5 - 1)$$

حيث:

P : تدل على الضغط

F : القوة المؤثرة

A : مساحة السطح الذي تؤثر في القوة وبالتالي فإن وحدة الضغط هي وحدة القوة مقسومة على واحدة المساحة

$$\text{وحدة الضغط} = \frac{\text{Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}}{\text{m}^2}$$

$$\text{وحدة الضغط} = \text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$$

أي أن وحدة الضغط حسب النظام الدولي للوحدات (SI) هي $\text{Kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$ وتعرف هذه الوحدة بالباسكال ويرمز لها بالرمز (Pa).

كما يقاس الضغط بواحدة أخرى هي الجو. ويرمز لها بالرمز atm وبناء على ذلك يمكن تعريف الجو بأنه مقدار الضغط الجوي عند سطح البحر. عند الدرجة صفر مئوية (0°C).

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101325 \text{ pa} = 101.323 \text{ kpa}$$

كما يعمد بعض المؤلفين إلى استخدام وحدة أخرى لقياس الضغط هي التور (1 torr) وذلك تخليداً للعالم الإيطالي تورشلي (Evangista Torrcelli 1608-1647).

3-1 قوانين الغازات :The Gas Laws

لقد شغلت دراسة سلوك الغازات العلماء لقرون عدة وقد قادت ملاحظات العلماء وتحليل نتائج تجاربهم إلى استتباط عدد من العلاقات الرياضية البسيطة، التي تربط بين العوامل التي تؤثر في الغاز مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة وكمية الغاز، تعرف باسم قوانين الغازات.

1- قانون بويل Boyle Law :

قام العالم روبرت بويل (Robert Boyle 1627-1691) بدراسة سلوك المواد الغازية وأجرى لذلك العديد من التجارب. وبعد قيامه بسلسلة من الدراسات كان هدفها دراسة العلاقة بين حجم الغاز وضغطه مع بقاء درجة حرارته ثابتة توصل العالم بويل إلى القانون التالي الذي يعرف باسمه ونصه:

"في درجة ثابتة من الحرارة يتتناسب حجم كمية معينة من الغاز عكساً مع ضغطها".

فإذا كان لدينا كمية معينة من الغاز درجة حرارتها t_1 وضغطها p_1 وحجمها V_1 وزدنا الضغط من p_1 إلى p_2 مع بقاء درجة حرارة الغاز ثابتة t_1 فإن حجمها الجديد يصبح V_2 . وبما أن التناوب بين الضغط والحجم عكسي فإن الحجم V_2 سيكون أقل من V_1 بسبب كون $p_2 > p_1$. ويمكن التعبير عن التناوب العكسي بين ضغط الغاز P وحجمه V بإحدى الطرائق التالية:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (6 - 1)$$

أي أن $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = K_1$

2 - قانون شارل - غي لوساك Charles and Gay-lussac Law

يدرس هذا القانون تأثير درجة الحرارة على حجم الغاز عند بقاء ضغطه ثابتاً وقد كان العالمان الفرنسيان جاك شارل (Jacques Charles 1746 - 1823) وجوزيف غي لوساك (Joseph Gay - Lussac 1778 - 1850) من أوائل الباحثين في هذا المضمار حيث بينت تجاربهم الأولى أن حجم الغاز يزداد عند رفع درجة حرارته ويتناقص عند خفض درجة حرارته. كما ساعدت الدراسات الكمية لعلاقة حجم الغاز بدرجة حرارته عند بقاء ضغطه ثابتاً إلى التوصل إلى القانون الذي يعرف باسم قانون شارل - غي لوساك ونصه: "يتناصف حجم كمية معينة من الغاز طرداً مع درجة حرارتها المطلقة عند بقاء ضغطها ثابتاً".

ويمكن التعبير عن التناصف الطردي بين حجم الغاز V ودرجة حرارتها المطلقة T

بإحدى العلاقات التالية:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3}$$

$$\frac{V}{T} = K_2 \quad (7-1)$$

$$V = K_2 \cdot T$$

وقد وجد أن حجم أي كمية من غاز يزداد بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمها الأساسي عند رفع درجة حرارتها درجة مئوية واحدة. فإذا كان حجم الغاز في الدرجة صفر مئوية V_0 . فإن حجم الغاز يزداد بمقدار $V_0 \times \frac{t}{273}$ عند رفع درجة حرارته t درجة مئوية وبالتالي فإن:

$$V_t = V_0 + V_0 \times \frac{t}{273}$$

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$V_t = V_0 \left(\frac{273+t}{273}\right)$$

$$V_t = V_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)$$

ومنه يكون:

حيث:

- حجم الغاز في درجة صفر مئوية. V_0

V_t - حجم الغاز عند الدرجة t مئوية.

T - درجة الحرارة المطلقة (كلفن).

T_0 - درجة الحرارة المطلقة المقابلة للصفر المئوية.

وبذلك تكون قد وصلنا إلى العلاقة نفسها، (1 - 7) التي تعبّر عن التّناسب الطردي بين حجم الغاز ودرجة حرارته المطلقة.

$$\frac{V_t}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

ترتبط درجة الحرارة المطلقة بدرجات الحرارة المئوية بعلاقة التالية:

$$T_k^\circ = t_c^\circ + 273 \quad (8 - 1)$$

3- قانون أمونتون Amonton's law

يدرس هذا القانون العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة حرارته. عند بقاء حجمه ثابتاً

ونصه: "يتّناسب ضغط كمية معينة من الغاز طرداً مع درجة حرارته المطلقة عند بقاء

حجمه ثابتاً" ويمكن التعبير عن التّناسب بإحدى العلاقات التالية:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_3}{T_3} \quad \text{مقدار ثابت}$$

$$\frac{P}{T} = k_3 \quad (9 - 1)$$

أي أنه عند ثبات الحجم فإنّ حاصل قسمة ضغط كمية معينة من غاز على درجة حرارته المطلقة يساوي دائماً مقداراً ثابتاً .

4- قانون أفوغادرو Avogadro law

يربط هذا القانون بين كمية الغاز وحجمه عند ثبات درجة حرارته وضغطه وينص

على ما يلي: "تحتوي الحجوم المتساوية من الغازات على نفس العدد من الجزيئات عند

خضوعها الشروط نفسها من الضغط والحرارة".

وحيث إنه اتفق على التعبير عن كمية الغاز بعدد مولاته فإنه لو رمنا لكمية الغاز

بالرمز n فإنّ حجم الغاز يتّناسب طرداً مع عدد مولاته، ويمكن التعبير عن التّناسب الطردي

بين حجم الغاز V وكميته n بإحدى العلاقات التالية:

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \frac{V_3}{n_3}$$

$$\frac{V}{n} = k_4 \quad (10 - 1)$$

أي أنه عند ثبات كل من الضغط ودرجة الحرارة فإن حاصل قسمة أي حجم من غاز ما على كميته يساوي مقداراً ثابتاً ويكون هذا المقدار الثابت عبارة عن الحجم المولى V_m أي الحجم الذي يشغله مول واحد من الغاز عند خصوصه لشروط محددة من الحرارة والضغط. وقد وجد أن الحجم المولى لأي غاز يساوي 22.4 لترًا عند وجود الغاز في الشرطين النظاميين (الدرجة صفر مئوية الضغط الجوي النظامي 1 جو).

4-1 المعادلة العامة للغازات المثالية :The General Equation of Ideal Gases

الغاز المثالي هو الغاز الذي ينعدم التأثير المتبادل بين جزيئاته ولكي يتحقق ذلك يجب أن تكون جزيئات الغاز بعيدة عن بعضها بمسافات كبيرة نسبياً أي أن الحجم الذي يشغله الغاز يجب أن يكون كبيراً ويمكن تحقيق ذلك إما بتخفيض درجات حرارة عالية أو بتخفيض الضغط المطبق عليه وقد عرفنا من الفقرة السابقة الحقائق التالية:

- حجم الغاز يتاسب عكساً مع ضغطه (ثبات الكمية ودرجة حرارة):

$$P \cdot V = K_1 (n, T) \quad (\text{ثابتة})$$

$$V = \frac{K_1}{P} \quad (11 - 1)$$

- حجم الغاز يتاسب طرداً مع درجة حرارته (ثبات الكمية والضغط):

$$\frac{V}{T} = K_2 (p, n) \quad (\text{ثابتة})$$

$$V = K_2 \times T \quad (12-1)$$

- حجم الغاز يتاسب طرداً مع كميته (ثبات الضغط / درجة الحرارة):

$$\frac{V}{n} = K_4 (p, T) \quad (\text{ثابتة})$$

$$V = K_4 \times n \quad (13-1)$$

يمكن جمع المعادلات (11 - 1) ، (12 - 1) ، (13 - 1) السابقة في معادلة واحدة تربط بين حجم الغاز V وكل من ضغطه P ودرجة حرارته T وكميته n وبما أن حجم الغاز V يتاسب طرداً مع كل من درجة حرارته T وكميته n وعكساً مع ضغطه P فإن المعادلة الجديدة تكون من الشكل:

$$V = R \times \frac{n \times T}{P}$$

والتي يمكن كتابتها بالشكل:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (14 - 1)$$

$$\frac{P \cdot V}{T} = n \cdot R \quad \text{أو بالشكل:} \\ \text{حيث:}$$

R ثابت الغازات المثالية و n كمية الغاز تبقى عادة بدون تغير.
فإذا كان لدينا كمية محددة من غاز n مول حجمها V_1 وضغطها P_1 ودرجة حرارتها T_1 .

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = n \cdot R$$

وإذا انتقلت الكمية نفسها إلى شروط جديدة T_2, P_2, V_2

$$\frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} = n \cdot R$$

وبالتالي فإن:

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

ومن الجدير بالذكر أن الثابت R يأخذ القيمة نفسها من أجل جميع الغازات ولا يتوقف على ضغط الغاز أو حجمه أو درجة حرارته أو كميته وإنما تتوقف قيمة هذا الثابت على جمل الوحدات المستعملة لحساب قيمة الثابت R من المعادلة (1 - 14) يكون:

$$R = \frac{P \cdot V}{P \cdot n} \quad (15 - 1)$$

نلاحظ من المعادلة (1 - 15) أن أبعاد الثابت R هي:

$$\frac{\text{ضغط} \times \text{حجم}}{\text{مول} \times \text{ Kelvin}}$$

فإذا طبقنا المعادلة (15-1) من أجل مول واحد من غاز موجود في الشروط النظامية أي أن:

$$V = 22.4 \text{ L} , T = 273^\circ \text{ K} , P = 1 \text{ atm}$$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}} = 0.08205 \text{ L.atm/mol.K}$$

وفي حال استخدام الجملة الدولية للوحدات (SI)، يجب التعبير عن الضغط بالنيوتن والحجم بالمتر المكعب فيكون:

$$R = \frac{101325 \text{ N/m}^2 \times 22.4 \text{ L} \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}} = 8.314 \text{ joul/mol.K}$$

1-5 حساب الكتلة الحجمية والكتلة المولية لمادة غازية:

تسمح المعادلة العامة للغازات المثالية بحساب الكتلة المولية (M) للغاز المثالي إذا ما عرفت كتلة كمية معينة منه (m) والحجم الذي يشغلها هذا الغاز تحت ضغط معين وفي درجة معينة من الحرارة. لدينا معادلة الغازات المثالية (1 - 14).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (14 - 1)$$

حيث n عدد مولات الغاز لكن:

$$n = \frac{m}{M}$$

حيث m كتلة الغاز مقدرة بالغرام و M الكتلة المولية مقدرة غرام/مول بتعويض n

في المعادلة العامة للغازات المثالية نحصل على المعادلة التالية:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T \quad (15 - 1)$$

ومنه يكون:

$$M = \frac{m}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{P}$$

لـ $\frac{m}{V}$ عبارة عن الكتلة الحجمية d وفي النهاية نحصل على المعادلة التالية:

$$M = d \cdot \frac{R \cdot T}{P} \quad (16 - 1)$$

التي تربط بين الكتلة المولية للغاز وكتلته الحجمية وضغطه ودرجة حرارته فإذا كانت الكتلة الحجمية للغاز وفي الشروط النظامية تساوي d_0 وطبقنا المعادلة (16 - 1) من أجل مول واحد من الغاز موجود في الشرطين النظاميين تصبح المعادلة من الشكل:

$$P_0 \cdot V_0 = R \cdot T_0$$

$$V_0 = \frac{R \cdot T_0}{P_0} = 22.4 \text{ Liter}$$

وعندما يمكن حساب الكتلة المولية للغاز المدروس من العلاقة:

$$M = d_0 \times \frac{R \cdot T_0}{P_0}$$

$$M = d_0 \times 22.4 \quad (17 - 1)$$

كما يمكن استخدام المعادلة (16 - 1) لحساب الكتلة الحجمية للغاز d حيث يمكن كتابة المعادلة المذكورة بالشكل:

$$d = \frac{M \times P}{R \cdot T} \quad (18 - 1)$$

6-1 قانون دالتون للضغط الجزئية : Dalton's law of Partial Pressures

يدرس هذا القانون العلاقة بين الضغط الكلي لمزيج من الغازات وضغط كل مكون من مكونات المزيج الغازي الذي يعرف باسم الضغط لجزئي لهذا المكون وقد صاغ العالم دالتون هذا القانون عام 1801 والذي يعرف باسم قانون الضغوط الجزئية لدالتون وينص كما يلي: "الضغط الكلي لمزيج غازي يساوي تماماً مجموع الضغوط الجزئية لجميع الغازات التي تكون المزيج". فإذا كان لدينا مزيج غازي مكون من مادتين A و B، موجود في وعاء حجمه V فيكون الضغط الناتج عن المادة A، وفق المعادلة (14 - 1).

$$P_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V}$$

حيث:

n_A : عدد مولات المادة A

وبشكل مماثل يكون الضغط الناتج عن المادة B

$$P_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T}{V}$$

حيث:

n_B : عدد مولات المادة B

ويكون الضغط الكلي

$$P_t = P_A + P_B$$

حيث:

P_t : الضغط الكلي

P_A : الضغط الجزئي للغاز A

P_B : الضغط الجزئي للغاز B

$$P = \frac{R \cdot T}{V} (n_A + n_B)$$

$$= \frac{R \cdot T}{V} (n)$$

$$n = (n_A + n_B)$$

حيث:

n : العدد الكلي للمولات

n_A : عدد مولات الغاز A

n_B : عدد مولات الغاز B

وبشكل عام يعطى الضغط الكلي لمزيج غازي بالعلاقة:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

والآن لندرس العلاقة بين الضغط الكلي والضغوط الجزئية لمكونات مزيج غازي:

$$\frac{P_A}{P_t} = \frac{n_A(RT/V)}{(n_A+n_B)(RT/V)}$$

$$= \frac{n_A}{n_A+n_B}$$

$$= X_A$$

حيث X_A الكسر الجزيئي للغاز A

الكسر الجزيئي لمادة عبارة عن كمية ليست لها أبعاد وإنما تعبر عن نسبة عدد مولات المادة إلى العدد الكلي لمولات جميع المواد التي توجد في المزيج، ويكون الكسر الجزيئي لأي مادة في مزيج أصغر من الواحد دائماً. يمكن التعبير عن الضغط الجزئي للمادة بالعلاقة: A

$$P_A = X_A \cdot P_t$$

$$P_B = X_B \cdot P_t$$

وبشكل مماثل

ومن الجدير بالذكر أن مجموع الكسور الجزيئية لمكونات مزيج ما يجب أن يساوي

الواحد.

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A+n_B} + \frac{n_B}{n_A+n_B} = 1$$

7-1 قانون غراهام لانتشار الغازات (Grahams' Law of Diffusion of Gases)

إذا وضع غاز في نamas مع غاز آخر فإن كل غاز من هذين الغازين ينتشر عبر الغاز الآخر حتى تحصل في النهاية على مزيج متجانس من هذين الغازين. وتعتبر خاصة الانتشار من أهم خواص الغازات.

وقد قام العالم غراهام بدراسة هذه الخاصة وتمكن في عام (1931) من التوصل إلى العلاقة التي تربط سرعة انتشار الغاز بكثافته وزنه الجزيئي وصاغ ذلك في قانون عرف باسمه ونسمه كما يلي:

"تناسب سرعة انتشار الغاز، عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة، عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته d ". يمكن التعبير رياضياً عن هذا القانون بالعلاقة التالية:

$$r = \frac{\text{Constant}}{\sqrt{d}}$$

حيث:

r - سرعة انتشار الغاز ، d - كثافة الغاز

وعند مقارنة سرعة انتشار غازين خاضعين للشروط نفسها من الحرارة والضغط

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}}$$

وبما أن كثافة الغاز تناسب طرداً مع كتلته الجزيئية فإن العلاقة السابقة يمكن

كتابتها على النحو التالي:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} \quad (20 - 1)$$

8-1 حيود الغازات الحقيقة Deviation of Real Gases

عند دراسة المعادلة العامة للغازات المثالية تم تعريف الغاز المثالي بأنه الغاز الذي تتعذر قوى التأثير المتبادل بين جزيئاته ولا يتحقق ذلك إلا إذا كانت المسافة بين جزيئاته كبيرة أي أن الحجم الذي يشغله الغاز يجب أن يكون كبيراً وبالتالي فإن الحجم الذاتي لجزيئات الغاز يكون صغيراً بالمقارنة مع الحجم الذي يشغله الغاز. إلا أن الحالة المثالية للغازات عبارة عن حالة نظرية بحثه لا وجود لها ولا يمكن تحقيق الشرطين السابقين من أجل الغازات الحقيقة. لأن التأثير المتبادل بين جزيئات هذه الغازات الحقيقة لا يمكن إهماله وخاصة عند وجودها في درجات حرارة منخفضة أو تحت الضغوط الكبيرة.

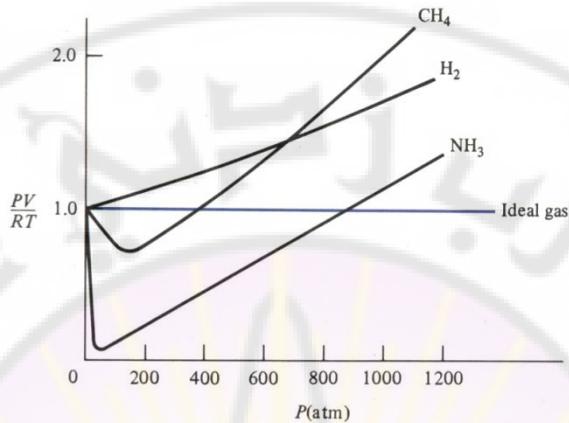
لو عدنا إلى المعادلة العامة للغازات المثالية (1 - 14)

$$P \cdot V = n R \cdot T$$

لوجد أنه من أجل الغازات المثالية يجب أن تتحقق العلاقة التالية:

$$\frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = 1$$

عند أي ظرف كان. وبين الشكل (3-1) السلوك اللامثالي لعدد من الغازات الحقيقة.



الشكل (1-3): السلوك اللامثالي لعدة من الغازات الحقيقية

كما يبين الجدول (1-1) السلوك اللامثالي لغاز ثاني أوكسيد الكربون عند تغير الضغط في درجة ثابتة من الحرارة (320 k).

الجدول (1-1): السلوك اللامثالي لغاز ثاني أوكسيد الكربون عند تغير الضغط في درجة ثابتة من الحرارة (320 k)

P (atm)	V (L)	P . V (L. atm)
1	26,2	26,2
10	2,52	25,2
40	0,54	21,6
100	0,098	9,8

نلاحظ من الجدول السابق أن قيم الجداء (P.V) تختلف عن بعضها أولاً وأن هذا الاختلاف يزداد كلما ازداد الضغط ثانياً كما تبين التجارب أن إجراء مثل هذه القياسات عند درجات حرارة مختلفة يؤدي إلى الحصول على قيم مختلفة للجداء (P.V) أيضاً. ويزداد الاختلاف في قيم الجداء (P.V) مع انخفاض درجة الحرارة.

نستنتج مما سبق أن الغازات الحقيقية تبتعد في سلوكها عن سلوك الغاز المثالي ويزداد ابعادها أكثر كلما ازداد الضغط وانخفضت درجة الحرارة. ولكي تطبق المعادلة العامة للغازات المثالية على الغازات الحقيقة أدخل الفيزيائي الهولندي Van der Waals (1873) الثابتين (a) و (b) على المعادلة المذكورة بحيث أصبحت من الشكل:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = n R \cdot T \quad (21 - 1)$$

من أجل n مول من الغاز أما من أجل مول واحد من الغاز فتكون من الشكل:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (V - b) = R \cdot T$$

الجدول رقم (2-1): قيم ثوابت فاندرفالس (a) و (b) لبعض الغازات الحقيقة.

Gas	a (atm . L ² / mol ²)	b (L/mol)
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0266
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.039
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
CO ₂	3.59	0.0427
CH ₄	2.25	0.0428
CCl ₄	20.4	0.138
NH ₃	4.17	0.0371
H ₂ O	5.46	0.0305

تعرف المعادلة (21-1) بمعادلة فاندرفالس كما يعرف الثابتين (a) و (b) بثابتي فاندرفالس ويتوقف مقدار هذين الثابتين على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط.

الفصل الثاني

بنية الذرة

2- النظرية الذرية دالتون:

كان الفلسفه اليونان في القرن الخامس قبل الميلاد، ديمقريطس Democritus ولوسيبوبس Leucippus، أول من تصور أن المادة تتتألف من دقائق صغيرة جداً دعواها بالذرات (a-tomos) وتعني غير قابلة للانقسام، إلا أن هذا التصور لم يعد عن كونه نظرية فلسفية أخرى. وهذا ما حدث بالفعل إذ عارض العديد من الفلسفه المعاصرین لديمقراطس مثل أرسطو (Aristotle) وبلاطو (Plato) نظريته التي أصر عليها عبر القرون. وبالتالي حصلت نظرية ديمقريطس على تأييد العلماء وأدت إلى إعطاء تعريف جديدة للعناصر والمركبات الكيميائية. ومع ذلك فقد مضى قرابة ألفي عام قبل أن يتمكن العالم الإنكليزي جون دالتون (Johan Dalton 1766-1844) من صياغة تعريف أكثر دقة للذرات فقد قدّم دالتون نظرية الذرية التي تعتبر بداية عصر جديد للكيمياء في بداية القرن التاسع عشر (1808) تتضمن نظرية دالتون حول طبيعة المادة الفرضيات التالية:

- 1 . يتتألف كل عنصر من دقائق صغيرة جداً غير قابلة للانقسام تسمى الذرات (atoms) وتكون ذرات كل عنصر متشابهة فيما بينها من حيث الكتلة والحجم والشكل والخواص الكيميائية بينما تختلف ذرات أي عنصر عن ذرات العناصر الأخرى.
 - 2 . التفاعل الكيميائي عبارة عن اتحاد أو تفكيك أو إعادة ترتيب الذرات ولا يمكن أن يحدث تحطم الذرات أو تحولها لذرات عنصر آخر.
 - 3 . تتتألف المركبات من اتحاد ذرات أكثر من عنصر واحد وتكون نسبة أعداد ذرات أي عنصرين موجودين في المركب إما عدداً صحيحاً أو نسبة عدديّة بسيطة.
- وقد استطاعت النظرية الذرية التي اقترحها دالتون أن تفسر قانون حفظ المادة وقانون النسب الثابتة السابعين لها.
- ♦ قانون حفظ المادة:

تم وضع القانون لأول مرة من قبل الكيميائي لافوازير في عام 1789 والذي ينص على أنه: "لا يوجد في التفاعلات الكيميائية العادي أي تغير محسوس في كتل المواد المتفاعلة".

حسب الفرضية الثانية من فرضيات دالتون السابقة فإن كل تفاعل كيميائي يتميز بعدم ظهور ذرات جديدة وكذلك بعدم تحطم أي ذرة من ذرات العناصر المتفاعلة. هذا يعني أن عدد ذرات كل عنصر وبالتالي العدد الكلي للذرات لا يتغير نتيجة لحدوث التفاعل وبما أن لكل ذرة كتلة معينة فإن كتلة المواد المتفاعلة لا تتغير عند حدوث التفاعل.

◆ قانون النسب الثابتة:

ونص هذا القانون: "يحتوي أي مركب كيميائي، بعض النظر عن طريقة استحصلائه، على نسب وزنية ثابتة من العناصر التي يتكون منها المركب". إذا كانت نسبة أعداد ذرات العناصر التي يتكون منها المركب ثابتة حسب الفرضية الثالثة من فرضيات دالتون السابقة فإن نسبة كل ذرات هذه العناصر يجب أن تكون ثابتة أيضاً.

كما قادت الفرضية الثالثة من فرضيات العالم دالتون إلى صياغة قانون جديد هو القانون الذي يعرف في وقتنا الحاضر بقانون النسب المضاعفة.

2-2- مكونات الذرة :Components of atom

كما هو حال أي نظرية علمية هامة فقد كان عدد التساؤلات التي أثارتها نظرية دالتون أكبر من عدد تلك التساؤلات التي أجابت عليها. فقد تسائل العلماء ألا يمكن تجزئة الذرات إلى دقائق أصغر؟!!.

وقد مضى قرابة مئة عام قبل إثبات وجود الدقائق الأصغر من الذرات تجريبياً. فقد عمل في هذا المجال ثلاثة من الفيزيائيين وهم ج.ج.ج. تومسون J.J.Thomson الذي كان يعمل في مخبر كافنديش (Cavendish) في جامعة كامبريدج وي. رutherford (E.Rutherford) المولود في نيوزيلاندا والذي كان يجري أبحاثه في جامعة مكفل في مونتريال وفي جامعتي مانشستر وكمبريدج في إنكلترا. وكان ثالثهم العالم الأمريكي روبرت آ.ميلikan (Robert.A.Millikan) الذي كان يقوم بأبحاثه في جامعة شيكاغو، وقد أجريت عدة تجارب خلال القرن التاسع عشر، ساعدت على التعرف على كل من طبيعة وخصائص مكونات الذرة نذكر أهم هذه التجارب فيما يلي:

١ - الطبيعة الكهربائية للمادة:

جاءت الدلائل الأولى عن الطبيعة الكهربائية للنرّة على يدي العالم (فاراداي) عام 1834 نتيجة تجاربها على حادثة التحليل الكهربائي، ويمكن تخليص اكتشافه في القانونين التاليين:

١. يتناسب الوزن المتحرر على المسرى من مادة معينة مع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول الكهربائي.

٢. يتطلب تحرير ١ مول من أيّة مادة أحادية التكافؤ مرور كمية واحدة من الكهرباء في المحلول الكهربائي وتساوي هذه الكمية 96487 كولون وقد سميت هذه الكمية من الكهرباء فارادي ويرمز لها F .

وقد دلت التجارب أن تحرير مول واحد من أيّة مادة أحادية التكافؤ يتطلب مرور كمية من الكهرباء قدرها ١ فارادي. بينما يتطلب تحرير مول من أيّة مادة ثنائية التكافؤ مرور كمية من الكهرباء قدرها $2F$ وبنفس الشكل فإن تحرير مول واحد من أيّة مادة ثلاثة التكافؤ يتطلب مرور كمية من الكهرباء $3F$ فإذا تذكّرنا أن ١ مول من أيّة مادة يحوي على عدد أfoغادرو من الذرات الحقيقة للمادة تكون كمية الكهرباء اللازمة:

- لتحرير ذرة حقيقة واحدة من مادة أحادية الشحنة مساوية F/N_A .

- لتحرير ذرة حقيقة واحدة من مادة ثنائية الشحنة مساوية $2F/N_A$.

- لتحرير ذرة حقيقة واحدة من مادة ثلاثة الشحنة مساوية $3F/N_A$.

حيث N_A : عدد أfoغادرو.

يلاحظ أن كمية الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة حقيقة من مادة ثنائية الشحنة تساوي ضعف كمية الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة حقيقة واحدة من مادة أحادية الشحنة. وكذلك فإن كمية الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة حقيقة واحدة من مادة ثلاثة الشحنة تساوي ثلاثة أضعاف كمية الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة حقيقة واحدة من مادة أحادية الشحنة.

كما يتضح من المناقشة السابقة أن كميات الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة حقيقة واحدة من مادة أحادية التكافؤ أو من مادة ثنائية التكافؤ أو من مادة ثلاثة الشحنة تتتناسب مع الأعداد الصحيحة ٣.٢.١ وأن القيمة المطلقة لأصغر كمية من الكهرباء هي F/N_A أي أنه لابد من الافتراض بأن الكهرباء ذاتها تتتألف من جسيمات (شحنة كل منها F/N_A) وأن الحادثة التي تجري حول الالكترون في وعاء التحليل الكهربائي ليست سوى ربح أو خسارة لعدد صحيح

وصغر من هذه الجسيمات المشحونة. وقد أطلق ستوني (Stoney 1874) اسم الإلكترون على الجسيمة التي تحمل شحنة كهربائية سالبة قدرها F/N_A وبالتالي فإن شحنة الإلكترون تساوي:

$$q = \frac{F}{N_A} = \frac{96487}{6.023 \times 10^{23}} = 1.6019 \times 10^{-19}$$

ومن الجدير بالذكر أن هذه القيمة تتفق مع القيم التي تم الحصول عليها باستخدام طرق أخرى لتحديد شحنة الإلكترون.

- مثال 1-2:

احسب كمية الكهرباء q اللازمة لتحرير ذرة حقيقة واحدة من كل من المعادن التالية: الفضة والنحاس والألمنيوم.

الحل:

بما أن الفضة معدن أحادي التكافؤ والنحاس معدن ثانوي التكافؤ والألمنيوم معدن ثلثي التكافؤ فإن كميات الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة واحدة من المعدن تساوي:

$$3F/N_A, 2F/N_A, F/N_A$$

على الترتيب ومنه يكون:

- كمية الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة حقيقة واحدة من الفضة:

$$q = \frac{F}{N_A} = \frac{96487}{6.023 \times 10^{23}} = 1.6019 \times 10^{-19}$$

- كمية الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة حقيقة واحدة من النحاس:

$$q = \frac{2F}{N_A} = \frac{2 \times 96487}{6.023 \times 10^{23}} = 3.2038 \times 10^{-19}$$

- كمية الكهرباء اللازمة لتحرير ذرة حقيقة واحدة من الألمنيوم:

$$q = \frac{3F}{N_A} = \frac{3 \times 96487}{6.023 \times 10^{23}} = 4.8057 \times 10^{-19}$$

2 - دراسة الانفراط الكهربائي في الغازات المخلية:

أدت دراسة الانفراط الكهربائي في الغازات المخلية ($0.01 - 0.001$ مم زئيق إلى اكتشاف نوع خاص من الأشعة تصدر عن المهبط لذلك سميت بالأشعة المهبطية.

وقد درست خواص الأشعة المهبطية بالتفصيل من قبل العالمين كرووكس Crookes وبيرين Perrin خلال العقود الثلاثة الأخيرة من القرن التاسع عشر وتبين أنها تتصرف بالخواص التالية:

1. تتنشر هذه الأشعة وفق خطوط مستقيمة.
 2. تتحرف عن مسارها تحت تأثير مجال كهربائي أو مغناطيسي وتدل جهة انحرافها على أن هذه الأشعة تحمل شحنة كهربائية سالبة.
 3. لا تتوقف خواصها على طبيعة الغاز الذي يتم فيه الانفرااغ الكهربائي ولا على طبيعة المادة التي تصنع منها المساري.
 4. تسبب نائق بعض المواد مثل كبريت التوتيناء ZnS الذي يستخدم في صناعة شاشات التلفزيون.
 5. تمتص من قبل بعض الأجسام كالصفائح المعدنية مثلًّا.
- وفي عام 1897 بدأ تومسون Thomson بدراسة خواص الأشعة المهبطية وبين أن هذه الأشعة عبارة عن تيار من الإلكترونات ونتيجة لموازنة انحراف الأشعة المهبطية، الناشئ عن مجال كهربائي بانحراف معاكس ومساوٍ له ناشئ عن مجال مغناطيسي، تمكّن تومسون من تحديد سرعة الإلكترون V_e والشحنة النوعية e/m أي نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته فوجد أن:

$$V_e = 3 \times 10^9 \text{ cm/sec} = \frac{1}{10} \cdot c \quad (1 - 2)$$

حيث:

C : سرعة الضوء في الخلاء.

V_e : سرعة الإلكترونات.

كما وجد أن الشحنة النوعية للإلكترون e/m تساوي:

$$\begin{aligned} e/m &= 1.758805 \times 10^8 \text{ Coulomb/gram} \quad (2 - 2) \\ &= 5.27 \times 10^{17} \text{ esu/gram} \end{aligned}$$

وقد قام بعد ذلك ميلikan Millikan بإجراء سلسلة من التجارب في الفترة الواقعة بين (1908 – 1917) مكتنثه من تحديد شحنة الإلكترون e فوجدها متساوية:

$$\begin{aligned} e &= 1.602189 \times 10^{-19} \text{ Coulomb} \quad (3 - 2) \\ &= 4.803 \times 10^{-10} \text{ esu} \end{aligned}$$

وبما أن النسبة e/m كانت معروفة فيمكن حساب كتلة الإلكترون وهو في حالة السكون كما يلي:

$$m_e = \frac{e}{e/m_e} = \frac{e \times m_e}{e} \quad (4 - 2)$$

$$\frac{1.605189 \times 10^{-19} C}{1.758805 \times 10^8 C/g} = 9.10953 \times 10^{-28} gram \\ = 9.10953 \times 10^{-31} Kg$$

يمكن مقارنة كتلة الإلكترون بكتلة ذرة الهيدروجين، فإذا كانت الكتلة المولية للهيدروجين 1.00797 غ/مول أمكن حساب كتلة ذرة واحدة منه لأن كل مول من الهيدروجين يحوي عدد أفوغادرو من الذرات وبالتالي يكون:

$$m_H = \frac{1.00797}{6.023 \times 10^{23}} = 1.673584 \times 10^{-24} gram$$

$$\frac{m_H}{m_e} = \frac{1.673584 \times 10^{-24}}{9.10953 \times 10^{-28}} = 1837.4116$$

وبالتالي فإن كتلة الإلكترون أصغر من كتلة ذرة الهيدروجين بـ 1837 مرة.

3 - اكتشاف الأشعة المصعدية (القناية) :Canal Rays

بعد اكتشاف الشحنات السالبة في الأشعة المهبطة حاول العلماء البحث عن أشعة أخرى تحتوي على شحنات موجبة فقد برهن غولدشتاين Goldstein على وجود هذه الأشعة باستخدام أنبوب انفراغ يحوي مهبطاً متقوياً حيث لاحظ عند مرور التيار في الأنابيب تشكل أشعة في المنطقة الواقعة خلف المهبط المتقوب وقد تبين من دراسة خواص هذه الأشعة أنها تتصف بالخصائص التالية:

1. تتأثر بالحقل الكهربائي أو الحقل المغناطيسي وتدل جهة انحرافها على أن هذه الأشعة تتتألف من جسيمات تحمل شحنات موجبة.
2. يدل قياس النسبة e/m العائد لهذه الجسيمات على أن قيمة هذه النسبة تتوقف على طبيعة الغاز الذي يوجد في الأنابيب، وأن أعلى قيمة لهذه النسبة كانت في حالة غاز الهيدروجين، وأن قيمتها تأخذ بالاقتراب من الصفر عند استخدام غازات ذات أوزان جزيئية أكبر من الوزن الجزيئي للهيدروجين.

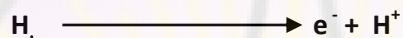
وهكذا يمكن القول أن الأشعة المتصعدية عبارة عن شوارد موجبة تختلف كتلتها باختلاف طبيعة الغاز الذي يوجد في الأنابيب هذا يعني أن:

طاقة كهربائية

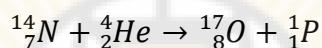
الذرات $\xleftarrow{\text{طاقة كهربائية}}$ الكترونات (-) الأشعة المذهبية + شوارد موجبة (+) الأشعة المتصعدية

لدى استخدام غاز الهيدروجين وجد أن كتلة أخف دقة موجبة الشحنة تساوي تقريباً كتلة ذرة الهيدروجين وأعتقد أن هذه الدقيقة عبارة عن ذرة هيدروجين فقدت الكترونها وتحولت إلى شاردة موجبة H^+ :

طاقة كهربائية



وقد أطلق رذرфорد على هذه الدقيقة اسم البروتون (1922) وكان قد حصل عليها سابقاً (1919) عند قذف غاز الآزوت بدقات ألفا:



وتبين الحسابات أن كتلة البروتون m_p تساوي:

$$m_p = \frac{1836}{1837}$$

$$= 1.672648 \times 10^{-24} g$$

4 - اكتشاف النشاط الإشعاعي الطبيعي Radio Activity

النشاط الإشعاعي:

هو قدرة بعض العناصر على إصدار إشعاعات تستطيع اختراق المواد وتتشред الهواء وتسبب اسوداد لوحات التصوير الفوتوغرافي. كان هنري بكرييل H.Becqrel أول من اكتشف النشاط الإشعاعي الطبيعي لعدد من مركبات اليورانيوم 1896 وتبين له أن هذه الظاهرة موجودة في جميع مركبات اليورانيوم مما يدل على أنها صفة مميزة لذرة اليورانيوم. ولدى دراسة ظاهرة النشاط الإشعاعي لبعض خامات اليورانيوم تمكنت ماري كوري Marie Curie وزوجها بيير كوري Pierre Curie من اكتشاف النشاط الإشعاعي لعنصري البولونيوم والراديوم (1828). وقد ثبتت دراسات ماري كوري وزوجها بيير كوري والفيزيائي الإنكليزي رذرфорد أن الإشعاعات التي تصدر من المواد المشعة ليست متجانسة وتتألف من:

- إشعاعات α :

عبارة عن دقائق تحمل شحنة كهربائية موجبة تساوي ضعف شحنة البروتون وكتلتها تساوي كتلة نواة ذرة الهليوم وتتحرك بسرعة تتراوح بين 15000 - 20000 كم/ثا وقدرتها على النفوذ ضعيفة.

- إشعاعات β :

عبارة عن الكترونات تتحرك بسرعة كبيرة جداً تقرب من سرعة الضوء وقدرتها على النفوذ كبيرة.

- إشعاعات γ :

عبارة عن إشعاعات كهرطيسية لها نفس طبيعة الأشعة الضوئية إلا أن أطوال موجاتها قصيرة جداً (1 - 0.001 أنسبروم) لذلك تكون طاقتها كبيرة وبالتالي تتمتع بقدرة كبيرة على النفوذ.

◆ بنية الذرة :Atomic Structure

لقد سمحت المعلومات التي توافرت حول بنية الذرة حتى بداية القرن العشرين بافتراض ما يلي :

1- تمثل الذرات بنية معقدة.

2- تعتبر الإلكترونات أحد الأجزاء المكونة للذرة.

3- تحتوي الذرات على جسيمات من المادة تحمل شحنات كهربائية موجبة تساوي مجموع شحنات الإلكترونات السالبة في الذرة.

وقد جرت عدة محاولات لتصور نموذج لبنية الذرة نورد أهمها فيما يلي :

1- نموذج تومسون للذرة:

بعد التجارب العديدة التي أجرتها تومسون لمعرفة خواص وطبيعة الجسيمات التي تتكون منها الذرة اقترح تومسون نموذجاً للذرة، حيث تصورها على شكل كرة مملوئة بشكل مت Jennings بمادة تحمل شحنة كهربائية موجبة وتتوزع الإلكترونات داخل هذه الكرة بحيث تحقق التعادل الكهربائي للذرة. الشكل (1-2).



الشكل (2-1): النموذج الذري الذي اقترحه تومسون

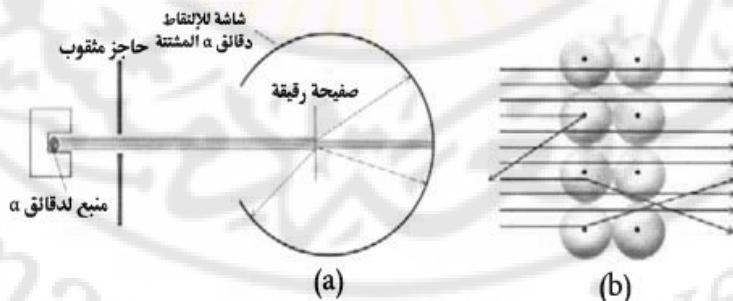
2- نموذج رذرفورد الذري:

قام رذرفورد E.Rutherford بالاشتراك مع الفيزيائي الألماني ج. جايجر J.Geiger وتلميذه ي. مرسيدن في جامعة كامبريدج في عام 1911 بدراسة تشتت دلائل α (ذرات الهيليوم التي فقفت الكتروناتها)، عند اجتيازها الصفائح المعدنية الرقيقة (ذهب، نحاس، بلاتين) مستخدماً الجهاز المبين على الشكل (2-2).

في هذه التجربة توجه حزمة متوازية ضيقة من دلائل α الصادرة عن مادة مشعة كالراديوم مثلاً على صفيحة معدنية رقيقة تبلغ سماكتها حوالي (0.0004 مم) ويراقب تشتت دلائل α بواسطة الومضات الضوئية التي تسببها على حاجز مطلي بكبريت التوتيناء ZnS لнациي الإشعاع الصادر عن الصفيحة.

وقد لاحظ رذرفورد والعلمون معه ما يلي:

- 1- تمر معظم الدلائل خلال الصفيحة دون أي انحراف أو تتحرف بزوايا صغيرة.
- 2- تعاني دلائل واحدة من كل 100 دقيقة انحرافاً ملحوظاً.
- 3- ترتد إلى الخلف (انحراف بزاوية 180) دقيقة واحدة من كل 20000 دقيقة.



الشكل (2-2): a- الجهاز المستخدم لدراسة تشتت دلائل α عند نفوذها عبر صفيحة رقيقة من الذهب.
b- مخطط يبين دلائل α التي تعبر خلال الصفيحة المعدنية والدلائل الأخرى التي تتحرف عن مسارها أو ترتد نحو الخلف.

لقد شرح رذرفورد النتائج التي حصل عليها من دراسة تشتت دقائق α كما يلي:

a - لكي تتحرف دقائق α انحرافاً كبيراً لابد أن تكون الذرة مركزاً للشحنة كهربائية موجبة وكبيرة وأن هذه الشحنة يجب أن تكون محمولة على جسم ذي كتلة كبيرة، إذا ما قورنت بكثافة الإلكترون فلو كان الجسم خفيفاً كالإلكترون فإن دقيقه α تجرفه في طريقها دون أن تعاني أي انحراف.

b - يعود سبب انحراف عدد محدود جداً من الدائقين بزايا كبيرة إلى كون الشحنة الكهربائية الكبيرة وبالتالي الكثافة الحاملة لها متمركزة في حيز صغير جداً، بحيث تستطيع معظم الدائقين أن تخطئه وأطلق على هذا المركز اسم النواة، أما باقي الحجم الذي تشغله الذرة فهو عبارة عن فراغ تتوزع فيه الكترونات الذرة، وبذلك يكون رذرفورد قد دحض نموذج أستناده تومسون لبناء الذرة.

$$r_n = 10^{-14} m$$

$$r_A = 10^{-10} m$$

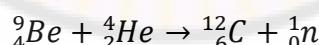
c - حسب رذرفورد نصف قطر نواة الذرة:

وبيما أن متوسط نصف قطر الذرة يساوي:

$$\frac{r_n}{r_A} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} = \frac{1}{10000}$$

فإن النسبة r_n / r_A تساوي:

d - لتفسير عدم تناقض الشحنات الموجبة التي توجد في نواة الذرة توقع رذرفورد في عام 1920 وجود دقيقة لا تحمل شحنة كهربائية ولها كثافة قريبة من كثافة البروتون ودعا هذه الدقيقة بالنترون، وبالفعل فقد لاحظ تلميذ رذرفورد ج.شادويك J.Chadwick في عام 1932 عند قذف البيريليوم بدائقن α ، خروج دقائق ذات قدرة عالية على النفود ولا تتأثر بالحقلين الكهربائي والمغناطيسي، ووجد أن كثافة النترون تساوي كثافة البروتون تقريباً.



$$m_n = 1.674954 \times 10^{-24} g$$

$$m_p = 1.672648 \times 10^{-24} g$$

تتألف نوى جميع الذرات من البروتونات والنترونات ما عدا نواة أخف الذرات وهي ذرة الهيدروجين التي تتألف من بروتون واحد فقط. تسمى البروتونات والنترونات معاً باسم النيوكлонات Nucleons، إضافة إلى الإلكترونات التي توجد في جميع ذرات العناصر. وبما أن كل ذرة تتألف من نواة والكترونات، ونواة كل ذرة تتألف من النترونات والبروتونات، فإن

ذرات أي عنصر تتميز بعدد كل من البروتونات والنيترونات التي توجد في نواة ذرات ذلك العنصر. يعرف عدد البروتونات التي توجد في نواة ذرة العنصر بالعدد الذري للعنصر، ولما كان عدد البروتونات في الذرة المعتدلة كهربائياً مساوياً لعدد الإلكترونات، فإن العدد الذري يدل على عدد الإلكترونات التي توجد في الذرة وبالتالي فإنه يحدد الهوية الكيميائية للذرة.

مثال ذلك:

العدد الذري للأزوت (7)، هذا يعني أن أي ذرة معتدلة كهربائياً من ذرات الأزوت تمتلك 7 بروتونات و 7 إلكترونات، أو بعبارة أخرى أي ذرة تحوي في نواتها على (7) بروتونات هي ذرة آزوت. أما عدد الكتلة (A) فهو عبارة عن مجموع عدد كل من النيترونات والبروتونات معاً:

$$\begin{aligned} \text{عدد الكتلة } A &= \text{عدد البروتونات } (Z) + \text{عدد النيترونات } (N) \\ &= \text{العدد الذري} + \text{عدد النيترونات} \\ \text{عدد النيترونات} &= \text{عدد الكتلة} - \text{العدد الذري} \\ Z - A &= \end{aligned}$$

مثال ذلك: إذا كان العدد الذري للفلور (9) وعدد الكتلة (19) فيكون عدد النيترونات مساوياً: $19 - 9 = 10$ نترونات.

ويجب ملاحظة أن الكميات الثلاث ، العدد الذري Z وعدد الكتلة A وعدد النيترونات N عبارة عن كميات موجبة وأعداد صحيحة.

مثال ذلك: الكلور $^{35}_{17}Cl$ ، الكربون $^{12}_{6}C$

هنا يبرز السؤال التالي: هل يكون لجميع ذرات العنصر العدد الذري نفسه Z وعدد

الكتلة نفسه A ؟

الجواب: كلا وذلك لأن:

- تشتراك جميع ذرات العنصر الواحد في العدد الذري الذي يعني عدد البروتونات في نواة الذرة أو عدد الإلكترونات في الذرة المعتدلة.
- تختلف ذرات العنصر بعدد النيترونات الموجودة في نوى ذرات العنصر وبالتالي تختلف بعدد الكتلة.

مثال ذلك:

ذرات المغنيسيوم $^{26}_{12}Mg$ ، $^{25}_{12}Mg$ ، $^{24}_{12}Mg$ ،

وذرات الكلور $^{35}_{17}Cl$ ، $^{35}_{17}Cl$ ،

تسمى الذرات التي لها العدد الذري نفسه وتختلف بعدد الكتلة بالنظائر.

فالنظائر: هي عبارة عن ذرات لها نفس الخواص الكيميائية وتختلف عن بعضها بالخواص الفيزيائية وذلك نتيجة اختلاف نوى ذرات هذه العناصر.

كل عنصر عبارة عن مزيج من عدة نظائر وهذا يفسر لنا سبب كون الكتل الذرية لكثير من العناصر عبارة عن أعداد كسرية.

مثال ذلك:

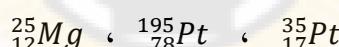
. $^{35}_{17}Cl$ الذي كتلته الذرية تساوي 34.9689 ونسبة وجوده في الطبيعة 75.77%.

. $^{35}_{17}Cl$ الذي كتلته الذرية تساوي 36.9659 ونسبة وجوده في الطبيعة 24.23%.

$$\text{الكتلة الذرية الوسطية} = \frac{34.9689 \times 75.77 + 36.9659 \times 24.23}{100}$$

مثلاً 2-2:

ما هو عدد كل من البروتونات والنترونات والإلكترونات التي توجد في كل من الذرات التالية:



- بما أن العدد الذري للمغنيسيوم يساوي 12 فإن عدد البروتونات في نواة الذرة يساوي 12

بروتون وكذلك فإن عدد الإلكترونات التي توجد في الذرة المعتدلة يساوي 12.

$$\text{عدد النترونات} = \text{عدد الكتلة} - \text{عدد البروتونات}$$

$$= 25 - 12 = 13 \text{ نترون.}$$

- من أجل البلاتين 195 :

$$\text{عدد البروتونات} = \text{عدد الإلكترونات} = \text{العدد الذري} = 78$$

$$\text{عدد النترونات} = \text{عدد الكتلة} - \text{العدد الذري}$$

$$= 195 - 78 = 117 \text{ نترون.}$$

- من أجل البلاتين 197 :

عدد البروتونات = عدد الإلكترونات = العدد الذري = 78

عدد النترونات = عدد الكتلة - العدد الذري

197 - 78 = 119 نترون.

وفي عام 1911 اقترح رذرфорد النموذج النووي للذرة الذي يمكن التعبير عنه بالفرضيات التالية:

- 1- الذرة معدلة كهربائياً وتتألف من النواة التي تحمل شحنة كهربائية موجبة والإلكترونات التي تحمل شحنات كهربائية سالبة.
- 2- تتركز الشحنة الموجبة ومعظم كتلة الذرة في حيز صغير جداً يقع في مركز الذرة وهو ما يعرف باسم النواة.
- 3- تدور الإلكترونات حول النواة على مدارات دائرية تقع على مسافات مختلفة من النواة.
- 4- يعود سبب ثبات الذرة إلى تعادل قوة التجاذب الكهربائي الساكن بين النواة والإلكترونات مع القوة النابذة التي تظهر بسبب دوران الإلكترون حول النواة.

◆ نقائص نموذج رذرфорد:

- 1- لم يستطع نموذج رذرфорد الذري أن يفسر ثبات الذرات، فالإلكترون الذي يدور حول نواة مشحونة بشحنة كهربائية موجبة ويخضع لتسارع ناظمي يجب أن يفقد جزءاً ما من طاقته بشكل أمواج ضوئية الأمر الذي يؤدي إلى تباطؤ حركته وبالتالي حدوث خلل في التوازن القائم بين قوة التجاذب الكهربائي الساكن والقوة النابذة الناتجة عن دوران الإلكترون حول النواة، ولكي يستعاد التوازن يجب على الإلكترون أن يقترب تدريجياً من النواة وبعد أن يستنفذ كل طاقته يسقط في النهاية على النواة لتحطم بذلك الذرة وينتهي وجودها، وهذا يتعارض مع الخواص الفعلية للذرات التي تؤكد بأن الذرات عبارة عن شكيلات ثابتة يمكنها أن تبقى لفترات طويلة جداً دون أن تتحطم.
- 2- أعطى نموذج رذرфорد نتائج خطأة حول طبيعة الطيف الذري. حيث يؤدي التغير المستمر في مسار الإلكترون إلى تغير مستمر في تواتر الأمواج الضوئية التي تصدرها الذرة أي أن طيف الإشعاع الذي تصدره الذرة يجب أن يكون متصلاً. وهذا يتعارض مع

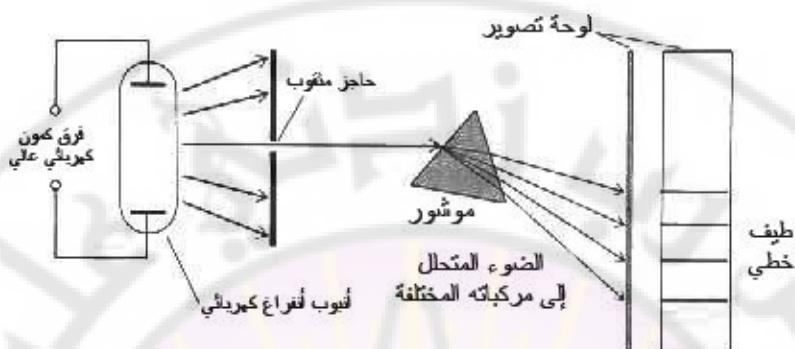
كون الطيف التي تصدرها الذرات ليست متصلة وإنما بشكل مجموعة من الخطوط الطيفية يوافق كل خط منها قيمة معينة للتواتر.

فيتألف طيف أبخرة الصوديوم من سبعة خطوط طيفية، اثنان في منطقة الأخضر واثنان في منطقة الأصفر، واثنان في منطقة البرتقالي، وخط واحد في منطقة الأحمر القريب، بينما يتتألف طيف الهيدروجين من أربعة خطوط، أحمر، أخضر، أزرق نيلي، بنفسجي، كما تعطي أبخرة البوتاسيوم طيفاً مرتئياً يضم ثلاثة خطوط: اثنان أحمران، وثالث بنفسجي.

3-2- الأطيف الذري:

طيف ذرة الهيدروجين:

تصدر الأجسام الصلبة المسخنة لدرجة حرارة مرتفعة جداً إشعاعاً من الضوء الأبيض الذي يمكن تحليله إلى الأمواج المكونة له باستخدام موشور زجاجي وتظهر هذه الأمواج خلف المنشور بشكل طيف مستمر يظهر الطيف الذي يصدره الحديد المسخن لدرجة عالية من الحرارة بشكل طيف مستمر يشبه الطيف الذي نحصل عليه عند تحليل الضوء الأبيض أي من الأحمر حتى البنفسجي، بينما تصدر الغازات والأبخرة المسخنة إما سلسلة من الخطوط الملونة تفصل بينها مسافات مظللة تدعى **بالطيف الخطية Liner spectra** وتتصدر هذه الطيف عن الذرات أو حزم مؤلفة من مجموعة خطوط متقاربة تدعى **بطيف الحزم band spectra**، وقد وجد أن الطيف الخطية تختلف في عددها ولونها وترتيب خطوطها تبعاً لطبيعة الذرات التي تصدرها، هذا يعني أن كل ذرة تعطي طيفاً خطياً مميزاً لها. يستخدم لدراسة الطيف الذري جهاز خاص يعرف باسم المطياف الذي يتتألف من أنبوب انفرااغ كهربائي وحاجز به شق بغية الحصول على حزمة ضيقة من الإشعاع، وموشور زجاجي ولوحة تصوير، الشكل (3-2).

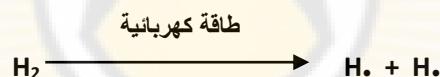


الشكل (2-3): الأجزاء الرئيسية لجهاز المطياف الذي يستخدم لدراسة الطيف التي تصدرها الذرات والجزيئات

يتخلل الإشعاع الضوئي الصادر عن الانفرااغ الكهربائي في غاز ما بوساطة الموشور الزجاجي ويستقبل على لوحة تصوير.

فعندما يحدث الانفرااغ الكهربائي في غاز الهيدروجين:

1- تتحول جزيئاته إلى ذرات بفعل الطاقة الكهربائية:



2- تنتقل بعض ذرات الهيدروجين إلى الحالة المثارنة نتيجة امتصاصها الطاقة:



3- تعود الذرات المثارنة بشكل تلقائي إلى الحالة الأساسية وذلك بناء على ميل كل جملة لبلوغ الطاقة الدنيا وينت ذلك بإصدارها أمواجاً ضوئية وردية اللون:



يتتألف الضوء الوردي الصادر عن الهيدروجين من عدة مركبات تؤلف طيف الهيدروجين الذي يضم أربعة خطوط هي: الأحمر، وطول موجته 656.3 نانومتر والأخضر وطول موجته 486 نانومتر والأزرق وطول موجته 434 نانومتر والبنفسجي وطول موجته 410.1 نانومتر وبالإضافة إلى الإشعاعات السابقة الواقعة في منطقة الطيف المرئي، تصدر

ذرة الهيدروجين سلسلة أخرى من الخطوط الطيفية تظهر في منطقة الأشعة تحت الحمراء ومنطقة الأشعة فوق البنفسجية، وتشكل مجموعة هذه الإشعاعات الواقعة في مجال الطيف المرئي والواقعة في مجال الطيف غير المرئي (فوق بنفسجي – تحت الحمراء)، الطيف الكامل لذرة الهيدروجين.

وقد تبين عند فحص الخطوط الطيفية الموافقة لطول موجة معين أنها تحقق العلاقة التجريبية التالية والتي تعرف باسم علاقة ريدبرغ:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

حيث:

\bar{v} : العدد الموجي (Wave number) ويعرف بأنه عدد أطوال الموجة في السنتيمتر الواحد أو مقلوب طول الموجة ($1/\lambda$).

λ : طول الموجة.

R_H : مقدار ثابت يعرف باسم ثابت ريدبرغ ويساوي (109677.6 Cm^{-1}).

n_1 : عدد صحيح يأخذ القيم (1,2,3,...).

n_2 : عدد صحيح أكبر من العدد n_1 أي ($n_2 > n_1$) ويأخذ القيم (2,3,4,...).

يبين الجدول التالي طيف ذرة الهيدروجين مع بيان السلالس الطيفية التي تحصل عليها عندما تأخذ n_1 , n_2 قيمًا مختلفة:

الجدول (1-2) طيف ذرة الهيدروجين

اسم السلسلة	n_1	n_2	مجال الأشعة
ليمان LYMAN	1	2,3,4...	فوق البنفسجية
بالمير BALMER	2	3,4,5...	مرئية
باشن PASCHEN	3	4,5,6...	تحت الحمراء
براكيت BRACKETT	4	5,6...	تحت الحمراء البعيدة
بفوند PFOND	5	6,7,...	تحت الحمراء البعيدة جداً

وقد نجح العالم بور في حساب أطوال موجات الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين وتمكن من استخراج علاقة ريدبرغ السابقة مستخدماً فرضياته في بناء الذرة والتي تعرف في عصرنا بفرضيات بور في بناء الذرة.

مثال 3-2:

احسب تواتر وطول موجة الضوء الصادر عن ذرة الهيدروجين إذا تم الانتقال من الحالة الموافقة لـ $n = 5$ إلى الحالة الموافقة $n = 2$ مع العلم أن $R_H = 109677.6 \text{ Cm}^{-1}$.

الحل:

نطبق علاقة ريدبرغ:

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

$$= 109677.6 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right]$$

$$= 23032.296$$

$$\lambda = 4.341729 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 4.341729 \times 10^{-5} \times 10^7 \text{ nm}$$

$$= 434.17 \text{ nm}$$

$$\bar{V} = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm}}{4.3417 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 0.6909 \times 10^{10} \text{ Sec}^{-1}$$

مثال 4-2:

أوجد رقم الطبقة الإلكترونية الرئيسية التي إذا انتقل منها الإلكترون في ذرة الهيدروجين لأعطي خطأ طيفياً يقع في سلسلة بالمر وطول موجته يساوي 434.05 نانومتر مع العلم أن ثابت ريدبرغ يساوي 109677.6 Cm^{-1} .

الحل:

نطبق علاقه ريدبرغ:

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

مع الأخذ بالحساب أن قيمة n_1 من أجل سلسلة بالمر 2 :

$$\frac{1}{434.05 \times 10^{-7}} = 109677 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

$$= 109677 \left[\frac{n_2^2 - 4}{4n_2^2} \right]$$

بحل هذه المعادلة نحصل على: $n_2^2 = 25 \rightarrow n_2 = 5$

أي أن الانتقال يتم من الطبقة الإلكترونية الرئيسية الخامسة إلى الطبقة الإلكترونية الرئيسية الثانية.

4-2- نظرية الكم لماكس بلانك **Quantum Theory**

توصل العالم اسحق نيوتن (Isaac Newton)، في الثلث الأخير من القرن السابع عشر إلى نظرية حاول فيها تفسير ضوء الشمس واعتبر في نظريته أن الضوء مكون من جسيمات مادية كروية ودقيقة (Corpuscles) تترك بسرعات كبيرة وبعد ذلك اقترح العالم النمساوي هيوجينز (Huygens) أن الضوء يتكون من موجات. وقد بينت دراسة إشعاع الجسم الأسود أن هناك حقائق تجريبية كثيرة لا يمكن تفسيرها باستخدام النظريتين المذكورتين آنفاً. الأمر الذي قاد العالم الألماني ماكس بلانك (Max Plank 1900) إلى الاعتقاد بخطئها وصياغة فرضيات جديدة مكنته من تفسير الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي تصدره الأجسام المسخنة حيث افترض بلانك أن:

1- لا يتم تبادل الطاقة بصورة مستمرة وإنما بصورة متقطعة على شكل "صرر" أو حبات من الطاقة تحمل كل منها مقداراً معيناً من الطاقة وأطلق على أصغر حبة من حبات الطاقة التي يمكن أن يصدرها الجسم بشكل موجة كهرومغناطيسية اسم كواونتم Quantum ووُجد أن مقدار الطاقة التي يحملها الكواونتم E يختلف من إشعاع لآخر ويتناسب مع تواتر الإشعاع ν ويعطى بالعلاقة:

$$E = h \cdot \nu \quad (6-2)$$

حيث:

h : ثابت بلانك ويساوي 6.626×10^{-34} جول × ثانية.

ν : تواتر الإشعاع.

2- يتم إشعاع الطاقة وامتصاصها بشكل دفقات تحمل عدداً صحيحاً من طاقة الكواونتم أي (ν) ولا يمكن بحال من الأحوال أن يتم تبادل الطاقة بشكل أعداد كسرية

من طاقة كوانتم الإشعاع مثل ν 1.67hν أو 4.98hν وبما أن حركة أي جسم مادي حول مركزه تعنين في الميكانيك الكلاسيكي بعزم كمية حركته (m.v.r) حيث m كتلة الجسم المتحرك، r نصف قطر الدائرة التي يتحرك عليها، ν سرعة الجسم ووفقاً لنظرية الكم يمكن لطاقة هذا الجسم أن تأخذ أعداداً صحيحة من hν أي أن هذه الطاقة تتغير على شكل قفزات ولا يمكن أن تتغير على شكل كسر من hν وبالتالي فإن أي جملة لا تستطيع إصدار أو امتصاص الطاقة إلا إذا كان لديها مجموعة منفصلة من سويات الطاقة أي أن إصدار الطاقة بشكل إشعاع كهرطيسي يحدث فقط عندما تنتقل الجملة من إحدى سويات الطاقة إلى سوية أخرى.

وقد استخدم أينشتاين Albert Einstein نظرية الكم في شرح حادثة التأثير الكهروضوئي Photoelectric effect (1905).

لقد كان معلوماً أنه يمكن لسطح معدني نظيف أن يصدر الإلكترونات إذا سقط عليه إشعاع ضوئي ذو تواتر مناسب. فتستطيع المعادن القلوية أن تصدر الإلكترونات إذا سقط عليها أحد إشعاعات الضوء المرئي بينما يتطلب إصدار الإلكترونات من معادن أخرى استخدام الأشعة فوق البنفسجية وقد دلت التجارب التي أجريت على إصدار الإلكترونات من معادن مختلفة على الحقائق التالية:

1- لا تصدر الإلكترونات ما لم يكن تواتر الإشعاع الساقط أكبر من قيمة معينة ν_0 تعرف باسم التواتر الحرج.

2- تزداد الطاقة الحركية للإلكترونات الصادرة بازدياد تواتر الإشعاع الساقط أي أن السرعة العظمى للإلكترونات الصادرة تتوقف على تواتر الإشعاع الساقط فقط (تناسب طردي).

3- لا تؤثر شدة الإشعاع الساقط في الطاقة الحركية للإلكترونات الصادرة ولكنها تزيد من عدد هذه الإلكترونات التي تصدر في وحدة الزمن.

فقد اعتبر أينشتاين أن الإشعاع مؤلف من دقائق منفصلة أو جسيمات نسمايتها فوتونات Photons يحمل كل منها طاقة قدرها كوانتم واحد أي hν . فإذا اصطدم فوتون يحمل طاقة قدرها hν بسطح معدني فإنه يعطي هذه الطاقة لأحد الإلكترونات حيث يصرف جزءاً مقداره E_0 من هذه الطاقة للتغلب على القوى التي تمسك الإلكترون داخل المعدن وتعرف باسم طاقة اقتلاع الإلكترون من سطح المعدن ويظهر ما تبقى من طاقة الفوتون الساقط على شكل طاقة حرارية: $E = \frac{1}{2} m \cdot v^2$

E_0 : الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لاقتلاع الإلكترون من سطح المعدن.

$$h \cdot v = E_0 + \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad \text{أي أن:}$$

$$E_0 = h \cdot v_0 \quad \text{لكن } E_0 \text{ طاقة اقتلاع الإلكترون تساوي:}$$

حيث:

v_0 : يدل على أصغر مقدار التواتر الذي يسبب إصدار الإلكترونات ويسمى بالتواتر الحرج

ويعطى بالعلاقة التالية:

$$v_0 = \frac{c}{\lambda_0}$$

حيث:

c : سرعة الضوء.

λ_0 : يعرف باسم طول الموجة الحرج.

$$h \cdot v = h v_0 + \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$$h \cdot v - h v_0 = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$$h \cdot c \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right] = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$$E_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = h \cdot c \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right] \quad (7-2)$$

حيث:

E_k : الطاقة الحركية.

h : ثابت بلانك.

c : سرعة الضوء.

مثال 5-2

إذا كانت طاقة تشرد معدن الصوديوم متساوية 118.5 كيلو كالوري/مول، فاحسب

طول الموجة الحرج وتواتر الضوء الذي يمكنه تشريد ذرات الصوديوم مع العلم أن:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot Sec$$

الحل:

$$K \cdot cal/mol = \frac{4.186 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 0.659 \times 10^{-20} J/atom$$

$$E = 118.5 \times 0.659 \times 10^{-20} J/atom$$

$$E = h \cdot v_0 \rightarrow v_0 = \frac{E}{h}$$

$$v_0 = \frac{0.659 \times 118.5 \times 10^{-20}}{6.624 \times 10^{-34}} = 12.4425 \times 10^{14} \text{ Sec}^{-1}$$

$$v_0 = \frac{c}{\lambda_0} \rightarrow \lambda_0 = \frac{c}{v_0} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/sec}}{12.4425 \times 10^{14}}$$

$$= 0.2412 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$= 0.2412 \times 10^{-6} \times 10^9 \text{ nm}$$

$$= 241.22 \text{ nm}$$

مثال: (6-2)

إذا كان طول الموجة اللازم لنزع الإلكترونات من معدن التبغستين مساوياً 260 نانومتر فاحسب الطاقة الحركية للإلكترونات الناتجة عن ضوء طول موجته 220 نانومتر واحسب طول موجة الضوء اللازم للحصول على إلكترونات من معدن التبغستين طاقتها تساوي ضعف الطاقة الحركية للإلكترونات الناتجة في الحالة الأولى. مع العلم أن

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.Sec}$$

الحل:

$$E_k = h \cdot v - h \cdot v_0 = h(v - v_0)$$

$$= h \cdot c \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right]$$

$$6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \left[\frac{1}{220} - \frac{1}{260} \right]$$

$$= 1.39 \times 10^{-19} \text{ Joule}$$

الطاقة الحركية في الحالة الثانية:

$$E_K = 2 \times 1.39 \times 10^{-19} \text{ Joule}$$

$$= hc \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right]$$

$$= 2 \times 1.39 \times 10^{-19} = 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{260} \right]$$

$$\lambda = 190.2 \text{ nm}$$

2- نموذج بور الذري:

أدخل العالم الدانمركي بور Bohr مفاهيم نظرية الكم على النموذج النووي للذرة واستطاع أن يفسر الطيف الخطية لذرة الهيدروجين وذلك من خلال البنية التي افترضها لذرة الهيدروجين وقد صاغ بور (1913) نظريته لبنية ذرة الهيدروجين بالفرضيات التالية:

- 1 يدور الإلكترون حول النواة على مدارات محددة تبعد عن النواة مسافات معينة بحيث تكون قوى التجاذب الكهربائي بين الإلكترون والنواة متساوية للقوة النابذة الناتجة عن دوران الإلكترون بسرعة على مداره.
- 2 لا يشع الإلكترون أية طاقة عندما يتحرك على أحد مداراته الثابتة لكن عندما ينتقل الإلكترون من مدار ذي سوية طافية علية E_2 إلى مدار ذي سوية طافية دنيا E_1 فإن الذرة تصدر كواتم من الإشعاع طاقته $h \cdot v$ تساوي الفرق بين طاقتى المدارين:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot v$$

وعلى العكس عندما ينتقل الإلكترون من مدار ذي سوية طافية منخفضة إلى مدار ذي سوية طاقة أعلى فإنه يمتص طاقة تساوي أيضاً المقدار $h \cdot v$.

- 3 يتحرك الإلكترون على مدارات دائيرية الشكل.
- 4 لا يتحرك الإلكترون إلا على المدارات التي تحقق علاقة العزم الزاوي للإلكترون:

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

حيث:

n : عدد صحيح موجب ...3,2,1

m : كتلة الإلكترون.

v : سرعة الإلكترون.

r : نصف قطر المدار الذي يتحرك عليه الإلكترون.

h : ثابت بلانك.

1- حساب نصف قطر المدار الذي يتحرك عليه الإلكترون:

عندما يتحرك الإلكترون على مدار مستقر نصف قطره r بسرعة قدرها v فإنه يخضع لتأثير قوتين:

1 - القوة النابذة الناتجة عن حركة الإلكترون حول النواة:

$$\frac{m_e \cdot v^2}{r} = \text{القوة النابذة}$$

2- قوة التجاذب الكهربائي الساكن، بين الإلكترون والنواة والتي تساوي:

$$\frac{-K.Z.e^2}{r^2} = \text{قوة التجاذب الكهربائي الساكن}$$

حيث:

$$K: \text{ثابت كولون ويساوي (كولون)} (N m^2 / col^2) \cdot 9 \times 10^9 \text{ (نيوتن)}$$

وبما أن الإلكترون متوازن عندما يتحرك على مداره فإن محصلة القوتين يجب أن

تساوي الصفر ومنه يكون:

$$\frac{m_e \cdot v^2}{r} - \frac{K.Z.e^2}{r^2} = 0 \quad (7-2)$$

ومنه يكون:

$$\frac{m_e \cdot v^2}{r} = \frac{K.Z.e^2}{r^2} \quad (8-2)$$

$$m_e \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi} \quad (9-2)$$

من العلاقة (9-2) يكون: $v = \frac{n.h}{2\pi m_e r}$

بتبدل v في العلاقة (8-2) يكون: $m_e \times \left[\frac{n.h}{2\pi m_e r} \right]^2 = \frac{K.Z.e^2}{r}$

$$m_e \times \left[\frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} \right] = \frac{K.Z.e^2}{r}$$

$$\frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 m_e r} = K.Z.e^2$$

$$r = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 m_e K.Z.e^2} \quad (10-2)$$

r : تتناسب طرداً مع مربع الأعداد الصحيحة n وتتناسب عكساً مع Z الشحنة الموجبة للنواة. من أجل ذرة الهيدروجين $Z = 1$.

نلاحظ من العلاقة (10-2) أن النسبة بين أنصاف قطر المدارات في ذرة الهيدروجين هي كالنسبة بين مربعات الأعداد 1,2,3,4 كما نلاحظ أن أنصاف قطر المدارات تتناسب عكساً مع الشحنة الموجبة للنواة (هذا هام من أجل الجمل وحيدة الإلكترون ولها شحنة نواة أكبر من 1 مثل شاردة الهليوم He^{+} وشاردة الليثيوم (Li^{+2}) .

إذا استبدلنا في العلاقة (10-2) المقادير (K, Z, e, m_e, h) بقيمها المعروفة فإننا

$$r_n = 0.529 \times n^2 \text{ A}^\circ$$

$$1 \text{ A}^\circ = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$$

وبالتالي يكون نصف قطر المدار الأول لذرة الهيدروجين:

$$r_1 = 0.529 \times 1^2 = 0.529 \text{ A}^\circ$$

$$r_2 = 0.529 \times 2^2 = 0.529 \times 4 = 2.116 \text{ A}^\circ$$

وهكذا يمكن حساب نصف قطر بقية المدارات.

2 - حساب سرعة الإلكترون:

لحساب سرعة الإلكترون نعوض قيمة r من العلاقة (10-2) في إحدى العلاقات

(9-2) و (8-2)، من العلاقة (9-2) نجد أن:

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

بتعويض r من العلاقة (10-2) في العلاقة السابقة للسرعة يكون:

$$v = \frac{n.h}{2\pi m_e} \times \frac{4\pi^2 m_e K.Z.e^2}{n^2 \cdot h^2}$$

أي أن السرعة تساوي:

$$v = \frac{2\pi K.Z.e^2}{n.h} \quad (11-2)$$

نلاحظ من هذه العلاقة أن سرعة الإلكترون تناسب عكساً مع n وطرداً مع شحنة النواة Z .

3 - حساب الطاقة الكلية للإلكترون:

عندما يتحرك الإلكترون على مداره المستقر تكون طاقته الكلية E_n متساوية:

$$E_n = E_p + E_k \quad (12-2)$$

حيث:

E_n : الطاقة الكلية للإلكترون عندما يتحرك على المدار رقم n .

E_p : الطاقة الكامنة للإلكترون.

: الطاقة الحركية للإلكترون. E_K

وتكون الطاقة الكامنة للإلكترون E_p معدومة عند وجود الإلكترون في اللانهاية أي عندما يكون الإلكترون بعيداً جداً عن النواة وذلك بسبب انعدام التأثير المتبادل بين الإلكترون والنواة، وعندما يقترب الإلكترون فإنه يبذل عملاً (إلى الوسط الخارجي لأننا لو أردنا إرجاع الإلكترون إلى اللانهاية لوجب أن نعطي الذرة عملاً) وتقصس وبالتالي طاقته الكامنة بمقدار العمل W الذي يبذله الإلكترون وتكون طاقته الكامنة مساوية:

$$\begin{aligned} E_p &= -W \\ F &= -\frac{K.Z.e^2}{r^2} \\ W &= \int F \cdot dr = \int \frac{K.Z.e^2}{r^2} dr \\ &= -K.Z.e^2 \int \frac{dr}{r^2} = K.Z.e^2 \times \frac{1}{r} \end{aligned}$$

ون تكون الطاقة الكامنة:

$$E_p = -W = \frac{-K.Z.e^2}{r} \quad (13-2)$$

وبهذا تصبح الطاقة الكلية للإلكترون مساوية:

$$\begin{aligned} E_n &= E_p + E_k \\ &= -\frac{K.Z.e^2}{r} + \frac{1}{2} m.v^2 \end{aligned}$$

لكن العلاقة (8-2) :

وبالتالي فإن:

بالتبدل يكون:

$$E_n = -\frac{K.Z.e^2}{r} + \frac{1}{2} \frac{K.Z.e^2}{r} = -\frac{1}{2} \times \frac{K.Z.e^2}{r}$$

بتبديل قيمة r من العلاقة (10-2) يكون:

$$E_n = \frac{-4\pi^2 m_e K^2 Z^2 e^4}{2n^2 h^2}$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e K^2 Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (14-2)$$

تدل هذه العلاقة على أن الطاقة الكلية للإلكترون لا تأخذ أية قيمة اختيارية للطاقة وإنما تأخذ قيمًا محددة تماماً تبعاً للقيم التي يأخذها العدد n أي أنه من أجل كل قيمة للعدد n تأخذ الطاقة قيمة محددة تعرف باسم سوية الطاقة.

عندما ($n = 1$) يقابل أخفض سوية للطاقة وتمثل الحالة الأساسية للذرة.
وعندما $n > 1$ تمثل الحالة المثار أو المهيجة للذرة.
من العلاقة (14-2) نلاحظ أنه كلما ازداد العدد n ازدادت طاقة المدار لأن الطاقة مقدار سالب.

وعندما تبلغ n اللانهاية تكون الطاقة مساوية للصفر ونحصل عندها على ذرة متشردة أي أن الإلكترون والنواة مفصولان نهائياً.

٤ - تعين توارات الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين:

بالاعتماد على فرضية بور الثانية يمكننا بسهولة استنتاج علاقة ريدبرغ:

- عند حركة الإلكترون على أحد مداراته الثابتة لا يشع أي طاقة.

- عند انتقال الإلكترون من سوية طاقة عليا E_2 إلى سوية طافية الدنيا E_1 تصدر الذرة كوانتم من الإشعاع طاقته $h\nu$. تعطى العلاقة:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

بتعويض E_1 و E_2 حسب العلاقة (14-2) يكون:

$$h\nu = \left[-\frac{2\pi^2 m_e k^2 Z^2 e^4}{h^2} \times \frac{1}{n_2^2} \right] - \left[-\frac{2\pi^2 m_e k^2 Z^2 e^4}{h^2} \times \frac{1}{n_1^2} \right]$$

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m_e K^2 Z^2 e^4}{h^2} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

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

أخذين بالحساب أن:

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{v} = \frac{2\pi^2 m_e K^2 \cdot Z^2 \cdot e^4}{C \cdot h^2} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (15-2)$$

من مقارنة هذه العلاقة مع علاقة ريدبرغ نرى أن:

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e K^2 \cdot Z^2 \cdot e^4}{C \cdot h^3} = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$$

مثال 7-2

احسب نصف قطر الطبقة الإلكترونية الرئيسية K والطبقة الإلكترونية الرئيسية N في ذرة الهيدروجين مع العلم أن:

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ col}, \quad m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg} \\ h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J.Sec}, \quad K = 9 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{col}^2$$

الحل:

لحساب نصف قطر الطبقة K والطبقة N نطبق العلاقة (10-2):

$$r = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 m_e K \cdot Z \cdot e^2}$$

من أجل ذرة الهيدروجين $Z=1$

من أجل الطبقة الإلكترونية K، $n=1$

$$r_1 = \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2 \times 1^2}{4\pi^2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \times 1 \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 9 \times 10^9}$$

لحساب نصف قطر الطبقة الإلكترونية الرئيسية N تكون $n = 4$ وبالتالي:

$$r_4 = (4)^2 \times r_1$$

$$r_4 = 16 \times 0.5268 = 8.43 \text{ A}^\circ$$

مثال 8-2

احسب سرعة الإلكترون عندما يتحرك على المدارين المذكورين في المثال (7-2).

الحل:

يمكن حساب سرعة الإلكترون بدلالة نصف القطر r بتطبيق علاقة العزم الزاوي:

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

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

$$v = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 1}{2\pi \cdot 9.1 \times 10^{-31} \times 0.5268 \times 10^{-10}}$$

$$v = 2.1877 \times 10^6 \text{ m/Sec}$$

بما أن $r_4 = 16 \times r_1$ لذلك تحسب السرعة على المدار الرابع بالعلاقة:

$$v_4 = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot m_e \cdot 16 r_1} = \frac{4}{16} \times \frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot r_1} = \frac{4}{16} v_1$$

$$v_4 = \frac{2.1877}{4} \times 10^6 = 0.5469 \times 10^6 \text{ m/Sec}$$

مثال 9-2:

احسب الطاقة الكلية للإلكترون في المدارين المذكورين في المثال (7-2).

الحل:

لحساب الطاقة الكلية للإلكترون نطبق العلاقة (14-2) التي تعبّر عن الطاقة الكلية للإلكترون عندما يتحرّك على مداره المستقر :

$$E_n = -\frac{4\pi^2 m_e K \cdot Z \cdot e^2}{n^2 \cdot h^2}$$

نوع من أجل المدار الأول حيث ($n=1$) فيكون:

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \times (1.6 \times 10^{-19})^4 \times (9 \times 10^9)^2 \times 1^2}{1^2 \times (6.6 \times 10^{-34})^2}$$

$$E_1 = -21.87 \times 10^{-19} \text{ joul}$$

لحساب طاقة الإلكترون عندما يتحرّك على المدار الرابع ($n=4$) :

$$E_4 = \frac{E_1}{n^2} = \frac{E_1}{16} = \frac{-21.37}{16} \times 10^{-19}$$

$$E_4 = -1.367 \times 10^{-19} \text{ joul}$$

6-2 - ميكانيك الكم :Quantum mechanics

لقد حققت نظرية بور نجاحاً باهراً عند إعلانها سنة (1913) ذلك لأنّها تمكّنت من تفسير الخطوط الطيفية لكل من ذرة الهيدروجين وشاردة الهيليوم He^+ لكنّها تعرضت فيما بعد لعدد من الاعتراضات نذكر منها:

1 - عجزها عن تفسير ظهور خطوط إضافية جديدة في طيف ذرة الهيدروجين عند تعرّضها لتأثير حقل مغناطيسي وتدعى هذه الظاهرة باسم تأثير زيمان Zeeman effect وقد قام العالم سومرفلد بتعديل نظرية بور بأن افترض وجود نوعين من المدارات التي يتحرّك عليها

الإلكترون هما المدارات الدائرية والمدارات الإهليجية وبذلك تمكن النظرية الجديدة (بور - سومرفلد) من تفسير مفعول زيمان.

2- فشلت نظرية بور في تفسير أطيفات الذرات التي تحتوي على أكثر من إلكترون واحد (الذرات متعددة الإلكترونات).

3- لم تتمكن نظرية بور من تفسير اتحاد الذرات لتكون الجزيئات.
وقد أمكن التغلب على هذه الصعاب بعد ظهور فرع جديد في الفيزياء النظرية يهتم بدراسة طاقة وحركة الجسيمات الدقيقة سمي بالميكانيك الموجي أو ميكانيك الكم.

• المبادئ الأساسية في ميكانيك الكم:

يعتمد ميكانيك الكم على المبادئ الأساسية التالية:

1 - تعميم الطبيعة الثانية (الجسيمية - الموجية) للفوتونات الضوئية على جميع الجسيمات الدقيقة جداً:

لقد بين اينشتاين عند شرحه لظاهرة المفعول الكهربائي (1905) أن الضوء يتتألف من جسيمات دقيقة تدعى بالفوتونات Photons لكن الطبيعة الموجية للضوء كانت معروفة قبل عام 1900 هذا يعني أن الضوء ذو طبيعة ثنائية جسيمية - موجية.

فحسب النظرية النسبية لاينشتاين إذا تحولت كثافة m من مادة ما إلى طاقة فإن مقدار هذه الطاقة يعطى بالعلاقة:

$$E = m \cdot C^2$$

التي تدل على الطبيعة الجسيمية للفوتونات الضوئية حيث:

E : الطاقة المتحررة.

m : كثافة المادة المتحولة إلى طاقة.

C : سرعة الضوء في الخلاء وتساوي ($3 \times 10^8 \text{ m / Sec}$).

وإذا افترضنا أن هذه الطاقة قد صدرت بشكل فوتون ضوئي فإن طاقة الفوتون الصادر تساوي:

$$E_{\text{Photon}} = m \cdot C^2$$

لكن نظرية الكم تعطي طاقة الفوتون الضوئي بالعلاقة التالية التي تدل على الطبيعة الموجية للفوتونات الضوئية:

$$E_{\text{Photon}} = h \cdot v = h \frac{C}{\lambda}$$

وبناء على ذلك فإن:

$$m \cdot C^2 = h \cdot \frac{C}{\lambda} \quad (\text{من أجل فوتون ضوئي})$$

وبالتالي:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot C} \quad (16 - 2)$$

وتدل هذه العلاقة على الارتباط بين كتلة الفوتون m وطول موجته وهكذا نرى أن العلاقة السابقة قد جمعت بين خواص الضوء الجسيمية والموجية. يدعى جداء كتلة الجسم m في سرعته بكمية حركة الجسم فإذا رمزنا إلى كمية حركة الفوتون الضوئي بالحرف P تصبح

$$\lambda = \frac{h}{P} \quad \text{العلاقة السابقة:}$$

وقد بين العالم الفرنسي دي بروغلي De Broglie عام (1924) أن الطبيعة الثانية (الجسيمية – الموجية) لا تخص الفوتونات الضوئية فقط وإنما يمكن تعميمها على أية دقيقة مادية كتلتها m وتتحرك بسرعة قدرها v وعند ذلك يكون لها موجة مرافقه يعطى طولها

بالعلاقة:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{P} \quad (17 - 2)$$

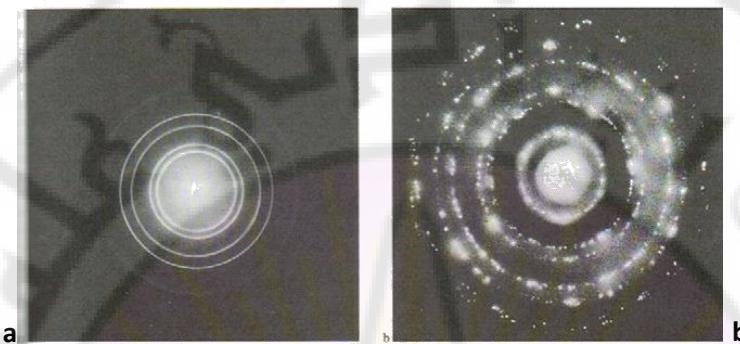
وقد سميت هذه الأمواج بأمواج دي بروغلي.

ومن الجدير بالذكر أن الدقيقة المادية يمكن أن تكون كبيرة أو صغيرة مشحونة أو غير مشحونة (الكترون، بروتون، ذرة، جزيء، رصاصة، سيارة، باخرة) فجميع الأجسام في الطبيعة تملك طبيعة ثانية (جسيمية – موجية) فالصفة الجسيمية تصبح هي الغالبة عندما يتعلق الأمر بوصف خواص الأجسام الكبيرة نسبياً. بينما تصبح الصفة الموجية هي الغالبة عندما يتعلق الأمر بوصف خواص الأجسام الصغيرة جداً بحيث تخرج عن مدى إدراك حواسنا.

نلاحظ من العلاقة (17-2) أنه كلما كانت كتلة الجسم أو سرعته كبيرة كلما كان طول موجته المرافق أصغر. وتعد هذه العلاقة من العلاقات الأساسية في ميكانيك الكم.

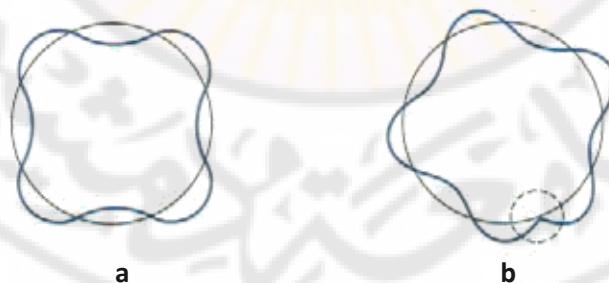
إذا كان تتبؤ دي بروغلي صحيحاً لوجب أن نلاحظ انعراج حزمة من الإلكترونات بشكل مماثل لأنعراج حزمة من الأشعة الضوئية وهذا ما حدث فعلاً في عام (1927) عندما لاحظ العالمان دافيسون وجمر Germer & Davisson انعراج حزمة من الإلكترونات وذلك باستخدامهما بلورة من التيتان سلط عليها حزمة من الإلكترونات حيث تقوم البلورة المكونة من ذرات موزعة بشكل منتظم، بدور شبكة انعراج، وحصلوا بالفعل على حلقات الانعراج التي استخدمت لحساب طول الموجة وكانت متقدمة تماماً مع طول الموجة الذي تعطيه العلاقة

(17-2) ويبين الشكل (4-2) حلقات انعراج حزمة من الإلكترونات عند مرورها عبر صفيحة من الألمنيوم والغرافيت.



الشكل (4-2): حلقات الانعراج التي تم الحصول عليها عند مرور حزمة من الإلكترونات عبر صفيحة من الألمنيوم (a) وصفيحة أخرى من الغرافيت (b) ومن الجدير بالذكر أن هذه الحلقات تشبه الحلقات التي تم الحصول عليها بواسطة الأشعة السينية وهذا التشابه يؤدي إلى افتراض أن الإلكترونات تملك خواص موجية.

ويلاحظ من الشكل أن هذه الحلقات تشبه إلى حد بعيد الحلقات الناتجة عن تداخل الأشعة السينية ذات الطبيعة الموجية. كما أشار دي بروغلي إلى أن الخواص الموجية للإلكترون تظهر من خلال العلاقة التي تربط بين طول الموجة وطول محيط المدار الذي يتحرك عليه الإلكترون فلا يتحرك الإلكترون إلا على المدارات التي يساوي محطيتها عدداً صحيحاً من طول موجته المرافق، الشكل (5-2).



الشكل (5-2): أمواج دي بروغلي

- a محيط المدار يساوي عدداً صحيحاً من طول الموجة إذا هو مدار يمكن للإلكترون أن يدور عليه.
- b محيط المدار لا يساوي عدداً صحيحاً من طول الموجة إذا هو مدار لا يمكن للإلكtron أن يدور عليه.

$$\text{محيط المدار} \quad 2\pi.r = n.\lambda$$

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

$$m.v.r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (18-2)$$

تمثل العلاقة (18-2) شرط العزم الزاوي الذي وضعه بور للمدار الذي يتحرك عليه الإلكترون.

مثال 10-2:

احسب طول الموجة المرافقية لكل من الدوائر التالية:

1 . إلكترون كتلته $9.1 \times 10^{-31} \text{ g}$ يتحرك بسرعة قدرها $1.2 \times 10^7 \text{ cm / Sec}$

2 . ذرة من الكريبيون كتلتها $2.2 \times 10^{-22} \text{ g}$ وتتحرك بسرعة قدرها $2.4 \times 10^5 \text{ cm / Sec}$

3 . دققة مرئية كتلتها 1 g تتحرك بسرعة قدرها 1 m / Sec

الحل:

نطبق العلاقة (17-2) التي تمكنا من حساب طول الموجة المرافقية لدقيقة ما بدلالة كتلتها m

$$\lambda = \frac{h}{m.v} \quad \text{وسرعتها } v.$$

λ (A°)	السرعة (cm/Sec)	الكتلة (g)	الدقيقة
61	1.2×10^7	9.1×10^{-28}	إلكترون
0.12	2.4×10^5	2.2×10^{-22}	ذرة Xe
6.62×10^{-21}	100	1	دققة مرئية

نلاحظ أن طول الموجة المرافقية لدقيقة المرئية عبارة عن مقدار صغير جداً لا يمكن ملاحظته أي أن الصفة الغالبة في هذه الحالة هي الصفة الجسيمية على حساب تراجع الصفة الموجية بسبب كون الدقيقة كبيرة نسبياً.

٢ - مبدأ عدم التعين أو قاعدة الشك لهايزنبرغ

:Heisenberg uncertainty rule

يمكننا في الميكانيك التقليدي النيوتنى أن نحدد تماماً كلاً من موضع الجسم المتحرك وسرعته بدقة عالية (دقيقة مرئية) فهل يا ترى يمكننا أن نحدد بدقة موضع وسرعة دقيقة غير مرئية كالإلكترون مثلًا؟.

ينفي مبدأ عدم التعين الذي وضعه هايزنبرغ ذلك حيث ينص على أنه: "لا يمكن أن نحدد بدقة وفي آن واحد موضع وكمية حركة دقيقة صغيرة جداً".

ويأخذ التعبير الرياضي لهذا المبدأ الشكل التالي:

$$\Delta P_X \cdot \Delta X \geq \frac{h}{2\pi} \quad (19 - 2)$$

حيث:

ΔP_X : التغير في كمية الحركة.

ΔX : التغير في المسافة.

لنفرض أننا نريد أن نحدد مكان الإلكترون على مدار بور الأول لذرة الهيدروجين بخطأ أعظمي قدره 10 % من نصف القطر.

$$\Delta X = \frac{0.529 \times 10}{100} = 0.0529 A^\circ \approx 5 \times 10^{-2} A^\circ$$

نطبق العلاقة (19-2) السابقة فيكون:

$$\Delta P_X \cdot \Delta X \geq \frac{h}{2\pi}$$

ومنه يكون:

$$\begin{aligned} \Delta P_X &= \frac{h}{2\pi \cdot \Delta X} \\ &= \frac{6.6 \times 10^{-34}}{2 \times 3.14 \times 5 \times 10^{-2} \times 10^{-10}} \\ &= 2 \times 10^{-23} Kg.m/Sec \end{aligned}$$

$$\Delta P = m_e \cdot \Delta v$$

$$\Delta v = \frac{\Delta P}{m_e} = \frac{2 \times 10^{-23}}{9.1 \times 10^{-31}} = 10^8 m/Sec$$

هذا يعني أن الخطأ في تحديد سرعة الإلكترون من رتبة سرعة الضوء أي أن الخطأ في تحديد سرعة الإلكترون أكبر من سرعته الفعلية بعشر مرات تقريباً، لذلك لا يحق لنا في مثل هذه الحالة أن نحدد حركة الإلكترون على مدار أو محظ معين وذلك على عكس نظرية بور التي تعتبر أن الإلكترون يدور حول النواة على مدار محدد، لأن ذلك يعني التحديد الدقيق لموضع الإلكترون وسرعته في آنٍ واحد وهذا ينافي قاعدة الشك لهايزنبرغ، وإنما يمكننا استخدام مفهوم احتمال وجود الإلكترون في نقطة معينة من الفراغ.

3 - معادلة شرودينغر Schrodinger Equation

تمكن العالم النمساوي شرودينغر Schrodinger 1927 بالاعتماد على مبادئ ميكانيك الكم من وضع معادلة تشبه لحدٍ بعيد معادلة الأمواج في النظرية الكهرطيسية لوصف حالة الإلكترون المتحرك، تعرف بمعادلة شرودينغر أو المعادلة الموجية لحركة الإلكترون:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{h^2} (E - U) \Psi = 0 \quad (20 - 2)$$

حيث تمثل الحدود الثلاثة الأولى المشتق الجزئي الثاني للتابع الموجي Ψ بالنسبة لـ X على الترتيب:

m_e : كتلة الإلكترون.

U : الطاقة الكامنة للإلكترون.

E : الطاقة الكلية للإلكترون.

Ψ : تابع موجي يحقق المعادلة السابقة ويعُد حلّ لها.

كما يمكن كتابة معادلة شرودينغر السابقة بشكل أبسط:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - U) \Psi = 0 \quad (21 - 2)$$

حيث يمثل الرمز ∇^2 عامل لابلاس أو لابلاسي التابع Ψ ويساوي:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial^2 X} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial^2 Y} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial^2 Z}$$

ولأن الدخول في شرح المفهوم الرياضي لمعادلة شرودينغر وإنما نكتفي بالتعرف على خصائص هذه المعادلة:

- 1 . لا يمكن حلها إلا إذا أخذت الطاقة الكلية للإلكترون E قيمًا معينة ترتبط فيما بينها بأمثال صحيحة وهكذا فإن فكرة تكميم الطاقة والأعداد الكمية هي نتيجة من نتائج المعادلة

الموجية لشrodiniger ولا يمكن الحصول عليها من الميكانيك الكلاسيكي النيوتنى كما فعل بور.

2 . يمكن أن يكون مقدار التابع Ψ موجباً أو سالباً أو مساوياً الصفر.

3 . المقدار $|\Psi|^2$ (مربع القيمة المطلقة) موجب دوماً ويدل الجداء

$|\Psi|^2 \cdot \Delta V$ على احتمال وجود الإلكترون في حيز صغير من الفراغ ΔV أو ما

يعرف باسم الكثافة الاحتمالية لوجود الإلكترون في الحيز V . ولدى تطبيق معادلة

شrodiniger على ذرة الهيدروجين تبين أنها تقبل حلولاً من الشكل $(\Psi(x, y, z))$:

لكن حل معادلة شrodiniger في الإحداثيات القطبية (r, θ, φ) يكون أسهل من حلها في الإحداثيات الديكارتية (X, Y, Z) لذلك يجرى تحويل التابع:

$$\Psi(X, Y, Z) \longrightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$$

يمكن فصل التابع $(\Psi(r, \theta, \varphi))$ إلى جداء ثلاثة توابع جزئية:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi(r) \cdot \Psi(\theta) \cdot \Psi(\varphi)$$

أ - بحل المعادلة $(\Psi(r) = f)$ نحصل على المقدار n الذي يعرف باسم العدد الكمي الرئيسي.

ب - بحل المعادلة $(\Psi(\theta) = f)$ نحصل على المقدار l الذي يعرف باسم العدد الكمي الثانوي (العدد الكمي للعزم الزاوي).

ج - بحل المعادلة $(\Psi(\varphi) = f)$ نحصل على المقدار m_l الذي يعرف باسم العدد الكمي المغناطيسي.

ويتمثل التابع $(\Psi(r, \theta, \varphi))$ مداراً من المدارات التي يتحرك عليها الإلكترون في ذرة الهيدروجين.

7-2 - أعداد الكم : Quantum Numbers

لقد عرفنا من ميكانيك الكم أنه لوصف توزع الإلكترونات في ذرة الهيدروجين أو غيرها من الذرات يتلزم ثلاثة أعداد كمية هي العدد الكمي الرئيسي n والعدد الكمي الثانوي l والعدد الكمي المغناطيسي m_l ، وقد تم التوصل إلى هذه الأعداد بحل معادلة شrodiniger من أجل ذرة الهيدروجين وتستخدم هذه الأعداد الكمية لوصف المدارات الذرية والإلكترونات التي تتوضع

فيها إضافة إلى امتلاك الإلكترون لعدد كمي رابع يتعلق باللف الذاتي للإلكترون حول نفسه ويعرف بالعدد الكمي للف الذاتي m_s .

1 - العدد الكمي الرئيسي n :The Principal Quantum Number

يحدد هذا العدد سويات الطاقة الرئيسية التي ينتمي إليها الإلكترون أو ما يعرف باسم الطبقات الإلكترونية الرئيسية في الذرة ويأخذ قيمًا صحيحة موجبة ..
 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

$n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7$

K L M N O P Q الطبقة الإلكترونية الرئيسية

يفيد هذا العدد في تحديد البعد الأكثـر احتمالاً لوجود لـلـإـلـكـتـرـوـنـ عنـ النـواـةـ وبـالتـالـيـ تـحـدـيـدـ حـجـمـ الطـبـقـةـ إـلـكـتـرـوـنـيـةـ الرـئـيـسـيـةـ الـتـيـ يـنـتـمـيـ إـلـيـهـ إـلـكـتـرـوـنـ،ـ كـمـ يـدـلـ المـقـدـارـ n^2 ـ عـلـىـ عـدـدـ المـدارـاتـ الـتـيـ تـكـوـنـ فـيـ أـيـ طـبـقـةـ إـلـكـتـرـوـنـيـةـ رـئـيـسـيـةـ.

- الطبقة الإلكترونية الرئيسية K: $n=1$ عدد المدارات = 1² : مدار واحد من النوع S.

- الطبقة الإلكترونية الرئيسية L: $n=2$ عدد المدارات = 4 مدارات :
 مدار واحد من النوع S / ثلاثة مدارات من النوع P .

- الطبقة الإلكترونية الرئيسية M: $n=3$ عدد المدارات = 9 مدارات :
 مدار واحد من النوع S / ثلاثة مدارات من النوع P / خمسة مدارات من النوع d
 وهكذا من أجل الطبقات الإلكترونية الرئيسية الأخرى .

2 - العدد الكمي للعزم الزاوي (ℓ)

:The Augular Momentum Quantum Number

يحدد هذا العدد شكل المدارات التي يتحرك عليها الإلكترون داخل الطبقة الإلكترونية الرئيسية ويرتبط العدد الكمي ℓ مع العدد الكمي الرئيسي n بالعلاقة:

$$\ell \leq n - 1$$

أي أنه يأخذ جميع القيم الصحيحة الموجبة من الصفر حتى $n - 1$.

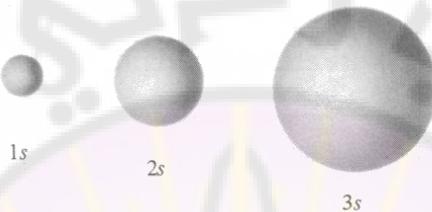
$$\ell = 0, 1, 2, 3$$

طبقة الفرعية

S P d f

■ الطبقة الفرعية S:

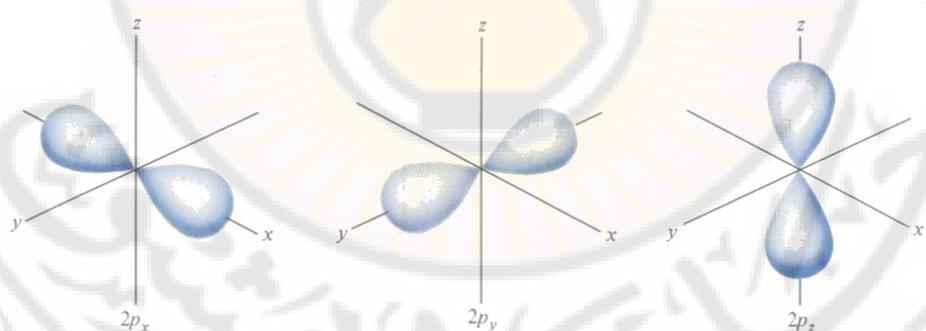
شكلها كروي أي أن احتمال وجود الإلكترون على بعد ما r مع النواة لا يتوقف على الاتجاه ويكون أعظمياً من أجل المسافة r_0 الشكل (2-6).



الشكل (2-6): تمثيل المدارات الكروية ($1s$, $2s$, $3s$) في ذرة الهيدروجين ويحتوي سطح كل كرة على 90% تقريباً من الكثافة الإلكترونية الكلية ومن الجدير بالذكر أن حجم أي مدار من هذه المدارات يتناسب مع n^2 حيث n العدد الكمي الرئيسي.

■ الطبقة الفرعية P:

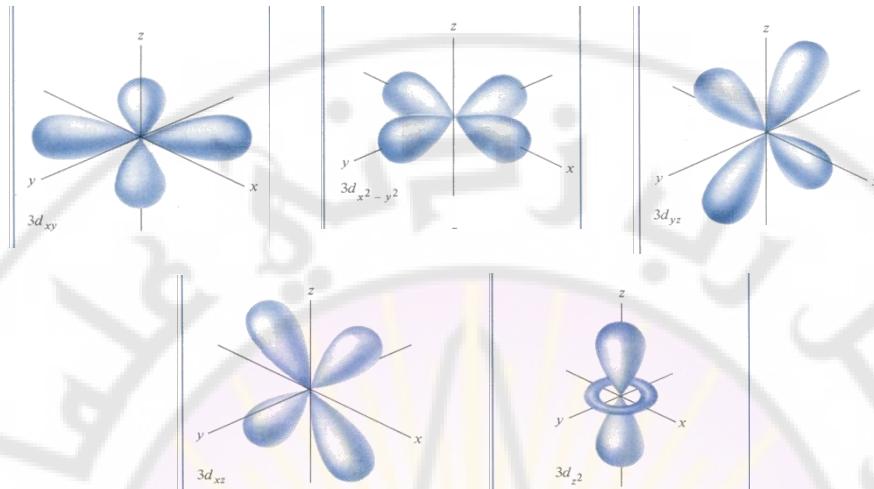
تكون الغمامات الإلكترونية بشكل مغزليين متقابلين في رأسيهما ويكون احتمال وجود الإلكترون أعظمياً على طول المحاور OZ, OY, OX لذلك يوجد في هذه الطبقة الفرعية P ثلاثة مدارات هي P_x , P_y , P_z الشكل (7-2).



الشكل (2-7): شكل المدارات $2p$ الثلاثة التي تختلف في اتجاهاتها في الفراغ ومن الجدير بالذكر أن هذه المدارات متماثلة من حيث الشكل وسوية الطاقة ويكون لمدارات p التالية لطبقات إلكترونية رئيسية أعلى أشكال مماثلة.

■ الطبقة الفرعية d:

يوجد في هذه الطبقة خمسة مدارات منها أربعة مدارات بشكل زهرة رباعية الورقة ومدار واحد له شكل خاص أكثر تعقيداً، الشكل (8-2).



الشكل (2-8): شكل المدارات $3d$ وعلى الرغم من اختلاف المدار $3d_z$ عن المدارات الأربع الأخرى في الشكل لكن سوية الطاقة واحدة للمدارات الخمسة ويكون للمدارات d التابعة لطبقات إلكترونية رئيسية أعلى أشكالاً مماثلة.

■ الطبقة الفرعية f:

يوجد في هذه الطبقة سبعة مدارات ذات أشكال معقدة.

3 – العدد الكمي المغناطيسي (m_l) :The Magnetic Quantum Number

يحدد هذا العدد الكمي عدد الاتجاهات التي يمكن أن تأخذها المدارات بالنسبة لمجال مغناطيسي خارجي ويأخذ هذا العدد القيم من $(-l, 0, +l)$.

4 – العدد الكمي للف الذاتي (m_s) :The Spin Quantum Number

يولد دوران الإلكترون حول نفسه عزمًا زاويًا يدعى Spin أو العزم الزاوي للف الذاتي. يملك أي إلكترون خواص مغناطيسية مماثلة للخواص المغناطيسية لدقيقة مشحونة تدور حول محورها.

- ويمكن للإلكترون أن يدور حول نفسه في اتجاهين مختلفين، إما باتجاه عقارب الساعة أو باتجاه يعاكس دوّران عقارب الساعة. يختلف هذا العدد الكمي عن الأعداد الثلاثة السابقة التي نتجت عن حل المعادلة الموجية لشrodinger من أجل ذرة الهيدروجين في كونه لا يتعلّق بالأعداد n, m_l, m_s ، ويأخذ العدد الكمي m_s من أجل الإلكترون إحدى القيمتين $1/2$ أو $-1/2$ – يقال عن الإلكترونات التي تملك قيمة واحدة للعدد الكمي m_s ($+1/2$ ، $-1/2$) أو أنها متوازية في اللف الذاتي بينما يقال عن الإلكترونات التي تملك قيمتين

مختلفتين للعدد الكمي m_s ($-1/2, +1/2$) أنها متعاكسة باللف الذاتي. ومن الجدير بالذكر أن أي مدار يتسع لإلكترونين متعاكسين في لفهم الذاتي. وبين الجدول رقم (1-2) العلاقة بين أنواع المدارات وأعداد الكم الأربعة.

الجدول (2-2): العلاقة بين إعداد الكم والمدارات الذرية.

n	l	عدد المدارات	قيم ml	نوع المدارات
1	0	1	0	1s
2	0	3	0	2s
	1		-1	2p _x
			0	2p _y
			+1	2p _z
3	0	3	0	3s
	1		-1	3p _x
			0	3p _y
	2	5	+1	3p _z
			-2	3d _{xy}
			-1	3d _{yz}
			0	3d _{xz}
			+1	3d _{x²-y²}
			+2	3d _{z²}

8-2 - التوزيع الإلكتروني للذرات متعددة الإلكترونات

Electron configuration of multi electron atoms:

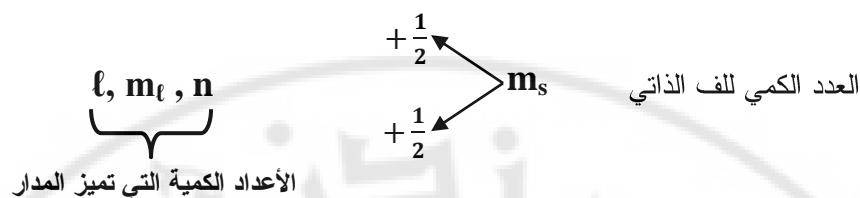
لدراسة التوزيع الإلكتروني للذرات متعددة الإلكترونات لابد لنا من التعرف على المبادئ أو القواعد التي تستعمل لهذه الغاية وهي :

1 - مبدأ الاستبعاد لباولي :Pauli Exclusion Principle

ونص هذا المبدأ :

" لا يمكن أن يكون إلكترونين في ذرة واحدة نفس الأعداد الكمية الأربعة ."
 n, l, m_l, m_s

أو بعبارة أخرى: " لا يتسع أي مدار لأكثر من إلكترونين مختلفين في لفهم الذاتي ".



٢ - مبدأ البناء :The Building Up Principle

يستفاد من هذا المبدأ في معرفة التوزيع الإلكتروني للذرات المتعددة وينص هذا المبدأ على أنه:

"يتم توزيع الإلكترونات على المدارات الذرية بدءاً من المدار ذي السوية الطاقية الطاقة الدنيا وبالترتيب حسب ازدياد طاقة هذه المدارات معأخذ مبدأ الاستبعاد بالحسبان".

٣ - قاعدة هوند :Hund's Rule

تستخدم هذه القاعدة عند توزيع الإلكترونات على مدارات ذات سوية طاقية واحدة وتنص على أنه:

" تكون حالة الذرة مستقرة عندما يؤمن توزيع الإلكترونات في الطبقات الإلكترونية الفرعية قيمة عظمى للف الذاتي الإجمالي".

٤ - قاعدة كليتشكوفسكي :Rule of Klitchkovski

درس العالم كليتشكوفسكي علاقة طاقة الإلكترون بكل من العدد الكمي الرئيسي n والعدد الكمي للعزم الزاوي ℓ وكانت نتيجة دراسته أن طاقة الإلكترون في الذرات متعددة الإلكترونات تتوقف على العددين الكميين ℓ ، n وترداد بازدياد مجموع هذين العددين أي بازدياد المجموع $(n + \ell)$ وذلك بخلاف طاقة الإلكترون ذرة الهيدروجين التي تتوقف على قيمة العدد الكمي الرئيسي n وبناء على ذلك صاغ كليتشكوفسكي القاعدتين التاليتين:

▲ قاعدة كليتشكوفسكي الأولى:

" عندما تزداد شحنة نواة الذرة (العدد الذري Z) يتم ملء المدارات بالإلكترونات بدءاً من المدارات ذات القيمة الأصغر للمجموع $(n + \ell)$ وحتى المدارات ذات القيمة الأكبر لهذا المجموع".

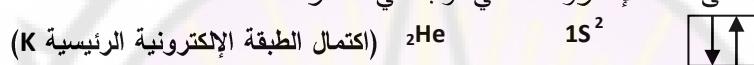
▲ قاعدة كليتشكوفسكي الثانية:

" عند تساوي قيم مجموع العددين الكميين $(n + \ell)$ يتم ملء المدارات بدءاً من المدارات ذات القيمة الأصغر للعدد الكمي الرئيسي n إلى المدارات ذات القيمة الأكبر لهذا العدد الكمي".

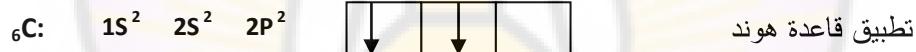
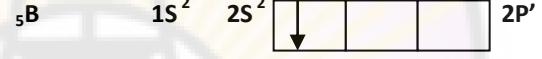
والآن يمكننا دراسة التوزيع الإلكتروني لعدد من الذرات بغية إيضاح كيفية تطبيق المبادئ والقواعد المذكورة أعلاه عند كتابة التوزيع الإلكتروني للذرات عند وجودها في الحالة الأساسية.



الذي يعني أن الإلكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين يوجد في المدار 1S الذي يعني المدار التابع للطبقة الإلكترونية الرئيسية الأولى. أما العدد الموجود في الزاوية العلوية اليمنى للحرف S فيدل على عدد الإلكترونات التي توجد في المدار.



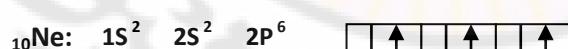
- تطبيق مبدأ الاستبعاد



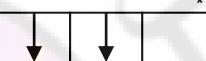
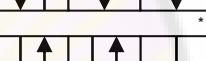
تطبيق قاعدة هوند



تطبيق قاعدة هوند



نلاحظ اكمال الطبقة الإلكترونية الرئيسية الثانية L

$_{11}\text{Na:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^1				
$_{12}\text{Mg:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2				
$_{13}\text{Al:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P_x^1			
$_{14}\text{Si:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P_x^1	3P_y^1		
$_{15}\text{P:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P_x^1	3P_y^1	3P_z^1	
$_{16}\text{S:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P_x^2	3P_y^1	3P_z^1	
$_{17}\text{Cl:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P_x^2	3P_y^2	3P_z^1	
$_{18}\text{Ar:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P_x^2	3P_y^2	3P_z^2	

* تطبيق قاعدة هوند

بامعان النظر في التوزيع الإلكتروني لكل من الذرات الثمانية عشرة السابقة نلاحظ أن التوزيع الإلكتروني في الطبقات الإلكترونية الخارجية يتكرر بشكل دوري مع ازدياد شحنة النواة (العدد الذري).

الدور الأول	$_{1}\text{H}$	$_{2}\text{He}$							
الدور الثاني									
الدور الثالث	$_{11}\text{Na}$	$_{12}\text{Mg}$	$_{13}\text{Al}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}$	$_{16}\text{S}$	$_{17}\text{Cl}$	$_{18}\text{Ar}$	

يُوافق ترتيب العناصر السابقة بهذا الشكل الأدوار الثلاثة الأولى في الجدول الدوري. ومن هنا يمكن القول أن ترتيب العناصر في الجدول الدوري يتوقف على التوزيع الإلكتروني لذراتها ويتبع التوزيع الإلكتروني للذرات بمقدار شحنة النواة كما يحدد التوزيع الإلكتروني

للذرات الخواص الكيميائية للعناصر ومركباتها ومن هنا يظهر جوهر العلاقة بين الخواص الدورية للعناصر وشحنة نواة الذرات (العدد الذري).

نتابع الآن التوزيع الإلكتروني لعنصري البوتاسيوم ^{19}K والكالسيوم ^{20}Ca :



كما يمكن التعبير عن التوزيع الإلكتروني للعناصر السابقين بالشكل:



♦ فما هو سبب هذا التتابع في ملء الطبقات الفرعية بالإلكترونات؟.

يعود سبب ذلك إلى كون طاقة الإلكترون في الذرات المتعددة الإلكترونات تتوقف على مجموع العددين الكمييين $(l + n)$.

بتطبيق قاعدة كليتشكوفسكي الأولى نجد أنه من أجل المدار 4S يكون المجموع:

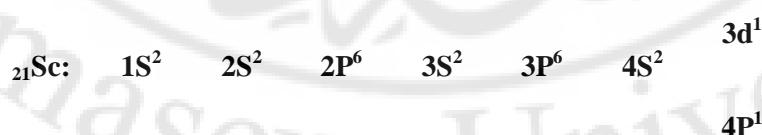
$$(l + n) = (4 + 0) = 4$$

ومن أجل المدار 3d يكون المجموع:

$$(l + n) = (3 + 2) = 5$$

لذلك يتم ملء المدار 4S قبل ملء المدار 3d .

أما التوزيع الإلكتروني للسكانديوم فيكون كما يلي:



من أجل المدار 3d يكون المجموع:

$$(l + n) = (3 + 2) = 5$$

من أجل المدار 4P يكون المجموع:

$$(l + n) = (4 + 1) = 5$$

هنا يجب أن نطبق قاعدة كليتشكوفسكي الثانية لتساوي المجموع ($n + l$) في الحالتين وبالتالي يجب أن يتم ملء الطبقة 3d قبل الطبقة الفرعية 4P بسبب كون قيمة العدد الكمي الرئيسي للطبقة 3d ($n = 3$) أصغر من قيمة هذا العدد للطبقة 4P حيث ($n = 4$) وبالتالي فإن الإلكترون الأخير في ذرة السكانديوم يوجد في المدار 3d وليس في المدار 4P. يُعد عنصر السكانديوم ($Z = 21$) الأول من بين عشرة عناصر انتقالية تتشكل بملء الطبقة الفرعية 3d.

₂₁ Sc:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²	3d ¹
₂₂ Ti:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²	3d ²
₂₃ V:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²	3d ³
₂₄ Cr:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	<u>4S¹</u>	<u>3d⁵</u>
₂₅ Mn:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²	3d ⁵
₂₆ Fe:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²	3d ⁶
₂₇ Co:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²	3d ⁷
₂₈ Ni:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²	3d ⁸
₂₉ Cu:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	<u>4S¹</u>	<u>3d¹⁰</u>
₃₀ Zn:	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²	3d ¹⁰

بالطبع يتم وضع الإلكترونات العشرة الأخيرة في الطبقة (3d) حسب قاعدة هوند لكننا نلاحظ أن التوزيع الإلكتروني لعنصر الكروم هو من الشكل:



وليس من الشكل: $\left[\text{Ar} \right]. 4\text{S}^2 . 3\text{d}^4$

وإن التوزيع الإلكتروني لعنصر النحاس هو من الشكل:

$\left[{}_{18}\text{Ar} \right]. 4\text{S}^1 . 3\text{d}^{10}$

ويعود سبب ذلك إلى ثبات التوزيع الإلكتروني للذرات عندما تكون الطبقة الفرعية (3d^5) نصف مملوئة أو مملوئة بشكل كامل (3d^{10}) . وبعد امتلاء الطبقة الفرعية (3d) يتم توزيع الإلكترونات الستة التالية في الطبقة الفرعية (4P) مشكلاً بذلك ستة عناصر رئيسية هي الغاليليوم ${}_{31}\text{Ga}$ والجرمانيوم ${}_{32}\text{Ge}$ والزرنيخ ${}_{33}\text{As}$ والسيلينيوم ${}_{34}\text{Se}$ والبروم ${}_{35}\text{Br}$ والكريتون ${}_{36}\text{Kr}$.

${}_{31}\text{Ga:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P^6	4S^2	3d^{10}	4P_x^1
${}_{32}\text{Ge:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P^6	4S^2	3d^{10}	4P_x^1
${}_{33}\text{As:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P^6	4S^2	3d^{10}	4P_x^1
${}_{34}\text{Se:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P^6	4S^2	3d^{10}	4P_x^2
${}_{35}\text{Br:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P^6	4S^2	3d^{10}	4P_y^2
${}_{36}\text{Kr:}$	1S^2	2S^2	2P^6	3S^2	3P^6	4S^2	3d^{10}	4P_z^2

وبين الجدول (2-3) التوزيع الإلكتروني لذرات جميع العناصر بدءاً من الهيدروجين حيث ($Z = 1$) إلى العنصر الأخير حيث ($Z = 109$). وسنتابع دراسة التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الأخرى من خلال دراستنا للجدول الدوري.

مثال 11-2:

ما هي قيم أعداد الكم n , m_l , l لكل مدار من مدارات الطبقة الفرعية 4d .

الحل:

لقد سبق لنا أن ذكرنا أن العدد الذي يسبق الحرف الذي يدل على نوع الطبقة الفرعية هو عدد الكم الرئيسي n إذن في هذه الحالة $n = 4$.
وبما أن الطبقة الفرعية من النوع d فإن $l = 2$.

وبالتالي فإن العدد الكمي المغناطيسي m_l يمكن أن يتغير من $-l$ إلى $+l$ هذا يعني أن $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ يمكن أن يأخذ القيم التالية.

جدول رقم (3-2): التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر عند وجودها في الحالة الأساسية.

TABLE 8.3 The Ground-State Electron Configurations of the Elements*

Atomic Number	Symbol	Electron Configuration	Atomic Number	Symbol	Electron Configuration	Atomic Number	Symbol	Electron Configuration
1	H	$1s^1$	37	Rb	[Kr] $5s^1$	73	Ta	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^3$
2	He	$1s^2$	38	Sr	[Kr] $5s^2$	74	W	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^4$
3	Li	[He] $2s^1$	39	Y	[Kr] $5s^2 4d^1$	75	Re	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^5$
4	Be	[He] $2s^2$	40	Zr	[Kr] $5s^2 4d^2$	76	Os	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^6$
5	B	[He] $2s^2 2p^1$	41	Nb	[Kr] $5s^1 d^4$	77	Ir	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^7$
6	C	[He] $2s^2 2p^2$	42	Mo	[Kr] $5s^1 d^5$	78	Pt	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^8$
7	N	[He] $2s^2 2p^3$	43	Tc	[Kr] $5s^2 d^5$ *	79	Au	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
8	O	[He] $2s^2 2p^4$	44	Ru	[Kr] $5s^1 d^7$	80	Hg	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
9	F	[He] $2s^2 2p^5$	45	Rh	[Kr] $5s^1 d^8$	81	Tl	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$
10	Ne	[He] $2s^2 2p^6$	46	Pd	[Kr] $4d^{10}$	82	Pb	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
11	Na	[Ne] $3s^1$	47	Ag	[Kr] $5s^1 4d^{10}$	83	Bi	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
12	Mg	[Ne] $3s^2$	48	Cd	[Kr] $5s^2 4d^{10}$	84	Po	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$
13	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	49	In	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^1$	85	At	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$	50	Sn	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^2$	86	Rn	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
15	P	[Ne] $3s^2 3p^3$	51	Sb	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^3$	87	Fr	Rn $7s^1$
16	S	[Ne] $3s^2 3p^4$	52	Te	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^4$	88	Ra	Rn $7s^2$
17	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$	53	I	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^5$	89	Ac	Rn $7s^2 6d^1$
18	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6$	54	Xe	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^6$	90	Th	Rn $7s^2 d^2$
19	K	[Ar] $4s^1$	55	Cs	Xe $6s^1$	91	Pa	Rn $7s^5 f^2 6d^1$
20	Ca	[Ar] $4s^2$	56	Ba	Xe $6s^2$	92	U	Rn $7s^2 5f^3 6d^1$
21	Sc	[Ar] $4s^2 3d^1$	57	La	Xe $6s^2 5d^1$	93	Np	Rn $7s^2 5f^4 6d^1$
22	Ti	[Ar] $4s^2 3d^2$	58	Ce	Xe $6s^2 4f^1 5d^1$ *	94	Pu	Rn $7s^2 5f^6$
23	V	[Ar] $4s^2 3d^3$	59	Pr	Xe $6s^2 4f^3$	95	Am	Rn $7s^2 5f^7$
24	Cr	[Ar] $4s^1 3d^5$	60	Nd	Xe $6s^2 4f^4$	96	Cm	Rn $7s^2 5f^7 6d^1$
25	Mn	[Ar] $4s^2 3d^5$	61	Pm	Xe $6s^2 4f^5$	97	Bk	Rn $7s^2 5f^9$
26	Fe	[Ar] $4s^2 3d^6$	62	Sm	Xe $6s^2 4f^6$	98	Cf	Rn $7s^2 5f^{10}$
27	Co	[Ar] $4s^2 3d^7$	63	Eu	Xe $6s^2 4f^7$	99	Es	Rn $7s^2 5f^{11}$
28	Ni	[Ar] $4s^2 3d^8$	64	Gd	Xe $6s^2 4f^7 5d^1$	100	Fm	Rn $7s^2 5f^{12}$
29	Cu	[Ar] $4s^1 3d^{10}$	65	Tb	Xe $6s^2 4f^9$	101	Md	Rn $7s^2 5f^{13}$
30	Zn	[Ar] $4s^2 3d^{10}$	66	Dy	Xe $6s^2 4f^{10}$	102	No	Rn $7s^2 5f^{14}$
31	Ga	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^1$	67	Ho	Xe $6s^2 4f^{11}$	103	Lr	Rn $7s^2 5f^{14} 6d^1$
32	Ge	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^2$	68	Er	Xe $6s^2 4f^{12}$	104	Unq	Rn $7s^2 5f^{14} 6d^2$
33	As	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^3$	69	Tm	Xe $6s^2 4f^{13}$	105	Unp	Rn $7s^2 5f^{14} 6d^3$
34	Se	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^4$	70	Yb	Xe $6s^2 4f^{14}$	106	Unh	Rn $7s^2 5f^{14} 6d^4$
35	Br	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^5$	71	Lu	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^1$	107	Uns	Rn $7s^2 5f^{14} 6d^5$
36	Kr	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^6$	72	Hf	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^2$	108	Uno	Rn $7s^2 5f^{14} 6d^6$
						109	Une	Rn $7s^2 5f^{14} 6d^7$

*The symbol [He] is called the helium core and represents $1s^2$.
[Ne] is called the neon core and represents $1s^2 2s^2 2p^6$.
[Ar] is called the argon core and represents $[Ne] 3s^2 3p^6$.
[Kr] is called the krypton core and represents $[Ar] 3s^2 3p^6 3d^10$.
[Xe] is called the xenon core and represents $[Kr] 3s^2 3p^6 3d^{10} 4p^6$.
[Rn] is called the radon core and represents $[Xe] 3s^2 3p^6 3d^{10} 4p^6$.

مثال 12-2

ما هو عدد المدارات التي توجد في الطبقة الإلكترونية الرئيسية الثالثة؟

الحل:

العدد الكمي الرئيسي لمدارات الطبقة الإلكترونية الرئيسية الثالثة هو ($n = 3$) وبالتالي فإن عدد الكم الثانوي ℓ يمكن أن يأخذ إحدى القيم (0, 1, 2) :

- من أجل $0 = \ell$ فإنه يوجد مدار واحد هو 3S.

- من أجل $1 = \ell$ فإنه يوجد ثلاثة مدارات من النوع 3P.

- من أجل $2 = \ell$ فإنه يوجد خمسة مدارات من النوع 3d.

إذن فالعدد الكلي للمدارات في الطبقة الإلكترونية الرئيسية الثالثة يساوي:

$$9 = 1 + 3 + 5 \quad \text{مدارات}$$

ويتفق ذلك مع القاعدة التي سبق ذكرها والتي تنص على أن عدد المدارات في الطبقة الإلكترونية الرئيسية يساوي مربع العدد الكمي الرئيسي لهذه الطبقة أي n^2 .

مثال 13-2:

اكتب جميع الحالات التي تعبّر عن أعداد الكم الأربع لـ إلكترون يوجد في الطبقة الفرعية 3P.

الحل:

أولاً: $n = 3$ الطبقة الإلكترونية الرئيسية الثالثة.

من أجل أي مدار من النوع P. $\ell = 1$

$$m_\ell = -1, 0, +1$$

$$m_s = -1/2, +1/2$$

$$(3, 1, -1, +1/2)$$

$$(3, 1, -1, -1/2)$$

$$(3, 1, 0, +1/2)$$

$$(3, 1, 0, -1/2)$$

$$(3, 1, 1, +1/2)$$

$$(3, 1, 1, -1/2)$$

أي أنه يمكن التعبير عن أعداد الكم الأربع لـ إلكترون المذكور بست طرائق.

مثال 14-2:

اكتب أعداد الكم الأربع لكل إلكترون من إلكترونات ذرة الأوكسجين الثمانية.

الحل:

₈ O:	1S ²	2S ²	2P _x ²	2P _y ¹	2P _z ¹
n =	1	2	2	2	2
ℓ =	0	0	1	1	1
m_ℓ =	0	0	-1	0	+1
m_s =	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$+1/2$	$+1/2$

مثال 15-2:

اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من الكبريت S₁₆ والزئبق Hg₈₀ واليود I₅₃.

الحل:

نطبق مبدأ باولي وقاعدة هوند وقاعدة كليتشكوف斯基 الأولى والثانية في كل حالة.



الفصل الثالث

الجدول الدوري والخواص الدورية للعناصر

1- المحاولات الأولى لتصنيف العناصر:

حاول الكيميائيون منذ القدم تصنیف العناصر لكن تصنیفهم اعتمد في أول مراحله، أي قبل معرفة الأوزان الذرية، على مقارنة الخواص البارزة لتلك العناصر. ونورد فيما يلي أهم المحاولات التي جرت لتصنيف العناصر:

1 - تقسيم العناصر إلى معادن ولا معادن:

يعتمد هذا التقسيم على تباين الصفات الفيزيائية والكيميائية لكل من هاتين الزمرةتين ولكن هذا التقسيم ليس دقيقاً إذ لا يمكن في الواقع أن نضع حدوداً فاصلة واضحة بين المعادن واللامعادن. فالبيود وهو لامعدن يشبه المعدن من حيث بريقه والغرافيت – أحد أشكال الكربون – يوصل الكهرباء كالمعادن مع أنه لامعدن. والسيليكون الذي يتمتع بمظهر المعدن يسلك سلوك اللامعادن فيشكل مع الهيدروجين مركباً طياراً ومع الأوكسجين أكسيداً حمضياً. كما أن بعض العناصر كالألミニوم والتوكنياء تعطي أكسيدات تتصرف مرة بخواص حمضية وأخرى بخواص أساسية تبعاً لطبيعة المادة المتفاعلة معها وهي لهذا تسمى بالعناصر المذبذبة أو المترددة. والكرום مثلاً يشكل الأكسيدات التالية: CrO , Cr_2O_3 , التي تختلف صفاتها بشكل ملحوظ فالأكسيد CrO أساسي وذذذب Cr_2O_3 Amphoteric وذذذب CrO_3 Acidic حمضي.

وبالإضافة لكون التقسيم السابق غير دقيق فهو عام جداً حيث إن عدداً كبيراً من العناصر ينضوي تحت كل قسم ولذا فهو قليل الفائدة.

2 - ثلاثيات دوبراینر:

بعد تحديد الأوزان الذرية للعناصر بدأت محاولات أخرى لإيجاد العلاقة بين الوزن الذري للعنصر وخصائصه الفيزيائية والكيميائية. ففي عام 1817 وجد الكيميائي الألماني دوبراینر أن بعض العناصر ذات الصفات المتشابهة توجد في مجموعات تتتألف كل منها من ثلاثة عناصر كما أنه لاحظ أن الوزن الذري للعنصر الثاني في كل ثلاثة يساوي تقريباً الوسط الحسابي لوزني العنصرين الآخرين. وإن الفرق بين وزنين ذريين لعنصرین متتاليين في كل ثلاثة ثابت تقريباً.

يضم الجدول (1-3) بعض التلاثيات التي اكتشفها دوبرايير مع أوزانها الذرية الحديثة.

جدول (1-3) تلاثيات دوبرايير:

الثلاثية	الأوزان الذرية	الوسط الحسابي *	الفرق بين عنصرين متتاليين
Li	6.940	23.020	16.057
Na	22.997		16.0103
K	39.100		
Ca	40.08	88.72	47.55
Sr	87.63		49.73
Ba	137.36		
S	32.066	79.84	46.85
Se	73.96		48.65
Te	127.61		
Cl	35.457	81.183	44.459
Br	79.916		46.994
I	126.91		

(*) الوسط الحسابي لوزني العنصرين الأول والثالث.

تعتبر محاولة دوبرايير في تقسيم العناصر إلى مجموعات ثلاثة من أولى المحاولات العلمية ولكن صاحبها لم يستطع تعريفها على جميع العناصر كما أن الأوزان الذرية لعدد كبير من العناصر لم تكن معروفة عندئذ.

3- أسطوانة شانكورتوا:

في عام 1863 تقدم العالم الفرنسي شانكورتوا Chancourtois بعد دراسة وافية للعناصر المختلفة بأول ترتيب دوري حقيقي بالمعنى المصطلح عليه اليوم، فقد رتب العناصر المعروفة في ذلك الوقت تبعاً لازدياد أوزانها الذرية على منحنٍ لولبي مرسوم بصورة مناسبة على أسطوانة شاقولية قسم سطحها الجانبي إلى 16 قسماً متساوياً ووجد أن العناصر ذات الخواص المشابهة تقع على مولد واحد من مولدات الأسطوانة. يرسم المنحني ابتداءً من قاعدة الأسطوانة ونحو الأعلى بزاوية 45°. في هذا التمثيل كل تقاطع للمنحني اللولبي مع أحد مولدات الأسطوانة يمثل وحدة وزن ذري وكل تقاطعين متتاليين للمنحني مع أحد المولدات يمثل اختلافاً في الوزن الذري قدره 16. فالليثيوم ذو الوزن الذري (7) تقريباً يرسم على المنحني في نقطة تقاطعه مع المولد رقم (7) والصوديوم ذو الوزن الذري (23) يرسم على المنحني في دورته الثانية ويقع أيضاً على مولد الليثيوم نفسه وذلك لأن الفرق بين الوزنين الذريين (16). والشكل (1-3) يمثل جزءاً مشوراً من سطح أسطوانة شانكورتوا

يُظهر فعلاً أن العناصر المتشابهة في خواصها تقع غالباً على مولد واحد من مولدات الأسطوانة.

يُعد ترتيب شانكورتوا بحق أول عمل منظم يكشف عن ظاهرة التكرار الدوري لخواص العناصر ولقد لخص شانكورتوا عمله بقوله(وما خواص المواد إلا خواص عدديّة).

4 - ثمانيات نيولاندر:

كانت محاولة العالم البريطاني نيولاندر John. A.R.Newlande في عام 1864 من أهم المحاولات التي سبقت التصنيف الحديث للعناصر عندما بين، دون علمه بما قام به شانكورتو، أن ترتيب العناصر تبعاً لأوزانها الذرية المتزايدة يؤدي إلى تشابه في الخواص الفيزيائية والكميائية وهذا التشابه يتكرر في كل مجموعة مكونة من سبعة عناصر، فالعنصر الثامن يشبه العنصر الأول والعنصر التاسع يشبه العنصر الثاني وهكذا، بإهمال الهيدروجين وجد نيولاندر أنه يمكن ترتيب العناصر كما يلي:

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe	Co

ونظراً لتشابه ذلك مع السلم الموسيقي فقد دعى نيولاندر ظاهرة التكرار السابقة بقانون الثمانيات لأن كل عنصر يشبه العنصر الثامن الذي يليه والعنصر الثامن الذي يسبقه.

أما العناصر التي تلي الكالسيوم فقد كان التشابه بينها وبين العناصر التي سبقتها غير واضح إذا لم يكن معادماً ولم يتمكن نيولاندر من تفسير ذلك ولذا قوبلت محاولته في الجمعية الكيميائية الإنكليزية باعتراض وصل إلى درجة الاستهزاء به والتسييف بأرائه حتى أن أحد أعضاء الجمعية سأله نيولاندر مما إذا كان قد فكر في ترتيب العناصر حسب ترتيبها الأبجدي، كما رفضت الجمعية نشر محاضرته ولكن لم تمض فترة طويلة حتى ظهرت الأهمية الأساسية لهذا القانون وعادت الجمعية نفسها في عام 1887 ومنحت نيولاندر جائزة ديفي Davy لجهوده في هذا الشأن.

5 - تصنيف مندلبيف:

في عام 1869 نشر مندلبيف جدولًا دوريًا للعناصر رتب فيه العناصر تبعاً لازدياد أوزانها الذرية وفي عام 1871 نشر مندلبيف نسخة أفضل لجدوله السابق (الجدول 2-3) رتب فيها العناصر تبعاً لازدياد أوزانها الذرية في سلسل أفقية بحيث تظهر العناصر المتشابهة في مجموعات شاقولية مما يتفق مع الشكل المألوف للجدول في الوقت الحاضر. في هذا الجدول

أكَدَ مندلييف بصورة واضحة العلاقة بين الوزن الذري والخواص الكيميائية بما فيها تكافؤ العنصر. وقد بين أن ترتيب العناصر تبعاً للأوزان الذرية يتطابق مع تكافؤاتها و خواصها الكيميائية البارزة كما يظهر في السلسل الأفقية المختلفة مثل سلسلة الصوديوم، المغنزيوم، الألمنيوم، السيليكون، الفوسفور، الكبريت والكلور حيث أشار مندلييف إلى التكافؤ الأعظمي لأي عنصر R في المجموعة بالنسبة للهيدروجين والأوكسجين. كما أنه قسم عناصر كل مجموعة شاقولية إلى قسمين وذلك لأول مرة في تاريخ التصنيف.

وقد وضع عناصر السلسل الأفقية ذات الأعداد الفردية إلى اليمين في المجموعات ووضع عناصر السلسل ذات الأعداد الزوجية إلى اليسار. خذ المجموعة II مثلاً تتالف هذه المجموعة من قسمين يحوي الأول منها البيربيليوم، الكالسيوم، السترونسيوم، والباريوم وهي توجد في السلسل ذات الأعداد الزوجية، ويحوي الثاني منها المغنزيوم والتوباء والكامبيوم والزئبق وهي موجودة في السلسل ذات الأعداد الفردية.

جدول (3-2)، جدول منطبي للعناصر:

الأدوار	مجموعة I R ₂ O	مجموعة II RO	مجموعة III R ₂ O ₃	مجموعة IV RH ₄ RO ₂	مجموعة V RH ₃ R ₂ O ₅	مجموعة VI RH ₂ RO ₃	مجموعة VII RH R ₂ O ₇	مجموعة VIII RO ₄
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	Fe = 19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl = 35.5	Fe=56, Co=58.93
4	K=39	Ca=40	— * =44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Ni=58.69 ,Cu=63
5	Cu = 63	Zn = 65	- — =68	- — = 72	As = 75	Sc =78	Br = 80	Ru=194, RH=104
6	Rb = 85	Sr =87	?Y = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo =90	— = 100	Pb =106, Ag =108
7	Ag = 108	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140*	
9
10	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	Os =195, In =197 Pt =198, Au = 199
11	Au = 199	Hg = 200	TI = 204	Pb = 207	Bi = 208	
12	Th = 231	U = 240	

والخلاصة فإن مندلييف وجد أنه لدى ترتيب العناصر في سلاسل أفقية حسب ازدياد أوزانها الذرية فإن خواص هذه العناصر ونكافؤاتها تتغير بصورة تدريجية ودورية فوضع العناصر الكيميائية المشابهة في خواصها ونكافؤاتها فوق بعضها بعضاً في مجموعات شاقولية وعقب على عمله بقوله: "إن خواص العناصر تابع دوري لأوزانها الذرية". ولقد بلغ من شدة قناعة مندلييف برأيه أن ترك، حرصاً على تشابه تلك الخواص كما ذكرنا، فراغات في جدوله متبايناً بكل جرأة أن هنالك عناصر لم تكتشف بعد ستملاً هذه الفراغات.

وقد سمى العناصر التي تقع مباشرة تحت البور والألمانيوم والسيلسيوم بالأسماء ايكا البور، ايكا الألمنيوم، وايكا السيلسيوم وتتبأ بخواصها وخواص بعض مركيباتها. وبالفعل لقد وجدت هذه العناصر فيما بعد وتعرف اليوم باسم سكانديوم Sc، غاليلوم Ga، جرمانيوم Ge على الترتيب. وسرعان ما اكتشفت العناصر المفقودة الأخرى. لقد وجد فيما بعد أن صفات العناصر المكتشفة مطابقة لما تتبأ به مندلييف والجدول (3-3) يبرز مثلاً مقارنة بين خواص ايكا السيلسيوم Es كما تتبأ بها مندلييف وبين خواص هذا العنصر بعد اكتشافه والمعرف بالجرمانيوم Ge. إن التوافق المدهش في هذه المقارنة دليل على مدى إيمان مندلييف بقانونه الدوري. يضاف إلى ذلك أنه بعد أن كانت الفراغات التي تركها مندلييف في جدوله عنصر ضعف في تصنيفه فقد أصبحت بعد امتلائها بالعناصر المكتشفة عنصر قوة لهذا التصنيف.

جدول (3-3): تتبأ مندلييف عن خواص الجرمانيوم:

الجرمانيوم (اكتشفه ونكلر 1886)	ايكا السيلسيوم (مندلييف)	الخواص
72.3	72	الوزن الذري
5.47	5.5	الكثافة
أبيض رمادي	رمادي غامق	اللون
4.703 GeO_2 وكثافته 1.887 $^{\circ}\text{C}$	4.7 EsO_2 وكثافته 1.9	الأكسيد
سائل درجة غليانه 100 $^{\circ}\text{C}$ GeCl_4 وكثافته 1.86 $^{\circ}\text{C}$	سائل درجة غليانه 100 $^{\circ}\text{C}$ EsCl_4 وكثافته 1.9	الكلوريد
لا يتفاعل هذا العنصر مع الهيدروجين من الحمض أو مع H_2SO_4 الممدد	لا يستطيع هذا العنصر أن يزيح الهيدروجين من الحمض	تأثير الحمض

وبلغ أيضاً من احترام مندلييف لتشابه خواص مجموعات العناصر الموجودة على خط شاقولي واحد وحرصه على هذا التشابه أن قدم الكوبالت على النيكل والتلوريوم على

اليود، على الرغم أن الوزن الذري للعنصر الأول من كل من الزوجين السابقين أكبر من الوزن الذري للعنصر الثاني مدعياً أن الأوزان الذرية لهذه العناصر غير صحيحة ولابد وأن تتفق مع ترتيبه الدوري عندما تقدم طرائق قياس الأوزان الذرية. وعلى الرغم من أن تنبؤات مندليف فيما يتعلق بتصحيح الأوزان الذرية لهذه العناصر لم تتحقق بعد أن قيست الأوزان الذرية بطرق دقيقة فقد بقىت العناصر الأربع في الموقع التي اقترحها في الجدول وقد كانت ضرورة إيقائهما في مواقعها حافزاً مهماً لإيجاد الأعداد الذرية للعناصر فيما بعد (1912) التي تم على أساسها وضع التصنيف الدوري الحديث.

3-2- جدول مندليف الحديث:

بيّنت أعمال موزلي (1912) فيما يتعلّق بدراسة أطياف الأشعة السينية للعناصر المختلفة بكل وضوح أن العناصر تتنّى في الجدول الدوري تبعاً لازدياد أعدادها الذرية ونتيجة لذلك كان لابد وأن يتخذ العدد الذري أساساً لتصنيف العناصر بدلاً من الوزن الذري، وأصبح من الأدق أن يقال: "إن خواص العناصر تابع دوري لأعدادها الذرية"، وليس لأوزانها الذرية كما قال مندليف.

إن تصنيف العناصر حسب ازدياد أعدادها الذرية يوضح السبب الذي من أجله وضع الأرغون (39.948) في الجدول الدوري قبل البوتاسيوم (39.098) والكوبالت (58.93) قبل النikel (58.69) والتلوريوم (127.6) قبل اليود (126.9) وذلك لأن الأعداد الذرية للأرغون والكوبالت والتلوريوم أصغر من الأعداد الذرية للبوتاسيوم والنikel واليود على الترتيب مع أن الوزن الذري للعنصر الأول من كل زوج من الأزواج الثلاثة السابقة أكبر من الوزن الذري للعنصر الثاني.

يبين الجدول (4-3) جدول مندليف الحديث الذي يضم كل العناصر المعروفة الآن مرتبة حسب ازدياد أعدادها الذرية وقد أضيفت فيه إلى المجموعات الشاقولية الثمانية التي وضعها مندليف مجموعة جديدة تضم الغازات الخاملة أو النادرة حيث لم تكن معروفة في عهده ويرمز لها بـ (0)، يتّألف هذا الجدول من سبعة أدوار أفقية. يبدأ كل دور بمعدن قوي (عدا الدور الأول الذي يبدأ بالهيدروجين) وينتهي بغاز خامل.

الجدول (4-3)، جدول متماثل في الحديث:

المجموعة الدور	I B A	II B A	III B A	IV B A	V B A	VI B A	VII B A	VIII B	O
1	${}_1\text{H}$								${}_2\text{He}$
2	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$		${}_10\text{Ne}$
3	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$		${}_{18}\text{Ar}$
4	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{21}\text{Sc}$	${}_{22}\text{Ti}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{26}\text{Fe} {}_{27}\text{Co} {}_{28}\text{Ni}$	
	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$		${}_{36}\text{Kr}$
5	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{39}\text{Y}$	${}_{40}\text{Zr}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{42}\text{Mo}$	${}_{43}\text{Tc}$	${}_{44}\text{Ru} {}_{45}\text{Rh} {}_{46}\text{Pb}$	
	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$		${}_{49}\text{In}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{53}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$
6	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{57-71}^*\text{La}$	${}_{72}\text{Ht}$	${}_{73}\text{Ta}$	${}_{74}\text{W}$	${}_{75}\text{Re}$	${}_{76}\text{Os} {}_{77}\text{Ir} {}_{78}\text{Pt}$	
	${}_{79}\text{Au}$	${}_{80}\text{Hg}$		${}_{81}\text{Ti}$	${}_{82}\text{Pb}$	${}_{83}\text{Bi}$	${}_{84}\text{Po}$	${}_{85}\text{At}$	${}_{86}\text{Rn}$
7	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$	Ac^*						
				${}_{89-103}$					

الأتربيّة النادرة

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

يحيى الدور الأول على عنصرين وهو قصير جداً بينما يحيى كل من الدورين الثاني والثالث على ثمانية عناصر وهما دوران صغيران أيضاً. أما الأدوار التالية فهي أطول وتعرف بالأدوار الطويلة فيحيى كل من الدورين الرابع والخامس ثمانية عشر عنصراً بينما يحيى الدور السادس اثنين وثلاثين عنصراً حيث يشمل بالإضافة للعدد الموجود في الدور الرابع والخامس زمرة الالثانيوم المؤلفة من أربعة عشر عنصراً والتي يفرد لها مكان خاص خارج الجدول الدوري وأخيراً لا يحيى الدور السابع سوى سبعة عشرة عنصراً وهو غير كامل وقد يكتمل هذا الدور في المستقبل باكتشاف عناصر جديدة وعندئذ سيحيى اثنين وثلاثين عنصراً كسابقه متمنياً بغاز خامل وعلى نمط الدور السادس تشغله العناصر الأربع عشرة المعروفة بزمرة الأكتينيوم مكاناً خاصاً بها خارج الجدول.

عند ترتيب العناصر حسب تصنيف مندلييف (جدول 4-3) يلاحظ أن العناصر العشرين الأولى (حتى الكالسيوم) تأخذ مواقعها الملائمة من الجدول. أما السكانديوم وهو العنصر الذي يلي الكالسيوم فيأخذ مكانه حسب ترتيب مندلييف في العمود الثالث الذي يحيى الألمنيوم مع أن السكانديوم لا يشبه الأخير في خواصه الكيميائية ويتقق معه فقط في التكافؤ (تابع النظر إلى الجدول 4-3). وكذلك العناصر التالية وهي: التيتانيوم والفاناديوم والكروم والمنغنيز والنحاس والتوكاء على الترتيب. أما الغاليوم وهو العنصر الذي يلي التوكاء فيشبه الألمنيوم من حيث التكافؤ وخواصه الكيميائية ويقع معه في العمود نفسه وكذلك الجرمانيوم والزرنيخ والسيلينيوم والبروم فتشبه في تكافؤاتها وخواصها الكيميائية السيليسيوم والفوسفور والكبريت والكلور على الترتيب.

وهكذا نجد أن عموداً ما قد يحيى عناصر مختلفة في خواصها الكيميائية ولا تنقق إلا في تكافؤاتها الكيميائية. ففي العمود الأول مثلاً نجد العناصر التالية: ليثيوم، صوديوم، بوتاسيوم، نحاس، روبيديوم، فضة، سيزيوم، ذهب، فرانسيوم. واضح أن الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم والفرانسيوم تؤلف عناصر المعادن القلوية الفعالة والمتشاربة كيميائياً وهي تختلف كلياً عن النحاس والفضة والذهب القليلة الفعالية. لإظهار العناصر المتشاربة والواقعة في عمود واحد تقسم كل مجموعة في جدول مندلييف (عدا المجموعتين 0 و VIII) إلى قسمين أحدهما A والثاني B.

يتضح من الجدول (4-3) أن كلاً من الأدوار الطويلة (الرابع والخامس والسادس والسابع) ينقسم إلى سلسلتين أزيحت إحداهما عن الأخرى بحيث ينشأ في كل عمود مجموعتان شاقوليتان هما اللتان دعيتا بالمجموعتين A و B.

أفرد في جدول منديليف مجموعة خاصة لبعض العناصر التي لا يوجد لها مكان في المجموعات الأخرى تسمى المجموعة الثامنة (VIII) وتحوي ثلاثة ثلاثيات تتالف من: الحديد والكوبالت والنikel، الروثينيوم والروديوم البلاديوم، والأوسميوم والإيرديوم والبلاتين.

■ عيوب جدول منديليف الحديث:

على الرغم من فائدة جدول منديليف الحديث في تفسير العديد من الحقائق الكيميائية بطريقة ملائمة وبسيطة فإن عيوباً متصلة فيه وملازمه له، وفيما يلي أهمها:

1- وجود سلسلتين أفقيتين من العناصر في الأدوار الطويلة (الرابع وما بعده) مما يتطلب وجود مجموعتين من العناصر في العمود الواحد ويحد من طول الدور ولذا يعرف جدول منديليف أيضاً بالجدول القصير.

2- يشير جدول منديليف إلى علاقات قد لا يكون لها وجود بين العناصر وباستثناء التكافؤات العامة غالباً ما يكون التشابه بين عناصر المجموعتين A و B في العمود الواحد قليلاً جداً فالتشابه معهوم تقريباً بكل تأكيد بين المعادن الفلوية المؤلفة للمجموعة A والنحاس والفضة والذهب المؤلفة للمجموعة B من العمود I ولا علاقة بينهما إلا في التكافؤات العامة. وإذا كانت التكافؤات هي الأهم في تصنيف العناصر يفضل وضع النحاس الثنائي التكافؤ (وهو الأكثر شيوعاً من التكافؤ الأحادي) مع عناصر العمود II حيث يكون تصنيفه معها أقل سوءاً من وضعه في العمود I.

3- يؤكد جدول منديليف على تكافؤ واحد لكل عنصر، ولسوء الحظ فإن التكافؤ الذي يشير إليه الجدول لا يكون في الغالب أكثر تكافؤات العنصر أهمية. فالجدول يبرز التكافؤ الأحادي للنحاس مثلاً ولا يشير إلى تكافؤه الثنائي الأكثر شيوعاً.

4- وضع الثلاثيات مثل Fe, Co, Ni في المجموعة الثامنة مع أن هذه العناصر لا تبني التكافؤ (8) أبداً.

5- ليس هناك فاصل بين المعادن واللامعادن في هذا الجدول.

6- على الرغم من أهمية التركيب الإلكتروني في تقرير خواص العنصر الفيزيائية والكيميائية فليس هناك علاقة واضحة بين موقع العنصر في هذا الجدول وبين تركيبه الإلكتروني.

7- ليس للهيدروجين مكان مناسب في الجدول. والهيدروجين في واقع الأمر فريد في صفاته فهو يشبه المعادن القلوية لوجود إلكترونه الوحيدة في المدار S 1 وجود إلكترون في الطبقة الخارجية لزرة أي معدن قلوي في المدار S. وهو يشبه الهالوجينات لأن كليهما يحتاج إلى إلكترون واحد للحصول على تركيب غاز خامل. وفي مركباته مع الامعادن مثل H_2O , HCl يكون الهيدروجين في حالة الأكسدة (+1) ويشبه في ذلك المعادن القلوية. وفي مركباته مع المعادن (مثل هيدрид الليثيوم LiH أو هيدрид الكالسيوم CaH_2) يكون الهيدروجين في حالة الأكسدة (-1) ويشبه في ذلك الهالوجينات. لهذه الأسباب يوضع الهيدروجين أحياناً وحده خارج الجدول أو يوضع في الجدول نفسه مع المعادن القلوية أو مع الهالوجينات، ولكن غالباً ما يصنف مع المعادن القلوية لاتفاقه معها في التركيب الإلكتروني.

8- ليس لعناصر الأتربة النادرة (سلسلة الlanthanides وسلسلة الأكتينides) مكان مناسب في جدول منديليف لذا وضعت خارج الجدول.

سندرس في الفقرة التالية الجدول الدوري الطويل حيث لا وجود للعيوب الستة الأولى فيه، أما مشكلة تصنيف الهيدروجين وسلسلتي الlanthanides والأكتينides فلا تزال قائمة فيه وفي أكثر الجداول الحديثة.

3-3-3- الجدول الدوري الطويل:

تجنبأً للتعقيد الناشئ عن وجود مجموعتين في العمود الواحد في جدول منديليف وتلافيأً لأكثر عيوبه وضع الجدول الدوري الطويل الذي يستعمل حالياً والموضح في الجدول (5-3).

في هذا الجدول توضع عناصر المجموعات A وعناصر المجموعات B في أعمدة مستقلة الأمر الذي يؤدي إلى تطويل الجدول ونشوء 18 مجموعة في الأدوار الطويلة (الرابع وما بعده) تتمثل كما سنرى تتابع امتلاء المدارات s, p, d, f بـ 2, 6, 10, 18 إلكترونات على الترتيب.

الجدول (5-3)، التوزيع الإلكتروني للحالة الأساسية لذرات العناصر في الجدول الدوري:

1A																8A		
1	1 H 1S ¹	2A																2 He 1S ²
2	3 Li 2S ¹	4 Be 2S ²															10 Ne 2S ² P ⁶	
3	11 Na 3S ¹	12 Mg 3S ²	3B	4B	5B	6B	7B		8B		1B	2B	5 B 2S ² P ¹	6 C 2S ² P ²	7 N 2S ² P ³	8 O 2S ² P ⁴	9 F 2S ² P ⁵	10 Ne 2S ² P ⁶
4	35 K 4S ¹	36 Ca 4S ²	21 Sc 4S ² 3d ¹	22 Ti 4S ² 3d ²	23 V 4S ² 3d ³	24 Cr 4S ² 3d ⁴	25 Mn 4S ² 3d ⁵	26 Fe 4S ² 3d ⁶	27 Co 4S ² 3d ⁷	28 Ni 4S ² 3d ⁸	29 Cu 4S ² 3d ⁹	30 Zn 4S ² 3d ¹⁰	31 Ga 4S ² 4P ¹	32 Ge 4S ² 4P ²	33 As 4S ² 4P ³	34 Se 4S ² 4P ⁴	35 Br 4S ² 4P ⁵	36 Kr 4S ² 4P ⁶
5	37 Rb 5S ¹	38 Sr 5S ²	39 Y 5S ² 4d ¹	40 Zr 5S ² 4d ²	41 Nb 5S ² 4d ³	42 Mo 5S ² 4d ⁴	43 Tc 5S ² 4d ⁵	44 Ru 5S ² 4d ⁶	45 Rh 5S ² 4d ⁷	46 Pd 5S ² 4d ⁸	47 Ag 5S ² 4d ⁹	48 Cd 5S ² 4d ¹⁰	49 In 5S ² 5P ¹	50 Sn 5S ² 5P ²	51 Sb 5S ² 5P ³	52 Te 5S ² 5P ⁴	53 I 5S ² 5P ⁵	54 Xe 5S ² 5P ⁶
6	55 Cs 6S ¹	56 Ba 6S ²	57 La 6S ² 5d ¹	72 Hf 6S ² 5d ²	73 Ta 6S ² 5d ³	74 W 6S ² 5d ⁴	75 Re 6S ² 5d ⁵	76 Os 6S ² 5d ⁶	77 Ir 6S ² 5d ⁷	78 Pt 6S ² 5d ⁸	79 Au 6S ² 5d ⁹	80 Hg 6S ² 5d ¹⁰	81 Tl 6S ² 6P ¹	82 Pb 6S ² 6P ²	83 Bi 6S ² 6P ³	84 Po 6S ² 6P ⁴	85 At 6S ² 6P ⁵	86 Rn 6S ² 6P ⁶
7	87 Fr 7S ¹	88 Ra 7S ²	89 Ac 7S ² 6d ¹	104 Unq 7S ² 6d ²	105 Unp 7S ² 6d ³	106 Unh 7S ² 6d ⁴	107 Uns 7S ² 6d ⁵	108 Uno 7S ² 6d ⁶	109 Une 7S ² 6d ⁷									

58 Ce 6S ² 4f ¹ 5d ¹	59 Pr 6S ² 4f ³	60 Nd 6S ² 4f ⁴	61 Pm 6S ² 4f ⁵	62 Sm 6S ² 4f ⁶	63 Eu 6S ² 4f ⁷	64 Gd 6S ² 4f ⁷ 5d ¹	65 Tb 6S ² 4f ⁹	66 Dy 6S ² 4f ¹⁰	67 Ho 6S ² 4f ¹¹	68 Er 6S ² 4f ¹²	69 Tm 6S ² 4f ¹³	70 Yb 6S ² 4f ¹⁴	71 Lu 6S ² 4f ¹⁴ 5d ¹
90 Th 7S ² 6d ²	91 Pa 7S ² 5f ⁶ 6d ¹	92 U 7S ² 5f ⁶ 6d ¹	93 Np 7S ² 5f ⁶	94 Pu 7S ² 5f ⁷	95 Am 7S ² 5f ⁷	96 Cm 7S ² 5f ⁷ 6d ¹	97 Bk 7S ² 5f ⁹	98 Cf 7S ² 5f ¹⁰	99 Es 7S ² 5f ¹¹	100 Fm 7S ² 5f ¹²	101 Md 7S ² 5f ¹³	102 No 7S ² 5f ¹⁴	103 Lr 7S ² 5f ¹⁴ 6d ¹

يتتألف هذا الجدول أيضاً من سبعة أدوار أفقية يحوي الأول عنصرين ويحوي كل من الدورين الثاني والثالث ثمانية عناصر. أما الدوران الرابع والخامس فيحوي كل منهما 18 عنصراً والدور السادس يحوي 32 عنصراً. يتسع الدور السابع أيضاً لـ 32 عنصراً ولكنه غير كامل ويحوي حتى اليوم 23 عنصراً. وبذلك يكون عدد العناصر المعروفة الآن 109 عناصر وفي حالة امتلاء الدور السابع سيبلغ عدد العناصر 118.

في الجدول الدوري الطويل لا تظهر أكثر العيوب التي أشرنا إليها في جدول مندليف الحديث. فالعناصر الواقعة في المجموعة الواحدة في الجدول الطويل متشابهة فعلاً ويعود ذلك طبعاً إلى وضع المجموعات A والمجموعات B في أعمدة مستقلة بحيث لا تجتمع عناصر متقاضة في خواصها وفعاليتها مثل النحاس والفضة والذهب الواقعة في المجموعة IB مع المعادن القلوية الواقعة في المجموعة IA، يضاف إلى ذلك أن ترتيب العناصر في الجدول الدوري الطويل يتفق بشكل جيد كما سنرى مع تراكيبها الإلكترونية وحرصاً على ألا يكون الجدول طويلاً جداً فقد وضعت أيضاً كل من سلسلة اللانثانيديات التي تلي اللانثانيوم La في الدور السادس وسلسلة الأكتينيديات التي تلي الأكتينيوم Ac في الدور السابع خارج الجدول.

تعرف المجموعات التي تحوي عناصر الدور الثاني بالمجموعات الرئيسية وهي:

IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, 0

وتعرف عناصر هذه المجموعات (باستثناء الغازات الخاملة) بالعناصر النموذجية أو Representative Elements الأساسية.

تعرف العناصر الواقعة في وسط الجدول كما أشرنا بالعناصر الانتقالية وهي تتتألف من ثلاث سلاسل تتتألف كل منها من عشرة عناصر وجميعها معادن. وأخيراً تعرف عناصر اللانثانيديات والأكتينيديات بالعناصر الانتقالية الداخلية وذلك لأنها عناصر انتقالية ضمن سلاسل العناصر الانتقالية وجميعها معادن أيضاً ، من بين العناصر 109 المعروفة الآن يوجد حوالي 85 معدناً منها 65 معدناً انتقالياً.

3-4-3- التراكيب الإلكترونية للعناصر في الجدول الدوري:

سنرى في هذه الفقرة أن ترتيب العناصر في الجدول الدوري يتفق تماماً مع نتائج النظرية الذرية في توزيع الإلكترونات على سويات الطاقة المختلفة مما يدل على أن الصفة الدورية في الجدول ناتجة عن الصفة الدورية في التوزيع الإلكتروني وبالتالي فالدورية في

الخواص الفيزيائية والكيميائية يمكن أن تفهم على ضوء عدد الإلكترونات كل ذرة وسويات الطاقة للمدارات التي تحتلها هذه الإلكترونات.

وقد مر معنا سابقاً أن العناصر في الجدول الدوري مرتبة في سبعة أدوار أفقية وتقع في ثماني عشرة مجموعة عمودية. وكما بينا سابقاً: "يبدأ كل دور بمعدن قلوي (عدا الدور الأول الذي يبدأ بالهيدروجين) وينتهي بغاز نادر."

يحيى الدور الأول على عنصرين (2) ويحيى كل من الدورين الثاني والثالث (8) عناصر بينما يحيى كل من الدورين الرابع والخامس (18) عنصراً ويحيى الدور السادس (32) عنصراً وأما السابع فغير كامل حتى الآن. إن الأعداد 2, 8, 18, 32 ليست غريبة علينا وهي تمثل ساعات الطبقات الرئيسية في ذرة ما. يمكن بالاعتماد على مبدأ الاستبعاد لباولي ومبدأ البناء وقاعدة هوند كتابة التركيب الإلكتروني لذرة أي عنصر من عناصر الجدول الدوري.

يحيى الدور الأول كما نعلم عنصرين فقط هما الهيدروجين والهليوم. فالهيدروجين وهو أبسط العناصر يحيى الإلكترون واحداً في المدار $1s$ يشبع هذا المدار في عنصر الهليوم الغاز الخامل حيث يمتلك بـإلكترونين ويمثل ذلك كما يلي:



يبدأ الدور الثاني من الجدول بعنصر الليثيوم الذي تحوي ذرته ثلاثة إلكترونات يحتل اثنان منها الطبقة الرئيسية الأولى K أي المدار $1s$ والإلكترون الثالث يشغل المدار $2s$ من الطبقة الرئيسية الثانية L وهكذا يكتب التركيب الإلكتروني لليثيوم كما يلي: $.{}^3\text{Li}: 1s^2 2s^1$.

يمتلك المدار $2s$ في عنصر البيريليوم ${}^4\text{Be}$ الذي تحوي ذرته على أربعة إلكترونات ويكتب تركيبه الإلكتروني كما يلي: ${}^4\text{Be}: 1s^2 2s^2$ بعد امتلاء المدار $2s$ من الطبقة L تبدأ المدارات $2p$ بالامتناع اعتباراً من البور الذي عدده الذري خمسة ويكتب تركيبه الإلكتروني كما يلي: ${}^5\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^1$ وهذا يمتلك المدارات $2p$ بـإلكترونين وثلاثة وأربعة وخمسة وستة في العناصر التالية: الكربون، الآزوت، الأكسجين، الفلور والنيون على الترتالي حيث ينتهي الدور الثاني أيضاً بغاز خامل وهو النيون: $.{}^{10}\text{Ne}: 1s^2 2s^2 2p^6$.

يمتلىء الدور الثالث (الذى يبدأ بالصوديوم وينتهي بالأرغون الغاز الخامل) بطريقة مماثلة للدور الثاني حيث تحتل الإلكترونات السطحية المدارات $3s$ و $3p$ على الترتيب كما يظهر من الجدول (3-5) الذى يبين التراكيب الإلكترونية لعناصر الأدوار المختلفة من الجدول الدوري.

يلاحظ من الجدول (3-5) أن الطبقة الرئيسية الثالثة M في الدور الثالث لا تمتلىء بانتهاء هذا الدور مع أنها تتسع نظرياً (18) عنصراً. والسبب يعود كما يلاحظ إلى أن المدارات $3d$ ذات سوية طاقة أعلى بقليل من المدار $4s$ الذي يبدأ به الدور الرابع.

وفي الدور الرابع بعد امتلاء المدار $4s$ بإلكترونين (العنصران K_{19} ، Ca_{20}) تبدأ المدارات $3d$ التابعة للطبقة تحت السطحية بالامتناء. تتسع هذه المدارات لعشرة إلكترونات تقابل عشرة عناصر انتقالية تبدأ بالسكانيوم Sc_{21} وتنتهي بالتوتيراء Zn_{30} . بعد امتلاء المدارات $3d$ تبدأ المدارات $4p$ التي تتسع لستة إلكترونات بالامتناء وينتهي الدور الرابع بالغاز الخامل كريبيتون Kr_{36} كما يظهر من الجدول (3-5).

يحصل أحياناً انتقال إلكترون من المدار السطحي إلى المدار تحت السطحي عندما يؤدي ذلك إلى ذرة أكثر استقراراً. ولقد وجد أن المدارات d تغدو أكثر استقراراً عندما تكون نصف مملوئة بخمسة إلكترونات أو تكون مملوئة بعشرة إلكترونات كما في ذرتي الكروم Cr_{24} Cu_{29} والنحاس $[Ar]:4s^1\ 3d^{10}$ على الترتيب.

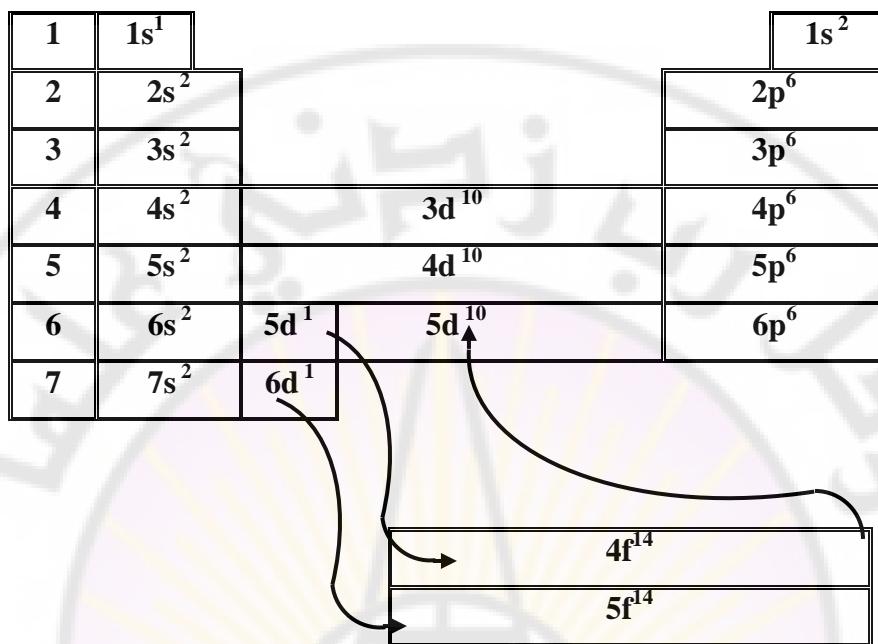
توزع الإلكترونات في الدور الخامس (جدول 3-5) بطريقة مشابهة للدور الرابع حيث يمتلىء أولاً المدار $5s$ بإلكترونين (العنصران Rb_{37} والسترونسبيوم Sr_{38}) ثم المدارات $4d$ بعشرة إلكترونات تقابل العناصر الانتقالية العشرة التي تبدأ بالإثيريوم Y_{39} وتنتهي بالكادميوم Cd_{48} ثم المدارات $5p$ بستة إلكترونات حيث ينتهي الدور الخامس بعنصر خامل وهو الكزيبنون Xe_{54} .

أما في الدور السادس (جدول 3-5) فيمتلىء المدار $6s$ أولاً بإلكترونين (السيزيوم Cs_{55} والباريوم Ba_{56}) وفي العنصر الذي يلي الباريوم وهو اللانثانيوم La_{57} يدخل الإلكترون الأخير المدار قبل السطحي $5d$. أما الإلكترونات الأخيرة للعناصر التي تلي اللانثانيوم فتدخل المدارات $4f$ التي تتسع لأربعة عشر إلكتروناً تقابل أربعة عشر عنصراً تبدأ بالسيريوم Ce_{58} وتنتهي باللوتسبيوم Lu_{71} وتسمى هذه الزمرة من العناصر التي تمتلىء فيها المدارات $4f$ بسلسلة اللانثانيديات ويفرد لها مكان خاص خارج الجدول رغبة في فصل العناصر التي تمتلىء

فيها المدارات 4f عن العناصر التي تمثل فيها المدارات d كما يتضح من الجدول (3-5). وبعد انتهاء عناصر زمرة اللانثانيديات نعود ثانية لإتمام إملاء المدارات 5d مبتدئين بعنصر الهافينيوم Hf₇₂ حتى تكتمل في الزئبق Hg₈₀ ثم تمثل المدارات 6p بستة إلكترونات وينتهي الدور السادس بالرادردن Rn₈₆ الغاز الخامل. لقد دلت الدراسات الطيفية أن سوية طاقة المدارات 4f أخفض من سوية طاقة المدارات 5d بمقدار قليل جداً وهذا ما جعل الإلكترونات الخارجية لعناصر زمرة اللانثانيديات تحتل المدارات 4f أو لاً قبل المدارات 5d وشد عن ذلك عنصر اللانثانيوم حيث احتل الإلكترون الأخير فيه أحد مدارات 5d بدلاً من 4f لأن في ذلك استقراراً.

في الدور السابع (جدول 5-3) يتكرر النموذج السابق نفسه حيث يتمثل المدار 7s أولًا بإلكترونين (الفرانسيوم Fr₈₇ والراديوم Ra₈₈) ويدخل الإلكترون التالى في أحد المدارات 6d (عنصر الأكتينيوم Ac₈₉) ثم تمثل المدارات 5f بأربعة عشر إلكتروناً تقابل أربعة عشر عنصراً تبدأ بالثوريوم Th₉₀ وتنتهي باللورنسيوم Lr₁₀₃ وتسمى بزمرة الأكتينيديات التي تحتل أيضاً مكاناً خاصاً بها خارج الجدول.

يتضح من الدراسة السابقة أنه يمكن تقسيم الجدول الدوري إلى مناطق تبعاً لامتداد مدارات الطبقة الإلكترونية الرئيسية الخارجية n ومدارات الطبقات الفرعية (n-1)d و (n-2)f وقد وجد أن المدارات f,d,p,s تحتل مناطق محددة في الجدول الدوري يتمثلها الشكل (2-3) تحتوي المنطقة الممثلة بالحرف s عنصرين في كل دور بينما تحتوي منطقة p ستة عناصر ومنطقة d عشرة عناصر ومنطقة f أربعة عشر عنصراً. هذا يقودنا إلى الاعتقاد بل والقبول بوجود علاقة بين الجدول الدوري والمدارات f,d,p,s وذلك لأن هذه المدارات تتسع إلى 2, 6, 10, 14, 14 إلكتروناً على الترتيب. يوضح الشكل (2-3) هذه العلاقة حيث تظهر موقع كل نوع من أنواع المدارات مع ساعتها.



الشكل(3-2): مناطق الجدول الدوري تبعاً لامتناع الطبقات الإلكترونية الثانوية

وأخيراً لابد من الإشارة إلى ما يلي: بما أن التركيب الإلكتروني لذرات العناصر القليلة (ذات الإلكترونات العديدة) يكون طويلاً فقد وجد أنه من المناسب الاقتصر على كتابة الإلكترونات الطبقة الخارجية وإلكترونات الطبقة قبل الأخيرة إذا لم تكن مملوءة. ويعود ذلك إلى أن تكافؤ العنصر وخواصه الكيميائية وقاسماً كبيراً من خواصه الفيزيائية يتعلق مباشرة بإلكترونات الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة أو ما يسمى **بإلكترونات التكافؤ**.

كما جرت العادة في بعض المراجع في الكيمياء عند كتابة الصيغة الكاملة للتركيب الإلكتروني كتابة رمز آخر غاز خامل يسبق العنصر المدروس إلى جانب الإلكترونات التكافؤية وهكذا يمكن أن نكتب الصيغة الكاملة للتركيب الإلكتروني لذرات العناصر القلوية بأحد الشكلين التاليين:

${}_{3}Li$	$[He]2s^1$	Li	—	$2s^1$
${}_{11}Na$	$[Ne]3s^1$	Na	—	$3s^1$
${}_{19}K$	$[Ar]4s^1$	K	—	$4s^1$
${}_{37}Rb$	$[Kr]5s^1$	Rb	—	$5s^1$
${}_{55}Cs$	$[Xe]6s^1$	Cs	—	$6s^1$
${}_{87}Fr$	$[Rn]7s^1$	Fr	—	$7s^1$

حيث يمثل رمز الغاز الخامل بين قوسين الإلكترونات في الطبقات الداخلية. وبنفس الطريقة نكتب التراكيب الإلكترونية للهالوجينات كما يلي:

${}_{9}F$	$[He] \quad 2s^2 \quad 2p^5$
${}_{17}Cl$	$[Ne] \quad 3s^2 \quad 3p^5$
${}_{35}Br$	$[Ar] \quad 4s^2 \quad 3d^{10} \quad 4p^5$
${}_{53}I$	$[Kr] \quad 5s^2 \quad 4d^{10} \quad 5p^5$
${}_{85}At$	$[Xe] \quad 6s^2 \quad 4f^{14} \quad 5d^{10} \quad 6p^5$

بالرجوع إلى تقسيم العناصر في الجدول الدوري الطويل والمقارنة مع الشكل (2-3) يلاحظ أن عناصر المجموعات الرئيسية هي العناصر التي تحتل إلكتروناتها التكافؤية المدارات s أو p وهكذا فإن أية ذرة ذات تركيب إلكتروني خارجي من الشكل ns^1 إلى np^6 تعود إلى هذه المجموعات. هذه المجموعات كما ذكرنا سابقاً هي مجموعة المعادن القلوية والقلوية الترابية ومجموعة البور والمجموعات التي تليها حتى مجموعة الغازات الخاملة وعناصر هذه المجموعات - باستثناء الغازات الخاملة - تعرف بالعناصر النموذجية كما بینا سابقاً وفيها لا تكون المدارات s أو p التابعة للطبقة الخارجية مملوئة أما العناصر الانتقالية فهي العناصر التي تدخل فيها الإلكترونات الأخيرة المدارات d التابعة للطبقة الإلكترونية الرئيسية قبل الأخيرة أي المدارات $d(n-1)$.

وأخيراً فإن عناصر الlanthanides أو actinides هي العناصر التي تدخل فيها الإلكترونات الأخيرة المدارات $f(n-2)$ حيث ترمز n إلى رقم الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة أو الخارجية.

3-5- تحديد موضع العنصر في الجدول الدوري (الدور، المجموعة أو الفصيلة):

بعد أن تم ترتيب العناصر في الجدول الدوري الحديث تبعاً لزدياد أعدادها الذرية في أدوار أفقية ومجموعات شاقولية يمكن تحديد موضع أي عنصر عدده الذري معلوم وفق الخطوات التالية:

1- كتابة التوزيع الإلكتروني للعنصر الذي نريد تحديد موضعه في الجدول الدوري.

2- رقم الطبقة الإلكترونية الأخيرة هو رقم الدور التابع له العنصر.

3- عند تحديد رقم الفصيلة أو المجموعة يجب أن يفرق بين نوعين من العناصر:

أ - عناصر المجموعات الرئيسية (المجموعات A):

والتي رأينا سابقاً أنها العناصر التي ينتهي توزيعها الإلكتروني بطبقة إلكترونية رئيسية الأخيرة من النوع (ns أو np) في هذه الحالة رقم المجموعة يساوي مجموع عدد الإلكترونات التي توجد في الطبقات الفرعية الأخيرة np/ns .
مثال ذلك: عنصر عدده الذري 19:

$${}_{19}X = 1S^2 \ 2S^2 \ 2P^6 \ 3S^2 \ 3P^6 \ 4S^1$$

الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة هي الطبقة الرابعة، إذن يوجد هذا العنصر في الدور الرابع. الطبقة الإلكترونية الأخيرة تحوي إلكتروناً واحداً في الطبقة الفرعية (4S) إذن هذا العنصر من العناصر النموذجية وينتمي إلى المجموعة الأولى 1A.

ب - العناصر الانتقالية (المجموعات B):

رأينا سابقاً أن التوزيع الإلكتروني لهذه العناصر ينتهي بطبقة فرعية (d) قبل الأخيرة $(n-1)d$ تأتي بعد طبقة إلكترونية رئيسية الأخيرة من النوع (ns) أي أن التوزيع ينتهي بالشكل $ns(n-1)d$ ، في هذه الحالة نأخذ مجموع عدد الإلكترونات الموجودة في الطبقتين $(n-1)d$ و (ns) فيكون أقل مجموع هو $ns^2(n-1)d^1$ يعني أن المجموع $3/$ وأكبر مجموع لهذه الإلكترونات هو $ns^2(n-1)d^{10}$ يساوي $12/$.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	المجموع
3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B		رقم المجموعة

مثال: العنصر X عدده الذري 40 :



العنصر يقع في الدور الخامس الطبقة الإلكترونية الأخيرة 5S وفي المجموعة

الرابعة IV B مجموع إلكترونات (d) (ns + (n-1)d) يساوي 4.

وبالعكس يمكن من معرفة موضع العنصر في الجدول الدوري معرفة التوزيع الإلكتروني لهذا العنصر الذي يمكننا من معرفة العدد الذري وعدد إلكترونات التكافؤ، وعدد إلكترونات المفردة التي توجد في ذرة هذا العنصر.

3-6- الخواص الدورية للعناصر:

يتغير عدد كبير من الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر بشكل دوري مع ازدياد العدد الذري. ويعود ذلك إلى التغير الدوري في التوزيع الإلكتروني لذرات هذه العناصر.

1 - الصفة المعدنية:

يتم تصنيف العناصر كيميائياً إلى معادن ولامعادن وأشباه المعادن تبعاً لخواصها الكهربائية فالمعادن نوافل جيدة للكهرباء، اللامعادن عوازل جيدة للكهرباء فتكون ناقليتها الكهربائية إما صغيرة للغاية أو غير قابلة لقياس، تكون الناقلة الكهربائية لأشباه المعادن صغيرة ولكنها ملحوظة ويمكن قياسها بسهولة.

وفقاً لهذا التصنيف توجد المعادن في القسم الأيسر من الجدول الدوري وتشكل حوالي 80 % من العناصر المعروفة في الوقت الحاضر. يتم فصل المعادن عن اللامعادن بمجموعة من العناصر تقع على خط متدرج تدعى أشباه المعادن وتشمل هذه المجموعة "البور والسيلسيوم والجرمانيوم والزرنيخ والأنتيمون والتتلوريوم والبولونيوم والأستاثيوم" توجد اللامعادن على يمين مجموعة أشباه المعادن.

تستخدم معظم أشباه المعادن وبشكل خاص السيلسيوم والجرمانيوم في الصناعات الإلكترونية مثل الآلات الحاسبة والحواسيب، والخلايا الشمسية.

تتغير الصفة المعدنية تبعاً لمكان العنصر في الجدول الدوري فتنقص الصفة المعدنية من اليسار إلى اليمين من أجل عناصر الدور الواحد.
مثال ذلك: الدور الثالث

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
معدن	شبه معدن	لامعدن	غاز خامل				

تردد الصفة المعدنية من الأعلى إلى الأسفل من أجل عناصر المجموعة مثل ذلك عناصر المجموعة الرابعة، فالكربون C لامعدن ثم السيليسيوم والجرمانيوم أشباه معدن القصدير Sn والرصاص Pb معدن.

2 - نصف قطر الذري :

من الصعب تعين نصف قطر الذري أو الشاري لذرة غير مرتبطة بغيرها وذلك لعدم وجود حدود واضحة لعامتها الإلكترونية لأن توزع الكثافة الإلكترونية يتأثر بالذرات المجاورة. أما المسافات الفاصلة بين أنوية الذرات المرتبطة كيميائياً فيمكن تعينها بدقة باستخدام طائق مختلفة أهمها انعراج الأشعة السينية والطيف الجزيئي.

يعرف نصف قطر الذري الفعال المشترك لذرة ما بأنه نصف المسافة بين نواتي ذرتين لعنصر ترتبطان مع بعضهما برابطة أحدية مشتركة صرفة (غير قطبية).

مثال ذلك:

إذا كان طول الرابطة Cl – Cl مساوياً 1.98 \AA فإن نصف قطر الذري للكلور يساوي $0.99 = 2/1.98 \text{ \AA}$.

في البلورات المعدنية تختلف طبيعة الرابطة عن الرابطة المشتركة ولذا يعرف نصف قطر الذري عندئذ بنصف قطر الذري المعدني الذي يساوي نصف المسافة بين نواتي ذري معدن متجاورتين في البلورة. مثل ذلك: إذا كانت المسافة بين نواتي ذرتين متجاورتين من النحاس تساوي 2.56 \AA فإن نصف قطر الذري للنحاس يساوي $1.28 = 2/2.56 \text{ \AA}$.

الجدول (6-3) أنصاف الأقطار الذرية (مقدمة باليبيكومتر) لذرات العناصر في الجدول الدوري

زيادة نصف القطر الذري

زيادة نصف القطر الذري *																							
1A																							
1 H 32	2A Be 112																						
3 Li 155	4 Be 112																						
11 Na 190	12 Mg 160	3B Sc 162	4B Ti 147	5B V 134	6B Cr 130	7B Mn 135	—	8B Fe 126	—	18 Co 125	—	2B Ni 124	28 Cu 128	29 Zn 138	30 Ga 141	31 Ge 137	32 As 139	33 Se 140	8 Br 114	9 F 112	10 Ne 93		
35 K 114	36 Ca 112	21 Sc 162	22 Ti 147	23 V 134	24 Cr 130	25 Mn 135	26 Fe 126	27 Co 125	28 Ni 124	29 Cu 128	30 Zn 138	31 Ga 141	32 Ge 137	33 As 139	34 Se 140	35 Br 114	36 F 112	13 Al 143	14 Si 132	15 P 128	16 S 127	17 Cl 99	18 Ar 98
37 Rb 248	38 Sr 215	39 Y 178	40 Zr 160	41 Nb 146	42 Mo 139	43 Tc 136	44 Ru 134	45 Rh 134	46 Pd 137	47 Ag 144	48 Cd 154	49 In 166	50 Sn 162	51 Sb 159	52 Te 160	53 I 133	54 Xe 131	?	?	?	?	?	?
55 Cs 267	56 Ba 222	57 La 187	72 Hf 167	73 Ta 149	74 W 141	75 Re 137	76 Os 135	77 Ir 136	78 Pt 139	79 Au 146	80 Hg 157	81 Tl 171	82 Pb 175	83 Bi 170	84 Po 176	85 At ?	86 Rn ?	?	?	?	?	?	?
87 Fr ?	88 Ra ?	89 Ac ?	104 Unq ?	105 Unp ?	106 Unh ?	107 Uns ?	108 Uno ?	109 Une ?															

* زيادة نصف القطر الذري

يتضح من الجدول (6-3) أن نصف القطر الذري بشكل عام يتلاصص من يسار الجدول إلى يمينه من أجل عناصر الدور الواحد بسبب زيادة الشحنة الفعالة لنوى هذه العناصر ويزداد من أعلى إلى أسفل من أجل عناصر المجموعة الواحدة بسبب زيادة عدد الطبقات الإلكترونية الرئيسية.

3 – نصف القطر الشاري:

يزداد نصف القطر الشاري في مجموعة ما بازدياد العدد الذري بسبب إضافة طبقة إلكترونية جديدة عند الانتقال من عنصر لآخر من أعلى المجموعة إلى أسفلها، ويتبين ذلك من الجدول (7-3).

جدول (7-3). أنصاف الأقطار الشارية لبعض العناصر (نفستروم):

	Li^+ 0.68	Be^{++} 0.30			Al^{+3} 0.45
O ⁻ 1.45	F ⁻ 1.33	Na ⁺ 0.98	Mg ⁺⁺ 0.65		
S ⁻⁻ 1.90	Cl ⁻ 1.81	K ⁺ 1.33	Ca ⁺⁺ 0.94	Sc ⁺³ 0.81	Ga ⁺³ 0.60
Se ⁻⁻ 2.02	Br ⁻ 1.96	Rb ⁺ 1.48	Sr ⁺⁺ 1.10	Y ⁺³ 0.90	In ⁺³ 0.81
Te ⁻⁻ 2.22	I ⁻ 2.19	Cs ⁺ 1.67	Ba ⁺⁺ 1.29	La ⁺³ 1.06	Tl ⁺³ 0.91

أما بالنسبة للشوارد المتماثلة في التوزيع الإلكتروني (أي التي لها العدد نفسه من الإلكترونات) يتناقص نصف قطر الشاردي بازدياد العدد الذري مثل ذلك مجموعة الشوارد التالية:

	Li^+	Be^{+2}	B^{+3}	
A°	0.68	0.30	0.20	(2He 1S ²)
	N^{-3}	O^{-2}	F^-	Na^+ Mg^{+2} Al^{+3}
	1.71	1.45	1.33	0.98 0.65 0.45 (10Ne 2S ² 2P ⁶)

♦ يكون نصف قطر الشاردة الموجبة أصغر من نصف قطر الذرة المعتدلة.

مثال ذلك:

$$A^\circ \quad \text{K} \quad > \quad \text{K}^+ \\ A^\circ \quad 2.03 \quad > \quad 1.33$$

♦ يكون نصف قطر الشاردة السالبة أكبر من نصف قطر الذرة المعتدلة.

مثال ذلك:

$$A^\circ \quad \text{Cl} \quad < \quad \text{Cl}^- \\ A^\circ \quad 0.99 \quad < \quad 1.81$$

♦ تكون أنصاف قطر الشوارد الثنائية أكبر من أنصاف قطر الشوارد الثلاثية والرباعية نفس العنصر.

مثال ذلك:

$$A^\circ \quad \text{Fe}^{+3} \quad < \quad \text{Fe}^{+2} \\ A^\circ \quad 0.64 \quad < \quad 0.76$$

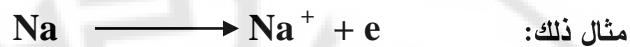
$$A^\circ \quad \text{Ti}^{+4} \quad < \quad \text{Ti}^{+2} \\ A^\circ \quad 0.68 \quad < \quad 0.90$$

4 - طاقة التشرد (أو كمون التشرد):

طاقة التشرد:

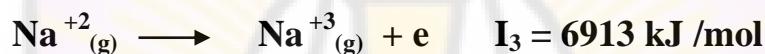
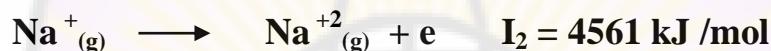
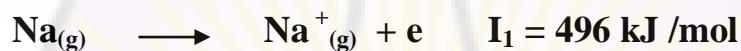
هي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون من الطبقة الخارجية لذرة معتدلة موجودة في الحالة الغازية وهي في حالتها الأساسية وتشكيل شاردة موجبة في الحالة الغازية.

ذرة معتملة في الحالة الغازية
والحالة الأساسية غير المحرضة.
شاردة موجبة + إلكترون



تعرف الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الأول I_1 بطاقة التشريد الأول
الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الثاني I_2 بطاقة التشريد الثاني
الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون الثالث I_3 بطاقة التشريد الثالث

مثال ذلك:



ودائماً تزداد طاقة التشريد وفق التسلسل التالي:

$$I_1 < I_2 < I_3$$

كما يمكن أن نقدم الطاقة اللازمة لتأين الذرة بقذفها بـإلكترونات سريعة يتم تسريعها بوساطة حقل كهربائي. تسمى أضعف شدة للحقل الكهربائي التي تصبح عندها سرعة الإلكترونات كافية لتشريد الذرات بكمون التشريد، وتقدر بـإلكترون فولط:

$$1.e.v = 23.06 \text{ K. Cal/mol} = 96.35 \text{ KJoul/mol}$$

الجدول (8-3) طاقات التشред الأول لذرات العناصر الموجودة في الجدول الدوري KJ / mol

* زيادة طاقة التشred

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A		
H 1312	Be 899	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 653	Mn 717	Fe 760	Co 759	Ni 737	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 760	As 947	Se 941	Br 1143	He 2373
Li 520	Mg 738	Y 660	Zr 664	Nb 685	Mo 703	Tc 711	Ru 720	Pd 804	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 870	I 1009	Kr 1350	
Na 496		La 541	Hf 676	Ta 760	W 770	Re 760	Os 820	Ir 870	Pt 869	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 814	Xe 1170	
K 419	Ca 590														At 916	Rn 1037	
Rb 403	Sr 549																
Cs 376	Ba 503																

* زيادة طاقة التشred

يتضح من الجدول (8-3) أن طاقة تأين ذرات العناصر المعدنية تكون منخفضة نسبياً بينما تكون طاقة تأين ذرات عناصر الالامعادن أعلى بشكل واضح، تأخذ طاقة تأين أشباه المعادن قيمهاً تقع بين مقدار طاقة تأين المعادن والالامعادن. تتناقص طاقة التأين من أجل عناصر المجموعة الواحدة من الأعلى إلى الأسفل بسبب تزايد المسافة بين إلكترونات الطبقة الخارجية والنواة وبالتالي تتناقص قوة التجاذب الكهربائي الأمر الذي يؤدي إلى سهولة نزع الإلكترونات من الطبقة الخارجية للذرة.

وكذلك فإن طاقة التشred تزداد من اليسار إلى اليمين من أجل عناصر الدور نفسه مع وجود بعض الحالات الشاذة.

تلاحظ حالة الشاذة الأولى عند الانتقال من المجموعة 2A إلى المجموعة 3A.

مثال ذلك:

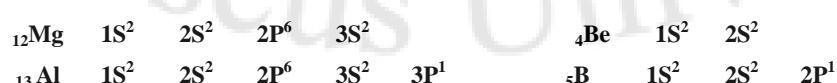


899 kJ /mol 801 kJ /mol I₁ طاقة التشred الأول

وكذلك الأمر عند الانتقال من:



738 kJ /mol 8 kJ /mol I₁ طاقة التشred الأول



في حالة البيريليوم والمعزريوم يخرج الإلكترون من الطبقة الفرعية $2S$ و $3S$ على التوالي وفي حالة البور والألمنيوم يخرج الإلكترون من الطبقة الفرعية $2P^1$ و $3P^1$ على التوالي. وبما أن سوية الطاقة للمدار P أعلى من سوية الطاقة للمدار S التابع للطبقة الإلكترونية نفسها الرئيسية فإن الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون من المدار P تكون أقل من الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون من المدار S التابع للطبقة الإلكترونية نفسها الرئيسية.

تظهر الحالة الشاذة الثانية بين عناصر المجموعة 5A والمجموعة 6A.

مثال ذلك:

عند الانتقال من الأزوت إلى الأوكسجين أو الانتقال من الفوسفور إلى الكبريت:



في حالة الأزوت والفوسفور تتوزع الإلكترونات P على ثلاثة مدارات وفقاً لقاعدة هوند أما في حالة الأوكسجين والكبريت فإن الإلكترون الرابع يجب أن يتزاوج مع أحد الإلكترونات الثلاثة الموجودة في المدارات P يؤدي وجود إلكترونين في المدار نفسها إلى تناقض كهربائي ساكن شديد بينهما الأمر الذي يجعل خروج الإلكترون من المدار الذي يوجد فيه زوج الإلكترونات أسهل من خروج الإلكترون من مدار يحتوي على إلكترون وحيد غير متزاوج. وهكذا فإن طاقات تشرد العناصر الثلاثة الأولى للمجموعة 6A أقل من مثيلاتها لعناصر المجموعة 5A الموجودة في الدور نفسه.

5 - الألفة الإلكترونية (EA): Electron affinity (EA)

هي قابلية ذرات بعض العناصر وخاصة اللامعدنية منها إلى اكتساب أو ضم الإلكترونات وتشكيل شوارد سالبة وتقاس هذه القابلية بمقدار التغير في الطاقة الناتجة عن انضمام إلكترون واحد إلى ذرة غازية معزولة وتشكيل شاردة سالبة في الحالة الغازية، وذلك وفق المعادلة التالية:



نقدر الألفة الإلكترونية بـ $\text{mol} / \text{K.cal} / \text{mol}$ أو KJ / mol أو ev/mol .
 الجدول (9-3) الألفة الإلكترونية KJ/mol لذرات العناصر الموجودة في الجدول الدوري

1A												8A	
H -77	2A											He (21)	
Li -58	Be (241)											B -23	C -123
Na -53	Mg (230)	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B			N 0	O -142
K -48	Ca (154)											F -333	Ne (29)
Rb -47	Sr (120)											Al -44	Si -120
Cs -45	Ba (52)											Ge -118	As -77
												Ga (-35)	Se -195
												In -34	Br -324
												Sn -121	Ar (35)
												Sb -101	Xe (40)
												Te -190	Rn ?
												Tl -48	At ?
												Pb -101	?
												Bi -100	?
												Po ?	?

من الجدول (9-3) يتضح أن الألفة الإلكترونية تأخذ قيمًا سالبة عند تحرر الطاقة وتأخذ قيمًا موجبة عند امتصاص الطاقة.

بشكل عام تزداد القيم السالبة للألفة الإلكترونية عند الانتقال من يسار الجدول إلى يمينه من أجل عناصر الدور الواحد.

مثال ذلك:

عناصر الدور الثاني:



تكون الألفة الإلكترونية للمعادن قريبة من الصفر أو أنها تكون موجبة هذا يعني أن انضمام الإلكترون إلى الذرة لا يتم إلا إذا تم إعطاء الذرة مقداراً من الطاقة.

تحتفل قيم الألفة الإلكترونية قليلاً من أجل عناصر المجموعة الواحدة وتكون الألفة الإلكترونية للهالوجينات المجموعة (7A) أعظم ما يمكن ويعود ذلك إلى أن انضمام الإلكترون إلى أي ذرة من ذرات عناصر الهالوجينات يؤدي إلى جعل التوزيع الإلكتروني لهذه الذرة مماثلاً للتوزيع الإلكتروني لأقرب غاز خامل.

مثال ذلك، شاردة الفلور:



يمكن تفسير القيم الموجبة للألفة الإلكترونية لكل من البيريليوم والأروت والنيون بسبب انضمام الإلكترون إلى ذرات أكثر استقراراً حيث تكون الطبقة الفرعية $2p$ إما فارغة تماماً كما في البيريليوم أو نصف ممتلئة كما في حالة الأروت أو مكتملة كما في حالة النيون.

6 - الكهرسلبية:

تعرف الكهرسلبية على أنها قدرة الذرة لجذب إلكترونات الرابطة المشتركة التي تربطها بذرة أخرى في الجزيء.

يعتبر سلم باولينغ L.Pauling من أكثر سلام الكهرسلبية انتشاراً، حيث تمكّن هذا العالم (1932) من قياس الكهرسلبية للعناصر معتمداً على الفرق بين طاقات الروابط في الجزيئات ثنائية الذرة.

إذا كانت طاقة الرابطة في الجزيء AB مساوية D_{AB} وطاقة الرابطة في الجزيئين A_2 و B_2 مساوية D_{AA} ، D_{BB} على الترتيب فإن الفرق بين كهرسلبية العنصرين X_A و X_B تعطى بالعلاقة:

$$X_A - X_B = 0.20 [D_{AB} - (D_{AA} \cdot D_{BB})^{1/2}]^{1/2}$$

باستخدام العلاقة السابقة يمكن باولينغ من حساب كهرسلبية العناصر المختلفة بعد أن أعطى لكهرسلبية الفلور قيمة اختيارية تساوي 4.

يبين الجدول (10-3) قيم الكهرسلبية للعناصر محسوبة بطريقة باولينغ يتضح من الجدول أن قيمة الكهرسلبية تزداد من اليسار إلى اليمين من أجل عناصر الدور الواحد مع ملاحظة شذوذ قيمة الكهرسلبية للعناصر الانتقالية قليلاً عن هذه القاعدة.

وتتناقص قيمة الكهرسلبية من الأعلى إلى الأسفل من أجل عناصر المجموعة الواحدة مع ملاحظة شذوذ قيمة الكهرسلبية للعناصر الانتقالية قليلاً عن هذه القاعدة.

تكون أعلى قيمة لكهرسلبية من أجل العناصر التي تقع في أعلى ويمين الجدول الدوري الفلور (4) بينما تكون أخفض قيمة لكهرسلبية من أجل العناصر التي تقع في أسفل ويسار الجدول الدوري الفرانيسيوم (0.7).

يمكن استخدام قيمة الكهرسلبية لتحديد نوع الرابطة بين ذرتين (شاردية أم مشتركة) وذلك بمعرفة الفرق بين قيمة الكهرسلبية للذرتين المرتبطتين.

تكون الرابطة شاردية عندما يكون الفرق بين كهرسلبية الذرتين المرتبطتين:

* جدول (3-10): قيم الكهرسلبية للعناصر (سلم باولينغ)

مجموعة الدور \	1	2	3	4	5	6	7	0
1	H ● 2.1						H ● 2.1	He
2	Li ● 1.0	Be ● 1.5					B ● 2.0	C ● 3.5
3	Na ● 0.9	Mg ● 1.2					N ● 3.0	O ● 3.5
4	K ● 0.8	Ca ● 1.0	Sc ● 1.3	Ti ● 1.5	V ● 1.6	Cr ● 1.6	Mn ● 1.5	Fe ● 1.8
5	Rb ● 0.8	Sr ● 1.0	Y ● 1.2	Zr ● 1.4	Nb ● 1.6	Mo ● 1.8	Tc ● 1.9	Ru ● 2.2
6	Cs ● 0.7	Ba ● 0.9	La ● 1.1	Hf ● 1.3	Ta ● 1.5	W ● 1.7	Re ● 1.9	Os ● 2.2
7	Fr ● 0.7	Ra ● 0.9	Ac ● 1.1	Th ● 1.3	Pa ● 1.5	U ● 1.7		
							Al ● 1.5	Si ● 1.8
							P ● 2.1	S ● 2.5
							Cl ● 3.0	Ar
							Ge ● 1.8	As ● 2.0
							Se ● 2.4	Br ● 2.8
							Sn ● 1.9	Te ● 2.1
							I ● 2.5	Xe
							Pb ● 2.0	Rn ● 2.2
							Bi ● 1.9	At ● 1.8

$$X_A - X_B > 1.6$$

وتكون الرابطة مشتركة عندما يكون الفرق بين كهرسلبية الذرتين المرتبطتين:

$$X_A - X_B < 1.6$$

وذلك على الرغم من كون هذه القاعدة لا تطبق على جميع المركبات بشكل مطلق بسبب وجود بعض المركبات التي تشد عنها.

7 - تكافؤ عناصر المجموعات الرئيسية:

■ تكافؤ عنصر:

هو عدد ذرات الهيدروجين التي تتحد مع ذرة واحدة من هذا العنصر.

ويمكن الاستعاضة عن الهيدروجين بأي عنصر أحادي التكافؤ مثل F, Br, Cl, I, أو أي عنصر ثانوي التكافؤ مثل الأوكسجين O.

يبين الجدول (11-3) تكافؤات عناصر الدور الثالث بالنسبة للهيدروجين والأوكسجين. يلاحظ من الجدول المذكور أن تكافؤات عناصر الدور الثالث بالنسبة للهيدروجين تأخذ القيم: 0, 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1 بينما تأخذ تكافؤات هذه العناصر بالنسبة للأوكسجين القيم: 0, 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1 وتتكرر قيم التكافؤات سواء بالنسبة للهيدروجين أو بالنسبة للأوكسجين من أجل عناصر المجموعات الرئيسية في جميع الأدوار بدءاً من الدور الثاني وانتهاء بالدور السابع.

يمكن تمييز كل مجموعة بتكافؤ معين يعرف باسم تكافؤ المجموعة ويقصد به التكافؤ الشائع لأغلب عناصر المجموعة.

يكون تكافؤ المجموعات I, II, III, IV هو رقم المجموعة نفسه أما المجموعات:

V, VI, VII فيوجد لكل منها تكافؤان أحدهما يساوي رقم المجموعة والثاني يساوي (8 - رقم المجموعة).

جدول (11-3)، تكافؤات عناصر الدور الثالث:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
الدور الثالث	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
الهيدريد	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	لا يوجد
الكافؤ مع الهيدروجين	1	2	3	4	3	2	1	0
الأكسيد	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	لا يوجد
الكافؤ مع الأوكسجين	1	2	3	4	5	6	7	0

3-7- دورية الخواص الكيميائية:

يعتبر كمون التشرد والألفة الإلكترونية من الخواص التي تساعد الكيميائيين على فهم أنماط التفاعلات الكيميائية التي تخضع لها العناصر المختلفة وطبيعة المركبات الكيميائية التي تشكلها هذه العناصر. وعند معرفة هاتين الخصائص لعنصر ما يمكن التنبؤ بخواصه الكيميائية وبالتالي فهم العلاقة بين خواصه الكيميائية والتوزيع الإلكتروني لذراته.

لقد رأينا سابقاً أن الصفة المعدنية للعناصر تتناقص من اليسار إلى اليمين من أجل عناصر الدور الواحد. وتزداد من الأعلى إلى الأسفل من أجل عناصر المجموعة الواحدة. بالاعتماد على تغير الصفة المعدنية سواءً من أجل عناصر الدور أم من أجل عناصر المجموعة نفسها ومعرفة أن المعادن تتميز بطبقات تشد منخفضة بينما تكون الألفة الإلكترونية لعناصر الالمعادن عالية يمكن فهم التغيرات الكيميائية التي تحدث عندما تتفاعل ذرات بعض هذه العناصر فيما بينها وستقتصر في دراستنا هذه على عناصر المجموعات الرئيسية.

عند الانتقال من اليسار إلى اليمين في الأدوار التي تحتوي على عناصر المجموعات الرئيسية تُضاف الإلكترونات إلى الطبقة الإلكترونية الرئيسية الخارجية ns,np الأمر الذي يؤدي إلى تغير واضح في الخواص الكيميائية بينما تُضاف الإلكترونات إلى الطبقة الإلكترونية الثانوية d(n-1) من أجل العناصر الانتقالية ويسبب ذلك تغيراً أقل وضوحاً في خواص الكيميائية لهذه العناصر.

عند مقارنة الخواص الكيميائية لعناصر المجموعة نفسها يجب الانتباه إلى أن هذه المقارنة تكون صحيحة من أجل عناصر المجموعة التي لها طبيعة واحدة مثل عناصر المجموعة IA و IIA التي تكون كلها معادن وكذلك من أجل عناصر المجموعة 7A التي تصنف جميعها كعناصر لا معدنية. أما من أجل المجموعات 3A حتى 6A التي تم فيها تغير طبيعة العناصر إما من الالمعادن إلى المعادن أو من الالمعادن إلى أشباه المعادن فمن الطبيعي أن نتوقع تنوعاً في الخواص الكيميائية لعناصر هذه المجموعات على الرغم من امتلاك عناصر المجموعة الواحدة العدد نفسه من الإلكترونات في الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة.

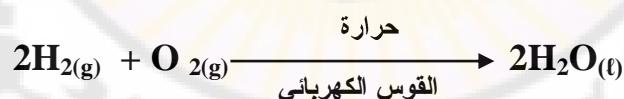
قيل أن نبدأ دراسة عناصر المجموعات لابد لنا من التعرف على بعض الحقائق.

وقد سبق أن قلنا إن الخواص الكيميائية لعناصر المجموعة نفسها متماثلة بسبب امتلاك ذرات عناصر المجموعة العدد نفسه من الإلكترونات في الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة لكن هذه القاعدة يجب استخدامها بشيء من الحذر آخذين بالحسبان اختلاف الخواص الكيميائية للعنصر الأول في المجموعة عن الخواص الكيميائية لبقية عناصر المجموعة وهذا فإن عنصر الليثيوم الذي يتصف بكثير من الخواص الكيميائية للمعادن القلوية مختلف بشكل ما عن بقية عناصر المجموعة IA وبشكل مماثل فإن عنصر البيريليوم مختلف بشكل ما عن بقية عناصر المجموعة IIA. ونبين فيما يلي الخواص الكيميائية لعناصر المجموعات الرئيسية.

1 - الهيدروجين ($1S^1$):

يشكل عام لا يوجد مكان مناسب للهيدروجين في الجدول الدوري. فهو يشبه المعادن القلوية من حيث امتلاكه إلكترون واحداً في الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة ($1S^1$) وقدرته على تشكيل شاردة موجبة H^+ التي تتميّز في الأوساط المائية بشكل مماثل لتميّزه شاردة الصوديوم $Na^{(aq)}$ وبالمقابل فإن الهيدروجين يمكن أن يشكّل أيون الهيدريد H^- العديمة الثبات في الأوساط المائية لكنها توجد في بعض المركبات الشاردية وبهذه الصفة يشبه الهيدروجين عناصر مجموعة الالتوجينات التي تتشكل الشوارد السالبة (I^- ، Br^- ، Cl^- ، F^-) يوضع الهيدروجين عادة في المجموعة الأولى من الجدول الدوري لكن لا يمكن اعتباره أحد عناصر هذه المجموعة بسبب عدم تشابه خواصه مع خواص المعادن القلوية.

ويُعد الماء من أهم مركبات الهيدروجين:



2 - عناصر المجموعة IA: (ns^1 ، $n \geq 2$)

من الجدول (3-8) يلاحظ انخفاض طاقة التشتّرد لجميع المعادن القلوية وبالتالي قابلية هذه العناصر لفقدان الإلكترون التكافؤ الوحيد الذي يوجد في الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة (ns^1) لذلك تظهر المعادن القلوية في معظم مركباتها بشكل شوارد أحادية موجبة (M^+). إن المعادن القلوية نشطة جداً لدرجة لا يمكن معها أن توجد هذه العناصر في الطبيعة بشكل حر.

تفاعل مع الماء لتعطي غاز الهيدروجين وهيدروكسيد المعدن:



عند تعرض المعادن القلوية للهواء تفقد بريقها المعدني وتتحدد مع الأوكسجين لتشكل عدداً من الأكسيد المختلفة.

يتميز الليثيوم عن بقية المعادن القلوية بتشكيله أوكسيداً عاديًّا عند تفاعله مع الأوكسجين:



بينما تتفاعل بقية المعادن القلوية مع الأوكسجين مشكلة فوق الأكسيد.

مثال ذلك تفاعل الصوديوم مع الأوكسجين:



يتفاعل كل من البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم مع الأوكسجين لتعطي أكسيدات علوية:

CsO₂ , RbO₂ , KO₂ Super Oxides

مثال ذلك:



3 - عناصر المجموعة: (ns² , n ≥ 2) 2A

تشمل عناصر هذه المجموعة على المعادن القلوية الترابية التي تميز بنشاطها الكيميائي لكن نشاطها أقل من نشاط عناصر مجموعة المعادن القلوية.

تصف مجموعة المعادن القلوية الترابية بقابلية ذراتها لفقدان إلكتروني الطبقية الإلكترونية الرئيسية الخارجية وتشكيل شوارد موجبة ثنائية الشحنة من الشكل (M⁺⁺). من الجدول (8-3) نلاحظ ارتفاع طاقة التشريد للبيريليوم بالمقارنة مع بقية عناصر المجموعة:

Be	Mg	Ca	Sr	Ba	KJ/mol
899	738	590	549	503	

ونتيجة لذلك توجد معظم مركبات البيريليوم في الطبيعة بشكل مركبات جزئية غير شاردية. لا يتفاعل البيريليوم مع الماء بينما يتفاعل المغنزيوم ببطء مع بخار الماء أما الكالسيوم والسترونسيوم والباريوم فهي نشطة لدرجة تمكنا من التفاعل مع الماء البارد.



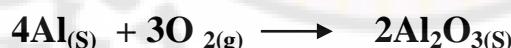
حيث: M تدل على أحد هذه المعادن Ca, Sr, Ba

يزداد نشاط المعادن القلوية الترابية عند تفاعلها مع الأوكسجين بدءاً من Be وحتى Ba. يتفاعل كل من البيريليوم والمغنزيوم مع الأوكسجين في درجات مرتفعة من الحرارة لتعطي أكسيد عاديه BeO, MgO بينما يتم تشكيل أوكسيد الكالسيوم CaO وأكسيد السترونسيوم SrO وأكسيد الباريوم BaO في درجة حرارة الغرفة. يتفاعل كل من المغنزيوم والكالسيوم والسترونسيوم والباريوم مع الحموض وفق المعادلة العامة التالية:



4 - عناصر المجموعة : $(ns^2, np^1, n \geq 2)3A$

يتم تصنيف العنصر الأول من هذه المجموعة مع أشباه المعادن بينما تعتبر العناصر الباقية من المعادن. لا يشكل البور مركبات شاردية ولا يتفاعل مع كل من الأوكسجين والماء وكذلك فإن العنصر الثاني من هذه المجموعة الألمنيوم لا يتفاعل مع الماء لكن يتفاعل بسهولة مع أوكسجين الهواء مشكلاً أكسيد الألمنيوم الذي يشكل طبقة واقية تجعل الألمنيوم غير فعال:



تميل جميع العناصر المعدنية في المجموعة 3A لفقدان إلكترونات التكافؤ الثلاثة التي توجد في طبقتها الإلكترونية الرئيسية الأخيرة، وتشكيل شوارد ثلاثة الشحنة الموجبة من الشكل: $(Al^{+3}, Ga^{+3}, In^{+3}, Ti^{+3})$

مثال ذلك تفاعل معدن الألمنيوم مع حمض كلور الماء:



مع ذلك فإن هذه العناصر المعدنية يمكنها تشكيل العديد من المركباتجزئية غير الشاردية مثل: Al_2Cl_6 , AlCl_3 , Al_2O_3 , AlF_3 .

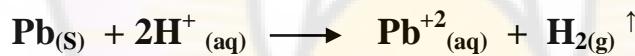
ويدل ذلك على تناقض الصفة المعدنية من المجموعة IA إلى المجموعة IIIA.

5 - عناصر المجموعة 5: $(ns^2, np^2, n \geq 2)4A$

تضم هذه المجموعة عناصر مختلفة من حيث الصفة المعدنية فالكربون لامعدن والسيلسيوم والجرمانيوم أشباه معادن لذلك فإن هذه العناصر الثلاثة لا تشكل مركبات شاردية ولا تتفاعل مع الماء تفاعل مع الأوكسجين مشكلة أكسايد، مثل ذلك عند احتراق الكربون في الهواء يتشكل أول أكسيد الكربون CO وثاني أكسيد الكربون CO_2 بالإضافة إلى العناصر الثلاثة السابقة تضم هذه المجموعة عنصرين معدنيين هما القصدير Sn والرصاص Pb.

لا يتفاعل القصدير والرصاص مع الماء ولكن يمكن أن تتفاعل مع الأوكسجين مشكلة الأكسايد PbO_2 , PbO , SnO_2 , SnO .

يتفاعل القصدير والرصاص مع الحمض وفق المعادلين التاليتين:



6 - عناصر المجموعة 6: $(ns^2, np^3, n \geq 2)5A$

يصنف الفوسفور والأزوت مع اللامعادن والزرنيخ والأنتموان مع أشباه المعادن وأخيراً يصنف البزموت مع المعادن. وبناءً على ذلك يمكن توقع اختلاف واضح في الخواص الكيميائية عند الانتقال من أعلى إلى أسفل هذه المجموعة.

يوجد الأزوت في الطبيعة بشكل جزيئات ثنائية الذرة N_2 ويشكل عدة أكسايد (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5) يوجد خماسي أكسيد الأزوت N_2O_5 في الحالة الصلبة أما الأكسايد الباقية فتوجد في الحالة الغازية. يميل الأزوت لكسب ثلاث إلكترونات وتشكيل شاردة النترید N^{-3} التي يكون لها توزيع إلكتروني مماثل للتوزيع الإلكتروني للنيون (${}_{10}\text{Ne}: 1\text{S}^2 1\text{S}^2 2\text{P}^6$) معظم نتريدات المعادن مثل Li_3N , Mg_3N_2 مركبات شاردية.

يوجد الفوسفور الأبيض في الطبيعة بشكل جزيئه رباعية الذرة P_4 أما الأشكال الأخرى للفوسفور (الأحمر، الأسود، القرمزي) فلها بنية أكثر تعقيداً. يشكل الفوسفور أكسيدين هامين هما ثلاثي أكسيد الفوسفور P_4O_6 وخماسي أكسيد الفوسفور P_4O_{10} بالإضافة إلى ثاني أكسيد الفوسفور PO_2 القليل الأهمية.

تتميز عناصر الزرنيخ والأنثموان والبزموت ببنيتها ثلاثية الأبعاد ومن الجدير بالذكر أن معدن البزموت أقل نشاطاً من معادن المجموعات السابقة.

7 - عناصر المجموعة $(ns^2, np^4, n \geq 2)6A$:

تُعد العناصر الثلاثة الأولى في هذه المجموعة (الأوكسجين والكبريت والسيلينيوم) من الامعادن ويصنف العنصرين الآخرين في هذه المجموعة (التلوريوم والبولونيوم) مع أشباه المعادن يوجد الأوكسجين في الطبيعة بشكل غاز ثانوي الذرة O_2 ويوجد الكبريت والسيلينيوم بشكل جزيئات من الشكل S_8 , Se_8 يملك كل من التلوريوم والبولونيوم بنية ثلاثية الأبعاد. يميل الأوكسجين لكسب زوج من الإلكترونات وتشكيل شاردة الأكسيد O^{2-} التي لها توزيع إلكتروني يشبه التوزيع الإلكتروني للنيون ($1S^2 2P^6$) وبالمثل تشكل عناصر الكبريت والسيلينيوم والتلوريوم شوارد من الشكل Te^{2-} , Se^{2-} , S^{2-} تتفاعل عناصر هذه المجموعة، بشكل خاص عنصر الأوكسجين مع العناصر اللامعدنية من المجموعات الأخرى مشكلة عدداً كبيراً من المركبات التي تحتوي على روابط مشتركة.

8 - عناصر المجموعة $(ns^2, np^5, n \geq 2)7A$:

تُعد الهالوجينات من العناصر اللامعدنية وتوجد بشكل جزيئات ثنائية الذرة F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 لا توجد الهالوجينات في الطبيعة بشكل عناصر بسيطة ويعود ذلك إلى فعاليتها الكيميائية الكبيرة ويتميز الفلور بفعالية كيميائية قوية لدرجة أنه يتفاعل مع الماء حرراً الأوكسجين:



تمتلك الهالوجينات طاقات تشد عالية وإلفة إلكترونية كبيرة لذلك تكون قادرة على تشكيل شوارد سالبة تدعى بشوارد الهاليد (X^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^-) ويكون لهذه الشوارد توزيعاً إلكترونياً يشبه التوزيع الإلكتروني لأقرب غاز خامل لكل عنصر من عناصر الهالوجينات، تكون معظم هاليدات المعادن القلوية والقلوية الترابية بشكل مركبات شاردية كما

تشكل الهالوجينات مركبات جزيئية فيما بينها مثل ICl_3 , BrF_3 ومع العناصر الالمعدية من المجموعات الأخرى مثل NF_3 , PCl_5 .

تفاعل الهالوجينات مع الهيدروجين لتشكل هاليدات الهيدروجين:



يكون تفاعل الفلور مع الهيدروجين فعالاً لدرجة الانفجار لكن فعالية هذا التفاعل تتناقص بالتدريج من الكلور حتى اليود. وهذا يدل أن عنصر الفلور أكثر فعالية من بقية عناصر الهالوجينات. تحل هاليدات الهيدروجين في الماء لتعطي حموضاً تعرف بحموض هالوجين الماء يعتبر حمض فلور الماء HF من الحموض الضعيفة بينما الحموض الأخرى (HCl , HI , HBr) من الحموض القوية.

٩ - عناصر المجموعة $(\text{ns}^2, \text{np}^6, n \geq 2)8A$

تعرف هذه المجموعة باسم مجموعة الغازات النبيلة وتوجد عناصر هذه المجموعة بشكل جزيئات أحادية الذرة وإن دل ذلك على شيء فإنما يدل على أن الفعالية الكيميائية لهذه العناصر ضعيفة جداً لدرجة أنها لا تميل إلى الاتحاد فيما بينها أو مع العناصر الأخرى. وبين التوزيع الإلكتروني لذرات الغازات النبيلة أن ذرات هذه العناصر جميعاً تملك طبقات ثانوية خارجية np , ns مكتملة الأمر الذي يؤدي إلى كون ذرات هذه العناصر ثابتة جداً. يتضح من الجدول (8-3) أن طاقات تشرد عناصر هذه المجموعة أعلى من طاقات تشرد العناصر التابعة الدور نفسه الذي يوجد فيه أي عنصر من عناصر هذه المجموعة. كما يبين الجدول (9-3) أن ذرات عناصر هذه المجموعة لا تميل إلى اكتساب الإلكترونات وقد ظلت عناصر هذه المجموعة لسنوات عديدة تعرف باسم الغازات الخاملة بسبب قلة فعاليتها الكيميائية ومنذ عام 1962 تم اصطناع عدد من المركبات التي تحتوي على الكربيتون والكريزون.

■ الخواص الأساسية والحمضية للأكسيد:

وقد رأينا أن الصفة المعدنية تتغير تدريجياً عند الانتقال في الدور الواحد من يسار الجدول إلى يمينه فمثلاً عناصر الدور الثالث الذي يتتألف من الصوديوم والمغنزيوم والألمنيوم والسيليسيوم والفوسفور والكبريت والكلور فالصوديوم والمغنزيوم والألمنيوم معادن، السيليسيوم شبه معادن الفوسفور والكبريت والكلور لامعادن. وبشكل مماثل تتغير الخواص الحمضية والأساسية للأكسيد هذه العناصر. تُعد هذه الخواص الحمضية والأساسية من

الخواص الهامة للأكسيد لأنها تؤدي إلى تصنيف الأكسيد إلى أكسيد حمضية وأكسيد أساسية إضافة إلى نوع ثالث من الأكسيد الذي له خواص حمضية وأساسية ويعرف هذا النوع من الأكسيد بالأكسيد المذبذبة فمن أجل أكسيد عناصر الدور الثالث في الجدول الدوري تُعدّ أكسيد الصوديوم Na_2O وأكسيد المغنتزيوم MgO من الأكسيد الأساسية فمثلاً يتفاعل أكسيد الصوديوم مع الماء ليعطي هيدروكسيد الصوديوم:



أكسيد المغنتزيوم قليل الذوبان في الماء وبالتالي فلا يمكن أن يتفاعل مع الماء بشكل ملحوظ لكن يتفاعل مع الحموض بشكل مماثل للتفاعلات التي تتم بين الحموض والأسنس:



يلاحظ أن نواتج هذا التفاعل هي الملح MgCl_2 والماء H_2O التي تعتبر النواتج العادبة لأي تفاعل من تفاعلات التعديل حمض أساس.

أكسيد الألمنيوم أقل انحلالاً في الماء من أكسيد المغنتزيوم وبناءً على ذلك فإنه لا يتفاعل مع الماء لكن يظهر خواص أساسية عند تفاعله مع الحموض:



ويظهر خواص حمضية عند تفاعله مع الأسنس:



لذلك يصنف أكسيد الألمنيوم مع الأكسيد المذبذبة.

ثاني أكسيد السيلسيوم عديم الذوبان في الماء لذلك لا يمكن أن يتفاعل مع الماء لكنه يملك خواص حمضية تمكنه من التفاعل مع المحاليل القلوية المركزية:



تفاعل أكاسيد العناصر المتبقية من الدور الثالث مع الماء لتعطي الحموض الموافقة:



تكون لأكاسيد العناصر المعدنية صفة أساسية بينما تكون لأكاسيد العناصر اللامعدنية صفة حمضية واضحة بينما يكون لأكاسيد العناصر التي توجد في وسط الدور خواص حمضية أساسية فهي إين أكاسيد مذبذبة.



الفصل الرابع

الرابطة الكيميائية

٤-١- مقدمة:

لقد أعطى تطور الجدول الدوري ومفهوم التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الكيميائية تصوراً معقولاً حول تشكل الجزيئات والمركبات الكيميائية. عندما تتفاعل الذرات لتشكل الرابطة الكيميائية فإن الطبقات الإلكترونية الخارجية لهذه الذرات هي التي تسهم في حدوث التفاعل وتشكل الروابط الكيميائية الموافقة، لذلك عندما ندرس تشكل الروابط الكيميائية فإننا نركز بشكل أولي على إلكترونات التكافؤ للذرات التي تسهم في تشكيل هذه الروابط، ونؤكد على أن توضع الإلكترونات في الطبقات الإلكترونية الرئيسية الداخلية لا يتغير من جراء تشكل الروابط الكيميائية.

وقد رأينا عند دراستنا للجدول الدوري أن مجموعة الغازات الخاملة التي يوجد ثمانية إلكترونات في طبقتها الإلكترونية الرئيسية الأخيرة تكون خاملة وغير نشطة كيميائياً الأمر الذي يعبر عن أن ذرات عناصر هذه المجموعة تكون أكثر استقراراً من غيرها من الذرات.

لذلك فإن ذرات العناصر المختلفة تحاول الوصول إلى حالة الاستقرار الذي يتحقق بوجود ثمانية إلكترونات في الطبقة الإلكترونية الأخيرة للذرة سواءً عن طريق ضم أو فقدان عدد من الإلكترونات أو عن طريق المشاركة بزوج من الإلكترونات أو أكثر مع ذرة أخرى. وبناءً على ذلك يمكن أن تقسم الروابط الكيميائية إلى الأنواع التالية:

- الرابطة الشاردية.
- الرابطة المشتركة.
- الرابطة المشتركة التساندية.

٤-٢- الرابطة الشاردية :The Ionic Bond

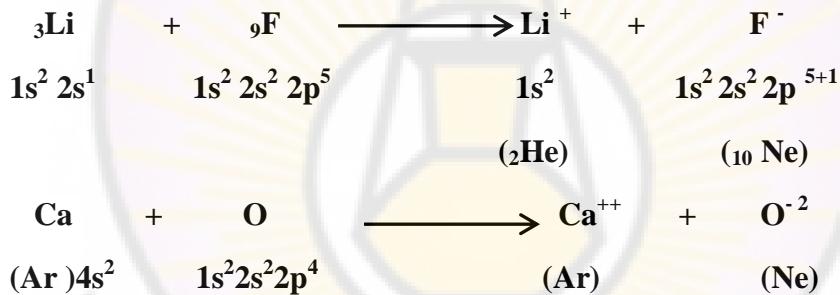
تشكل هذه الرابطة عند انتقال الكترون واحد أو أكثر من الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة لذرة ما إلى الطبقة الإلكترونية الأخيرة لذرة أخرى، تسمى الذرة التي فقدت الكتروناتها بالشاردة الموجبة وتسمى الذرة التي انضمت إليها الإلكترونات بالشاردة السالبة.

لقد رأينا في الفصل السابق أن الذرات التي تكون طاقة تشردتها منخفضة تمثل لتشكيل الشوارد الموجبة، بينما تمثل الذرات التي تكون طاقة تشردتها مرتفعة لتشكيل الشوارد

السالبة وبناءً على ذلك فإن الذرات التي تميل أكثر من غيرها لتشكيل الشوارد الموجبة في المركبات الشاردية هي ذرات المعادن القلوية، أي ذرات عناصر المجموعة الرئيسية IA في الجدول الدوري وذرات عناصر المعادن القلوية الترابية أي عناصر المجموعة 2A في الجدول الدوري، والذرات التي تميل أكثر من غيرها لتشكيل الشوارد السالبة هي ذرات عناصر مجموعة الالوجينات ومجموعة الأوكسجين في الجدول الدوري، لذلك يوجد عدد كبير من المركبات الشاردية التي تضم ذرات معدنية من الفصيلة الرئيسية الأولى والثانية في الجدول الدوري مع ذرات عناصر الالوجينات أو مجموعة الأكسجين.

والرابطة الشاردية هي قوة التجاذب الكهربائي الساكنة بين الشوارد الموجبة والشوارد السالبة التي توجد في المركب الشاردي.

مثال ذلك: تفاعل الليثيوم والفلور لتشكيل مركب فلور الليثيوم، وتفاعل الكالسيوم مع الأوكسجين لتشكيل أوكسيد الكالسيوم:



بالاعتماد على معرفة كل من طاقة التشред والألفة الإلكترونية للعنصر يمكننا التبيؤ بقابلية ذرات هذا العنصر لتشكيل المركبات الشاردية لكن كيف لنا أن نقدر ثبات المركب الشاردي الناتج؟

لقد جرى تعريف كل من طاقة التشред والألفة الإلكترونية للعنصر من أجل عمليات تحدث في الطور الغازي لكن جميع المركبات الشاردية توجد في الحالة الصلبة عند درجة الحرارة 25°C وتحت ضغط قدره 1 جو.

تحتاج الحالة الصلبة عن الحالة الغازية لأن كل شاردة موجبة توجد في الحالة الصلبة تكون محاطة بعدد من الشوارد السالبة وبالعكس فإن كل شاردة سالبة توجد في الحالة الصلبة تكون محاطة بعدد من الشوارد الموجبة وهكذا فإن الثبات الكلي للمركب الشاردي الذي يوجد في الحالة الصلبة يتوقف على التأثير المتبادل بين جميع هذه الشوارد وليس على

التأثير المتبادل بين شاردة موجبة واحدة وشاردة سالبة واحدة في المركب، ويُعد مقدار الطاقة اللازمة لفصل مول واحد من المركب الشاري الصلب إلى الشوارد المكونة له في الحالة الغازية دليلاً على مقدار ثبات المركب الشاري الصلب وهو ما يعرف باسم طاقة الشبكة البلورية.

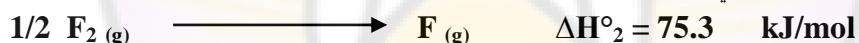
يمكن قياس طاقة الشبكة البلورية بشكل غير مباشر آخرين بالحساب أن تشكل أي مركب شاري يتم عبر حدوث عدة مراحل. والتفاعل الكلي هو حاصل جمع هذه المراحل، وطاقة التفاعل الكلي هي حاصل جمع طاقات المراحل المختلفة، وسنعرض فيما يلي كيفية حساب طاقة الشبكة البلورية لمركب فلوريد الليثيوم.

يمكنا أن نتصور أن تشكل مركب فلوريد الليثيوم الصلب يتم عبر خمس مراحل منفصلة:

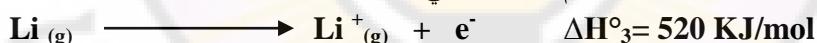
1- تحول مول واحد من الليثيوم إلى بخار الليثيوم "التصعيد"



2- تحول نصف مول من جزيئات الفلور الموجودة في الحالة الغازية إلى مول من ذرات الفلور الموجودة في الحالة الغازية أيضاً.



3- تشرد مول واحد من ذرات الليثيوم الموجودة في الحالة الغازية.



4- إضافة 1 مول من الإلكترونات إلى مول واحد من ذرات الفلور الموجودة في الحالة الغازية.



5- اتحاد مول من شوارد الليثيوم (Li^{+}) الموجودة في الحالة الغازية مع مول واحد من شوارد الفلور (F^{-}) الموجودة في الحالة الغازية لتعطي مول واحد من شوارد الليثيوم والفلور التي تشكل الشبكة البلورية لمركب فلور الليثيوم.

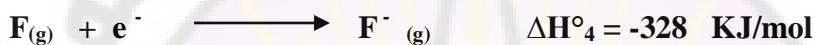
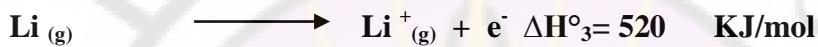
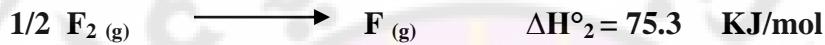
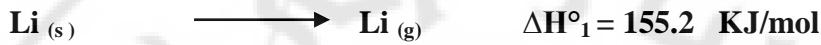


التفاعل العكوس للمرحلة الخامسة يحدد مقدار طاقة الشبكة البلورية لفلور الليثيوم

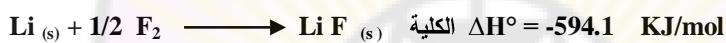
الصلب:



وهكذا فإن طاقة الشبكة البلورية يجب أن تأخذ المقدار نفسه تغير المحتوى الحراري لكن بإشارة معاكسة لكننا لا نستطيع تحديد ΔH°_5 مباشرة لذلك يجري حساب مقدارها وفقاً لقانون هسن.



بجمع هذه المعادلات نحصل على المعادلة التالية التي تساوي تغير المحتوى الحراري لها:



بالتعويض يكون :

$$-594.1 = 155.2 + 75.3 + 520 - 328 + \Delta H^{\circ}_5$$

وبحساب يكون مقدار ΔH°_5 مساوياً (-1016.6 KJ/mol).

أي مقدار طاقة الشبكة البلورية لمركب فلوريد الليثيوم يكون مساوياً (-1016.6 KJ/mol).

ومن الجدير بالذكر أن طاقة الشبكة البلورية تكون دائماً مقداراً موجباً وكلما كانت طاقة الشبكة البلورية أكبر كان المركب الشاردي أكثر ثباتاً.

وبين الجدول رقم (4-1) طاقات الشبكة البلورية ودرجات الانصهار لعدد من المركبات الشاردية، يتضح من الجدول أن المركب الذي تكون طاقة شبكته البلورية أكبر يكون أكثر ثباتاً وبالتالي تكون الشوارد المكونة للشبكة البلورية أكثر ثباتاً في مكانها الأمر الذي يجعل درجة انصهار هذا المركب أعلى.

الجدول (4-1): طاقات الشبكة البلورية ودرجات الانصهار لعدد من المركبات الشاردية

المركبات	طاقة الشبكة البلورية $\frac{KJ}{mol}$	درجة الانصهار $^{\circ}C$
CaO	3414	2580
MgO	3890	2800
MgCl ₂	2527	714
NaBr	736	750
NaCl	788	801
LiCl	828	610
LiF	1017	845

4-3- خواص المركبات الشاردية:

- (1) التوصيل الجيد للتيار الكهربائي سواءً كانت في المحلول أم عند صهر هذه المركبات، حيث يتم تفكك هذه المركبات إلى الشوارد الموجبة والشوارد السالبة المكونة لها، وهذه الشوارد هي التي تقوم بالتوصيل الكهربائي والحراري.
- (2) ارتفاع درجات انصهارها وغليانها، يلاحظ ارتفاع درجات غليان هذه المركبات عند وجودها في الحالة السائلة وكذلك ارتفاع درجات انصهار المركبات الشاردية الصلبة ويعود ذلك إلى زيادة قوى التجاذب الكهربائي الساكن بين الشوارد الموجبة والشوارد السالبة.
- (3) قابلية الذوبان في المذيبات القطبية، ويتوقف ذلك على قدرة المذيب على الاتساع مع شوارد المركب الشاردي الأمر الذي يجعل المركبات الشاردية تذوب في الماء.
- (4) سريعة التفاعل، يلاحظ أن المركبات الشاردية تتفاعل بسرعة لأن التفاعل يحصل بمجرد حدوث التصادم بين الشوارد الموجبة والسالبة، مثل ذلك تفاعل محلول حمض كلور الماء الحاوي على شوارد الكلور السالبة مع محلول نترات الفضة الذي يحتوي على شوارد الفضة الموجبة، حيث يتم تشكيل راسب كلور الفضة الأبيض اللون لمجرد سقوط نقطة من محلول حمض كلور الماء في محلول نترات الفضة.

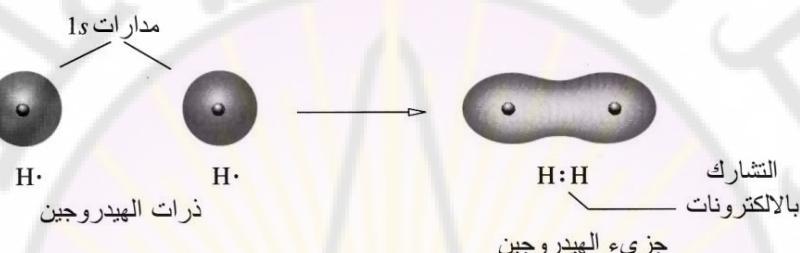
4-4- الرابطة المشتركة:

لا تقوم بعض الذرات بإعطاء الإلكترونات من ذرة إلى أخرى لتشكيل الشوارد الموافقة، لكن يمكنها تشكيل الروابط الكيميائية بالاشتراك بزوج من الإلكترونات فيما بينها، لذلك يمكن تعريف الرابطة المشتركة بأنها عبارة عن زوج مشترك من الإلكترونات بين الذرتين المرتبطتين وقد أدخل العالم لويس هذا المفهوم للرابطة الكيميائية المشتركة في عام 1916.

توجد الروابط المشتركة في ملابس المركبات الكيميائية المعروفة مثل الهيدروجين والكلور وكلور الهيدروجين وثنائي أوكسيد الكربون والماء وأغلب المواد العضوية. تحتوي هذه المواد على الروابط المشتركة وتوجد بشكل تجمعات جزيئية ولا يمكن استخدام مصطلح الجزيء عند الحديث عن المركبات الشاردية مثل مركب كلور الصوديوم لأن المركبات الشاردية توجد بشكل تجمعات كبيرة من الشوارد الموجبة والشوارد السالبة، وليس بشكل تجمعات من الجزيئات.

تعطي دراسة جزيئات الهيدروجين (H_2) فكرة عن طبيعة الرابطة المشتركة وكيفية

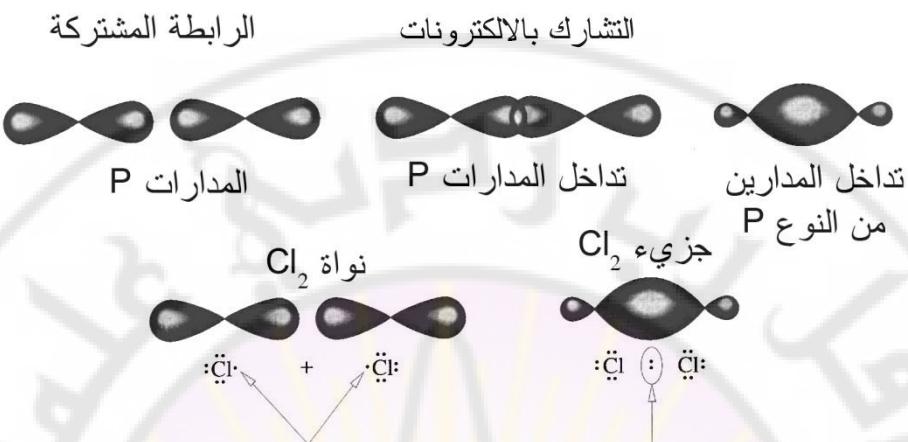
تشكلها، يشمل تشكل جزيئات الهيدروجين تداخل المدارات $1S$ التي تحتوي على إلكترون مفرد واحد لتعطي مداراً جزئياً من النوع (σ) يحتوي على زوج من الإلكترونات المتعاكسة في لها الذاتي (الشكل 4-1). ومن الجدير بالذكر أن هذا المدار يحتوي على نواتي الذرتين المرتبطتين لكن احتمال وجود الزوج الإلكتروني يكون أعظمياً بين النواتين.



الشكل (4-1). تشكل جزيء الهيدروجين من ذرتى الهيدروجين المداران ($1S$) يتهدان ويشكلان جزيء H_2 . في هذا الجزيء الإلكتروني المشتركان يقعان بين نواتي الذرتين وتشكل رابطة مشتركة.

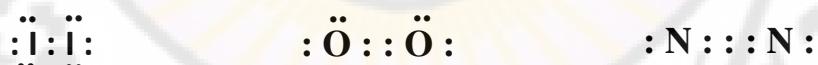
عند تشكل جزيء الكلور تتضمن ذرتان من الكلور لتشكيل هذا الجزيء ويتم تزاوج الإلكترونات بشكل مماثل لما يحدث عند تزاوج الإلكترونات في جزيء الهيدروجين (H_2). وبذلك تصبح كل ذرة من ذرتى الكلور أكثر استقراراً في طبقتها الخارجية.

يتم تداخل المدار $3P_z$ الذي يحتوي على إلكترون مفرد من ذرة الكلور الأولى مع المدار $3P_z$ والذي يحتوي على إلكترون مفرد من ذرة الكلور الثانية ليعطي مداراً جزئياً من النوع (σ) يحتوي على زوج من الإلكترونات مشترك بين الذرتين الشكل (4-2)، وهذا يكون لدى كل ذرة من الذرتين توزيعاً إلكترونياً مستقراً، بسبب وجود ثمانية إلكترونات في الطبقة الإلكترونية الرئيسية الأخيرة لكل من الذرتين.

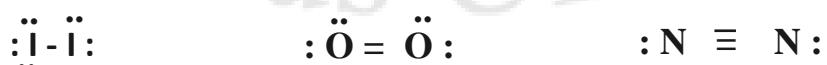


الشكل (2-4)

لا تملك أية ذرة من ذرتى الكلور شحنة كهربائية موجبة أو سالبة لأن كلا من الذرتين لها نواة تحتوي على نفس العدد من البروتونات وتنجذب كهربائياً بالمقدار نفسه للزوج الإلكتروني المشترك بين الذرتين. ومن الجزيئات التي يكون فيها زوج مشترك أو أكثر من الإلكترونات بين الذرتين المرتبطتين تذكر الأمثلة التالية:



عند كتابة صيغ المركبات السابقة يمكن استبدال الزوج الإلكتروني المشترك بخط قصير حيث يدل كل خط واحد قصير على رابطة مشتركة أحادية وخطان قصيران يدلان على رابطة ثنائية وثلاثة خطوط قصيرة تدل على رابطة ثلاثية. وبالتالي يمكن كتابة الصيغ السابقة كما يلي:

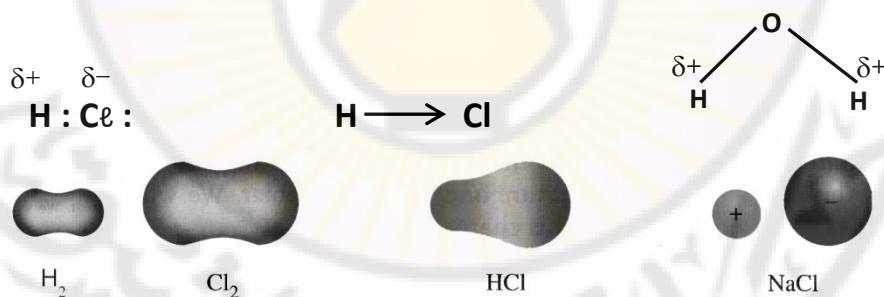


4-5- الرابطة المشتركة غير القطبية والرابطة المشتركة القطبية:

عندما ترتبط ذرتان مع بعضهما برابطة مشتركة فإن ذلك يعني وجود زوج مشترك من الإلكترونات أو أكثر يخضع للتجاذب الكهربائي الساكن مع نوى هاتين الذرتين. فإذا كانت الذرتان متماثلتان فإن الزوج الإلكتروني المشترك بين الذرتين يخضع للتجاذب الكهربائي الساكن من قبل الذرتين بالمقدار نفسه عندها تكون الرابطة المشتركة التي تتشكل بين ذرات العنصر نفسه غير قطبية مثل ذلك الروابط المشتركتين التي توجد في كل من المركبات التالية:



أما الروابط المشتركة القطبية فتشكل عندما ترتبط ذرتان مختلفتان بالكهربسلبية مع بعضهما. مثل ذلك الرابطة المشتركة (H-F) حيث مقدار كهرسلبية الفلور (4) ومقدار كهرسلبية الهيدروجين (2.1). هذا يعني أن الزوج المشترك من ذرتي الفلور والهيدروجين ينجذب بقوة أكبر إلى ذرة الفلور الأمر الذي يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية حول ذرة الفلور ونقص الكثافة الإلكترونية حول ذرة الهيدروجين يصبح للجزيء قطبان كهربائيان أحدهما يحمل شحنة كهربائية جزئية (δ^+) والثاني يحمل شحنة كهربائية جزئية سالبة (δ^-) ويُشار إلى انزياح الزوج الإلكتروني المشترك في المركبات القطبية بسهم يتجه نحو الذرة الأكثر كهرسلبية.



الرابطة الشاردية الجزيئات غير القطبية الجزيئات القطبية

الشكل (4-3): مركبات (غير قطبية، قطبية، شاردية).

يتم التعبير عن درجة قطبية الرابطة بحساب عزم ثقلي الأقطاب الذي يعطى بالعلاقة:

$$\overrightarrow{\mu} = q \cdot \vec{l}$$

حيث $\overrightarrow{\mu}$ عزم ثقلي الأقطاب ويقدر بالدبياي (D).

q الشحنة الكهربائية الجزئية δ وتقدر esu وتحدة كهربائية ساكنة.

l المسافة بين مراكز الشحنات الجزئية السالبة والموجبة وتقدر بالسنتيمتر.

ومن الجدير بالذكر أن: 1 ديباي يساوي 10^{-18} esu × سم.

يستفاد من معرفة عزم ثانوي القطب لمركب ما في تحديد مدى قطبية الرابطة ونسبة الصفة الشاردية فيها، لتوسيع ذلك نقوم بحساب نسبة الصفة الشاردية في مركب فلور الهيدروجين H – F علمًا أن عزم ثانوي الأقطاب لهذا المركب يساوي 1.98 ديباي وأن طول الرابطة في الجزيء 0.92 A° وذلك كما يلي:

$$1.98 \text{ ديباي} = 1.98 \times 10^{-18} \text{ esu} \times \text{cm}$$

$$0.92 \text{ A}^{\circ} = 0.92 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

من العلاقة: $(q = \delta)$, $\mu = q \cdot \ell$

$$\delta = \mu / \ell = 1.98 \times 10^{-18} / 0.92 \times 10^{-8} = 2.15 \times 10^{-10} \text{ esu}$$

بما أنه في الرابطة الشاردية يحدث انتقال كامل للإلكترون من ذرة إلى أخرى، لذلك يمكن تقدير نسبة الصفة الشاردية في الرابطة القطبية من العلاقة:

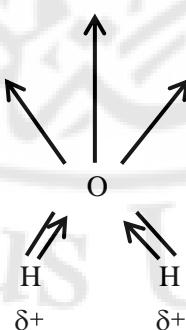
$$B\% = \delta/e = 2.15 \times 10^{-10} / 4.8 \times 10^{-10} = 44.8\%$$

الإلكترون (4.8×10^{-10} esu)

تتوقف قطبية الجزيء على بنيته أي كيف يتم توضع الذرات المكونة له في الفراغ، ولبيان ذلك ندرس تطبيق كل من H_2O , CO_2 , في الجزيء CO_2 تكون قيمة عزم ثانوي القطب متساوية للصفر على الرغم من اختلاف كهرسليمة كل من الأوكسجين والكربون، ويفسر ذلك بأن الجزيء CO_2 له بنية خطية وبالتالي فإن محصلة عزم ثانوي القطب للرابطتين O – C تكون متساوية للصفر لأنهما شعاعان متعاكسان بالاتجاه على الحامل نفسه.



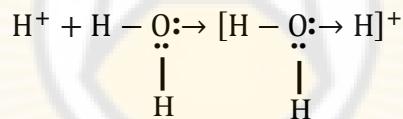
أما جزيء الماء فيتميز بأنه قطبي حيث: ديباي 1.86



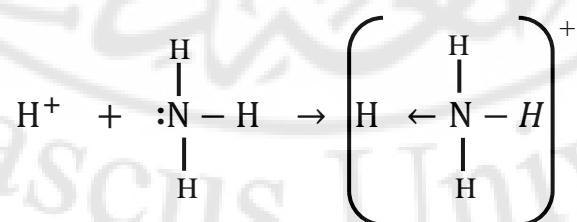
يحدد الفرق بين كهرسلبية الذرتين المرتبطتين طبيعة الرابطة التي تتشكل بينهما، فإذا كان الفرق بين كهرسلبية الذرتين المرتبطتين مساوياً (1.7) تكون نسبة كل من الصفة الشاردية والصفة المشتركة للرابطة متساوية 50%. وإذا كان الفرق في كهرسلبية الذرتين المرتبطتين أكبر من (1.7) تكون نسبة الصفة الشاردية للرابطة أكبر من 50% وتكون نسبة الصفة المشتركة للرابطة أقل من 50%. وعلى العكس من ذلك إذا كان الفرق بين كهرسلبية الذرتين المرتبطتين أقل من (1.7) تكون نسبة الصفة المشتركة أكبر من نسبة الصفة الشاردية للرابطة.

6-4- الرابطة المشتركة التساندية:

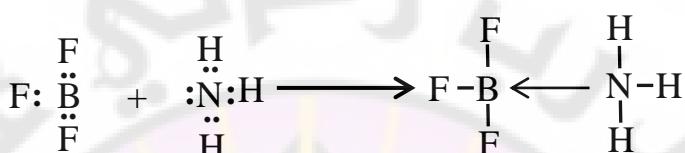
تُعد الرابطة التساندية حالة خاصة من الرابطة المشتركة، حيث تقدم كل ذرة من الذرتين المرتبطتين إلكتروناً واحداً وينتج عن ذلك زوج إلكتروني مشترك بين الذرتين أما الرابطة التساندية فإن إحدى الذرتين تقدم زوجاً من الإلكترونات وتسمى الذرة المانحة وتقدم الذرة الأخرى مداراً فارغاً تستقبل فيه الزوج الإلكتروني وتسمى بالذرة الآخذة. مثل ذلك شاردة الهيدروجين.



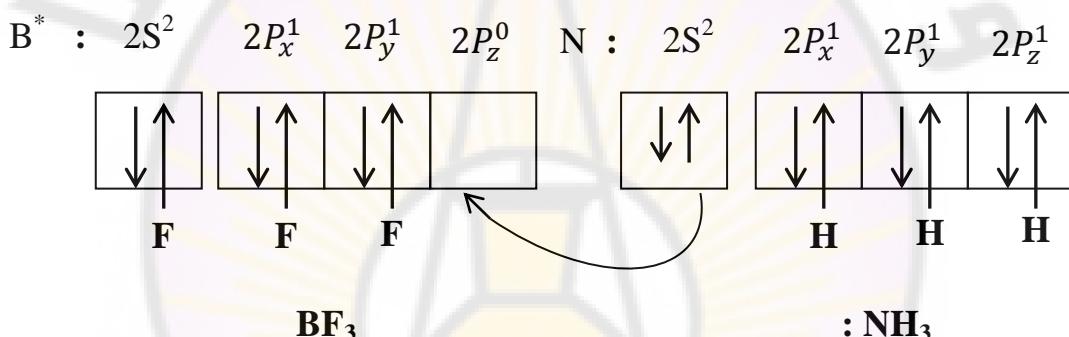
حيث يتم تشكيل الرابطة التساندية بين شاردة الهيدروجين H^+ التي تعتبر في مثالنا الذرة الآخذة وذرة الأوكسجين التي تقدم زوجاً من الإلكترونات وتعتبر الذرة المانحة. وكذلك فإن شاردة الأمونيوم (NH_4^+) تنشأ من تفاعل غاز النشار الذي يحتوي على ذرة الأزوت المانحة للزوج الإلكتروني وشاردة الهيدروجين الموجبة H^+ التي تقدم مداراً فارغاً وتعتبر الذرة الآخذة:



عند ارتباط غاز النشارد NH_3 مع ثلاثي فلور البور BF_3 تُعد ذرة الآزوت الذرة المانحة للزوج الإلكتروني وتُعد ذرة البور في جزيء BF_3 الذرة الأخذة التي تقدم مداراً فارغاً. ويمكن التعبير عن حدوث هذا الارتباط بالمعادلة التالية:



ويوضح المخطط التالي كيفية تشكيل الرابطة التساندية بين BF_3 و NH_3 :



ومن الجدير بالذكر أن الرابطة التساندية المتشكلة بهذه الطريقة (طريقة المنح والاستقبال) ليست شكلاً خاصاً من أشكال الروابط الكيميائية وإنما هي إحدى طرائق تشكيل الرابطة المشتركة.

4-7- خواص الرابطة المشتركة:

1. طول الرابطة: هو المسافة الكائنة بين نواتي الذرتين المرتبطتين برابطة مشتركة لتشكل جزء المركب، ويبين الجدول (4-2) متوسط طول الرابطة بين ذرات بعض العناصر المختلفة.

الجدول (4-2): بعض طاقة الروابط وطول الروابط

الرابطة	طاقة الرابطة	طول الرابطة	الرابطة	طاقة الرابطة	طول الرابطة	الرابطة	طاقة الرابطة	طول الرابطة
$H - H$	435	74	$C - C$	347	154	$N - N$	163	145
$H - C$	414	110	$C = C$	611	134	$N = N$	418	123
$H - N$	389	100	$C \equiv C$	837	120	$N \equiv N$	946	109
$H - O$	464	97	$C - N$	305	147	$N - O$	230	136
$H - S$	368	132	$C = N$	615	128	$N = O$	590	115
$H - F$	569	101	$C \equiv N$	891	116	$O - O$	142	145
$H - Cl$	431	136	$C - O$	360	143	$O = O$	498	121
$H - Br$	368	151	$C = O$	728	123	$F - F$	159	128
$H - I$	297	170	$C - Cl$	326	177	$Cl - Cl$	243	199
						$Br - Br$	192	228
						$I - I$	151	266

2. زاوية الرابطة: هي الزاوية المحصورة بين الرابطتين اللتين ترتبطان بالذرة المركزية. فزاوية الرابطة في جزيء الماء تساوي 104.5° وزاوية الرابطة في جزيء CO_2 هي 180° وفي جزيء الميثان 109.5° وفي جزيء النشادر 107° .

3. طاقة الرابطة: هي الطاقة الناتجة عن تشكيل الرابطة بين ذرتين موجودتين في الحالة الغازية. ويبين الجدول (4-2) طاقة الرابطة لعدد من الروابط الأحادية، يتضح من الجدول أن طاقة الرابطة مقدار موجب دوماً، كما يلاحظ أن طاقة الرابطة المشتركة القطبية تكون أكبر من طاقة الرابطة المشتركة غير القطبية، ومن العوامل التي تؤثر بشكل واضح في طاقة الرابطة المشتركة عدد الأزواج الإلكترونية المشتركة بين الذرتين، هذا يعني أن طاقة الرابطة الثنائية والثلاثية تكون أكبر منها من أجل الرابطة المشتركة الأحادية، مثل ذلك الجدول (4-3) الذي يقارن بين طاقات الروابط الأحادية والثنائية والثلاثية التي تتشكل بين ذرات عدد من العناصر المختلفة.

الجدول (3-4): طاقات الروابط

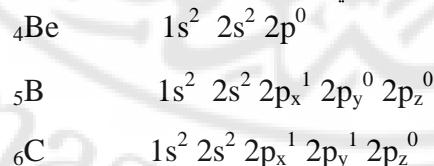
طاقة الرابطة	الرابطة الثلاثية	طاقة الرابطة	الرابطة الثنائية	طاقة الرابطة	الرابطة الأحادية
820	$C \equiv C$	612	$C = C$	347	$C - C$
890	$C \equiv N$	615	$C = N$	293	$C - N$
1075	$C \equiv O$	715	$C = O$	351	$C - O$
—	—	477	$C = S$	259	$C - S$
941	$N \equiv N$	418	$N = N$	159	$N - N$
—	—	607	$N = O$	222	$N - O$
—	—	498	$O = O$	138	$O - O$
—	—	498	$S = O$	347	$S - O$

8-4- تهجين المدارات الذرية:

رأينا سابقاً أن الذرة لا تستطيع أن تشكل روابط مشتركة ما لم يكن لديها عدد من الإلكترونات المفردة وفي الواقع فإن عدد الروابط المشتركة التي يمكن أن تشكلها الذرة يتوقف على عدد الإلكترونات التكافؤ المفردة وغير المتزاوجة أي التي توجد بمفردتها في المدار الذري. فذرة الهيدروجين مثلاً تحتوي على إلكترون واحد غير متزاوج لذلك يمكنها أن تشكل رابطة مشتركة واحدة، وهذا ما نعرفه في الواقع عبر ذرة الهيدروجين، وذات الشيء بالنسبة لذرة الفلور التي تحتوي على إلكترون واحد غير متزاوج لذلك تشكل ذرة الفلور رابطة مشتركة واحدة، بينما لا تستطيع ذرات الغازات الخاملة أن تشكل روابط لأنها لا تحتوي على الإلكترونات غير متزاوجة في طبقتها الأخيرة. فإذا حاولنا تطبيق فكرة إسهام الإلكترونات غير المتزاوجة في تشكيل الروابط المشتركة على جزيئات أخرى عدا الهيدروجين والهالوجينات والغازات الخاملة، فإننا نصادف عدداً من المشاكل لأنأخذ على سبيل المثال ثلاث ذرات هي:

(البيريليوم 4Be ، البور 5B ، الكربون 6C)

فيكون التوزيع الإلكتروني لهذه الذرات وفق ما يلي:

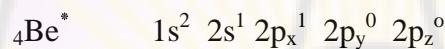
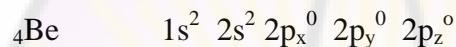


من التوزيع الإلكتروني لهذه الذرات يتضح أن ذرات البيريليوم لا يمكنها تشكيل روابط مشتركة في حين أن ذرة البور يمكنها تشكيل رابطة مشتركة واحدة وذرة الكربون

يمكّنا تشكيل رابطتين مشتركتين. لكن الدراسات التجريبية تبيّن لنا خطأ هذه التنبؤات فذرة البيريليوم تشكّل رابطتين في مركب BeF_2 وذرة البور تشكّل ثالث روابط في مركب BF_3 وذرة الكربون تشكّل أربع روابط في مركب غاز الميتان CH_4 , لإيصال هذه التناقض وغيره لا بد من تعديل نظرية إسهام الإلكترونات التكافؤ في تشكيل الروابط المشتركة, بحيث تشمل إسهام مدارات جديدة في تشكيل الروابط المشتركة, تدعى هذه المدارات بالمدارات الهجينية.

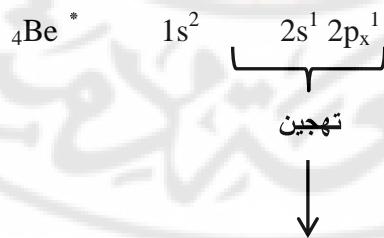
- تهجين المدارات من النوع SP:

لكي تستطيع ذرة البيريليوم تشكيل رابطتين مشتركتين فلا بد أن تحتوي على إلكترونين غير متزاوجين ويتم ذلك بإعطاء الذرة مقداراً من الطاقة فتنقل ذرة البيريليوم من الحالة الأساسية إلى الحالة المثار:

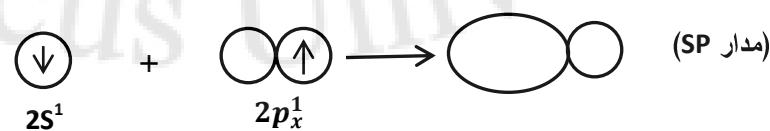


وبذلك يصبح بإمكان ذرة البيريليوم المثار تشكيل رابطتين مشتركتين لكن هاتين الرابطتين مختلفتان لأن إحدى هاتين الرابطتين تتشكّل من تداخل المدار $2S$ لذرة البيريليوم مع المدار $2P_z$ لذرة الفلور والثانية تتشكّل من تداخل المدار $2P_x$ لذرة البيريليوم مع المدار $2P_z$ لذرة الفلور.

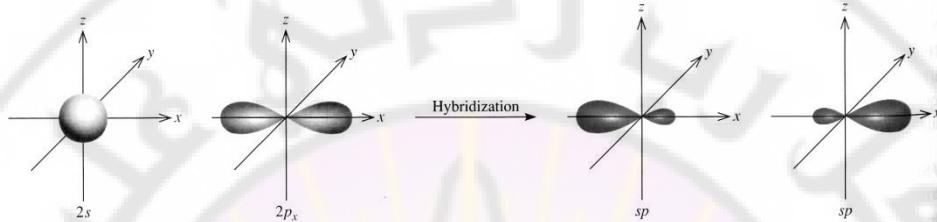
لكن الدراسات التجريبية تؤكّد أن هاتين الرابطتين متماثلتان من حيث طول كل منها، وأيضاً من حيث طاقة الرابطة. هذا يعني أن المدارين اللذين تستخدمهما ذرة البيريليوم في تشكيل الروابط، يجب أن يكونا من نوع واحد، وحسب مصطلحات المدارات الذرية يقال أن المدارين S و P في ذرة البيريليوم قد جرى تهجينهما ليعطيا مدارين هجينين متماثلين من النوع SP.



مدارين هجينين يحتوي كل منها على إلكترون غير متزاج



يؤدي تداخل كل من هذين المدارين الهجينين مع المدار الذري لذرة الفلور إلى تشكيل رابطتين من النوع σ ويكون توضع هاتين الرابطتين على خط مستقيم واحد، بحيث تكون الزاوية بينهما متساوية 180° ، انظر الشكلين (4-4a) و (4-4b).



الشكل (4-4a): تشكل المدار الهجين sp من تداخل مدار واحد $2s$ مع مدار واحد $2p$



الشكل (4-4b): الشكل الخطى لجزيء $BeCl_2$ والذي يوضح تهجين sp لذرة البيريليوم المداران الهجينان sp يرتبطان مع المدارات $3p$ لذرتى الكلور ويشكلان روابط مشتركة.

فالتهجين بالتعريف: هو دمج عدد من المدارات الذرية المختلفة بالنوع لتعطي العدد نفسه من مدارات هجينة متماثلة تماماً.

- التهجين من النوع SP^2

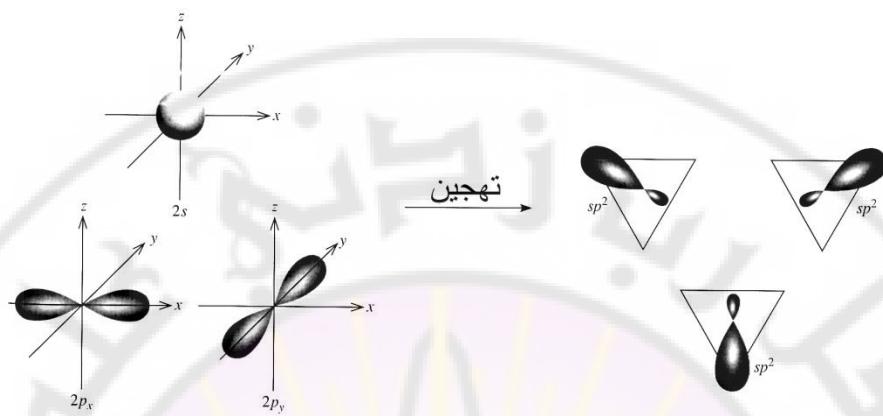
مثال على هذا النوع من التهجين الجزيء (BF_3):

الحالة الأساسية	5B	$1S^2$	$2S^2$	$1p_x^1$	$2p_y^0$	$2p_z^0$
الحالة المثاررة	${}^5B^*$	$1S^2$	$2S^1$	$1p_x^1$	$2p_y^1$	$2p_z^0$

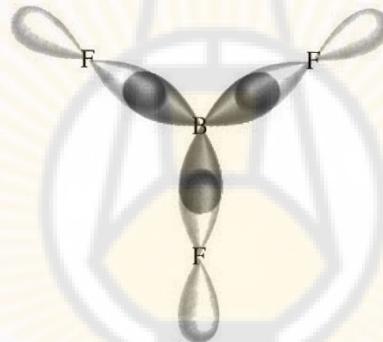
$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\text{تهجين من نوع } SP^2}$

نحصل على ثلاثة مدارات هجينة تقع في مستوى واحد وتتجه نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع تقع نواة ذرة البور في مركزه والزاوية بين المدارات المتشكلة SP^2 هي 120° .

تشكل الروابط المشتركة الثلاث من تداخل مدار هجين SP^2 مع مدار غير هجين $2P_Z$ من ذرة الفلور لتشكل رابطة مشتركة من النوع $\sigma_{SP_2-2P_Z}$ ، انظر الشكلين (5-4a) و (5-4b).



الشكل (5-4a): تشكل مدارات sp^2 الهرجينة من تداخل مدار واحد من $2s$ ومداران من $2p$. تتجه المدارات sp^2 الثلاثة من مركز مثلث متساوي الأضلاع باتجاه رؤوسه الثلاث.



الشكل (5-4b): المدارات الهرجينة sp^2 من ذرة البور ترتبط مع المدارات $2p$ من الفلور جزيء BF_3 مستوي و الزوايا $FBF = 120^\circ$.

- التهجين من النوع $:SP^3$

ممثل على هذا النوع من التهجين جزيء (CH_4):

الحالة الأساسية C $1S^2 \quad 2S^2 \quad 2p_x^1 \quad 2p_y^1 \quad 2p_z^0$

الحالة المثاررة C^* $1S^2 \quad 2S^1 \quad 2p_x^1 \quad 2p_y^1 \quad 2p_z^1$

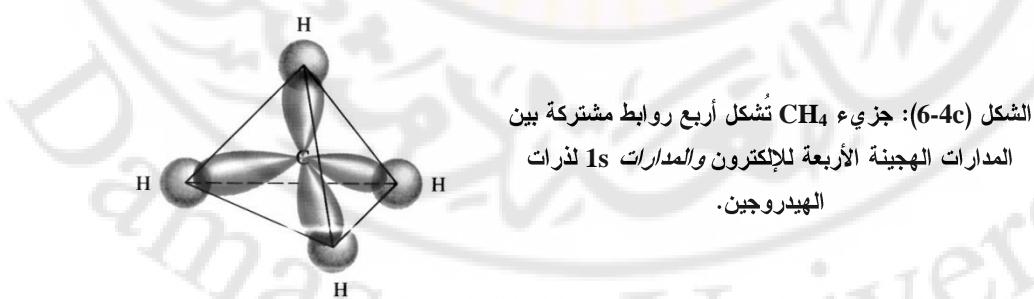
تهجين من نوع sp^3

تشكل نتيجة التهجين أربعة مدارات هجينية متماثلة من النوع SP^3 تتجه نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم بحيث تكون الزاوية بين كل مدارتين متجاورتين 109.5° وتكون ذرة الكربون في مركز رباعي الوجوه المنتظم هذا، انظر الشكلين (6-4a) و (6-4b).

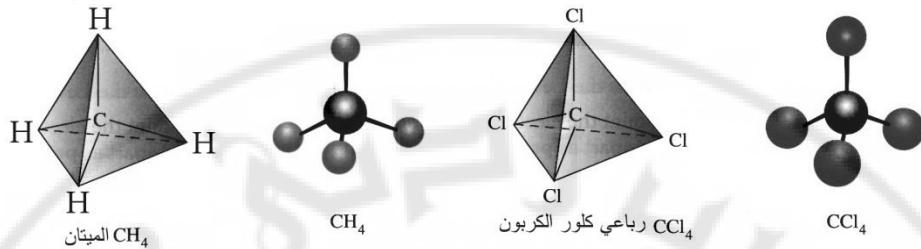


الشكل (6-4b): أشكال المدارات الهجينة الأربعية الناتجة عن تداخل مدار واحد $2s$ مع ثلاثة مدارات $2p$. تتجه المدارات الهجينة من مركز رباعي وجوه منتظم باتجاه الرؤوس الأربعية له.

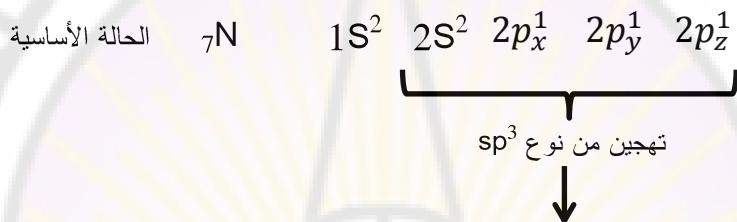
تتدخل المدارات الأربعية الهجينة sp^3 مع أربعة مدارات $1s$ لأربع ذرات هيدروجين وتتشكل أربع روابط مشتركة من النوع $\sigma_{C_{sp^3}-H_{1s}}$ ، الشكل (6-4c) يظهر الشكل الفراغي لجزيء الميتان.



يظهر الشكل (7-4) أشكال مماثلة للميتان مثل رباعي كلور الكربون وهي جزيئات غير قطبية لأن الروابط القطبية في CCl_4 ينفي بعضها بعضًا.



- التهجين من النوع SP^3 في جزيء النشادر (NH_3):

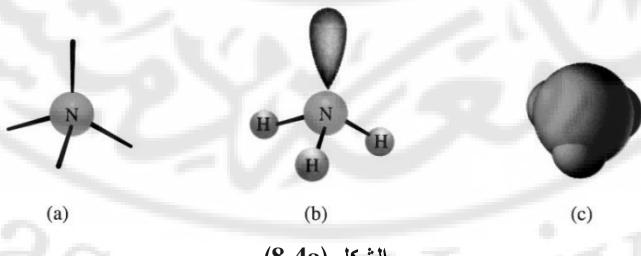


أربع مدارات هجينة متماثلة ثلاثة منها تحتوي إلكتروناً واحداً

غير متراوحة والمدار الرابع يحتوي على زوج من

الإلكترونات يسمى بالزوج الحر لذرة الآزوت

تنتج المدارات الأربع المتشكلة نحو رؤوس رباعي وجوه مشوه بحيث تكون الزاوية بين كل مدارين متباين 107° , لذلك يكون التوضع الهندسي لجزيء النشادر بشكل هرم توجد ذرة الآزوت في رأسه وذرات الهيدروجين في قاعدته يؤدي تداخل كل مدار هجين من النوع SP^3 مع المدار $1s$ من الهيدروجين إلى تشكيل رابطة σ_{sp^3-1s} , انظر الشكل .(8-4a)

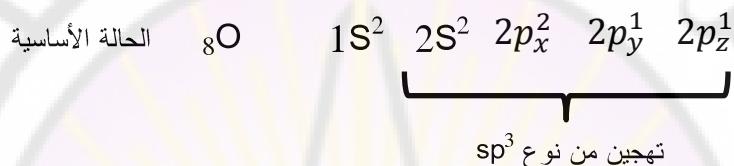


يعود سبب تشوه رباعي الوجه إلى تناقض الأزواج الإلكترونية فيما بينها. يكون التناقض قوياً بين الأزواج المترابطة يليه بالقوة التناقض بين الزوج الحر والزوج الرابط وأخيراً التناقض بين الزوج الرابط والزوج الرابط.

التناقض بين زوج رابط/زوج حر < التناقض بين زوج حر/زوج رابط < التناقض بين زوج

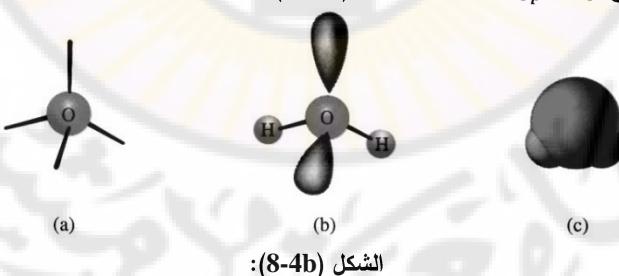
حر/زوج حر

- التهجين SP^3 في جزيء الماء (H_2O) :



تهجين من نوع sp^3

نتيجة التهجين تتشكل أربعة مدارات هجينية متماثلة بالشكل يحوي مداران منها على إلكترون واحد غير متزاوج، بينما يحوي كل من المدارين الآخرين على زوج من الإلكترونات، ويؤدي تداخل المدارين الهجينين SP^3 الذي يحوي كل منهما على إلكترون غير متزاوج مع المدار $1S$ من الهيدروجين إلى تشكيل رابطتين من النوع σ_{sp^3-1s} لذلك يكون جزيء الماء على شكل زاوية وتكون الزاوية بين الرابطتين مساوية 104.5° ، الرابطتان $(O-H)$ من النوع sp^3-1s انظر الشكل (8-4b).



الشكل (8-4b):

٤-٩- القوى بين الجزيئات:

تُعد القوى بين الجزيئات المسؤولة عن حيوان الغازات عن الحالة المثلثة وتنظر هذه القوى بشكل أكثر وضوحاً في حالة المادة المكثفة مثل الحالة السائلة والحالة الصلبة للمادة، يؤدي انخفاض درجة الحرارة إلى نقص الطاقة الحركية لجزيئات الغاز، وعندما تنخفض درجة الحرارة لدرجة كافية تصبح الطاقة الحركية لجزيئات الغاز غير كافية للتغلب على قوى

التجاذب فيما بينها، وفي هذه المرحلة تجتمع جزيئات الغاز لتشكل نقطة من السائل يعرف الانقلال من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة بالتكامل.

على العكس من ذلك فإن القوى داخل الجزيئات هي التي تمسك الذرات مع بعضها داخل الجزيء، تعمل القوى داخل الجزيئات على ثبيت الجزيئات بينما تُعد القوى بين الجزيئات المسؤول الأول عن خواص الجزيئات المجمعة مثل درجة الانصهار ودرجة الغليان.

وبشكل عام فإن القوى بين الجزيئات تكون أضعف بكثير من الروابط داخل الجزيئات فتكون الطاقة اللازمة لتغيير السائل أقل بكثير من الطاقة اللازمة لتفكيك الروابط داخل جزيء السائل، مثال ذلك: يستهلك تغيير مول واحد من الماء عند درجة غليانه مقداراً من الطاقة يساوي KJ/mol 41، لكن الطاقة اللازمة لتفكيك الرابطين (O-H) في جزيء الماء تساوي KJ/mol 930، لذلك فإن درجة غليان المواد الكيميائية تعكس بشكل أو بآخر مدى شدة القوى بين جزيئات السائل. لذلك يجب صرف كمية من الطاقة عند درجة غليان السائل للتغلب على القوى بين جزيئاته قبل أن يتحول السائل إلى الطور البخاري، فإذا كانت الطاقة اللازمة لفصل جزيئات المادة A أكبر من الطاقة اللازمة لفصل جزيئات المادة B فإن ذلك يعني أن جزيئات المادة A ترتبط مع بعضها بعضاً بقوة أشد من القوة التي تربط بها جزيئات المادة B وبالتالي فإن درجة غليان المادة A تكون أعلى من درجة غليان المادة B ويمكن تطبيق المبدأ نفسه على درجة الانصهار للمواد الكيميائية المختلفة وبشكل عام فإن درجة انصهار المواد الكيميائية تزداد مع زيادة قوة القوى بين جزيئات هذه المواد.

لدراسة خواص المادة في حالتها المكونة (السائلة، الصلبة) يجب أن نفهم الأنواع

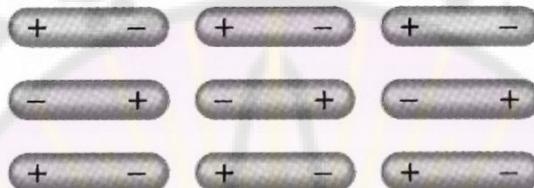
المختلفة لقوى بين الجزيئات وهي:

- قوى التجاذب ثنائي قطب - ثنائي قطب.
- الرابطة الهيدروجينية.
- قوى فاندرفالس.

بالاعتماد على الطور الذي توجد فيه المادة وطبيعة الروابط الكيميائية التي توجد في جزيء المادة ونوع العناصر التي توجد في هذا الجزيء يمكن أن يساهم أكثر من نوع واحد من القوى بين الجزيئات في التأثير المتبادل الكلي بين هذه الجزيئات.

- قوى التجاذب بين ثانيات الأقطاب:

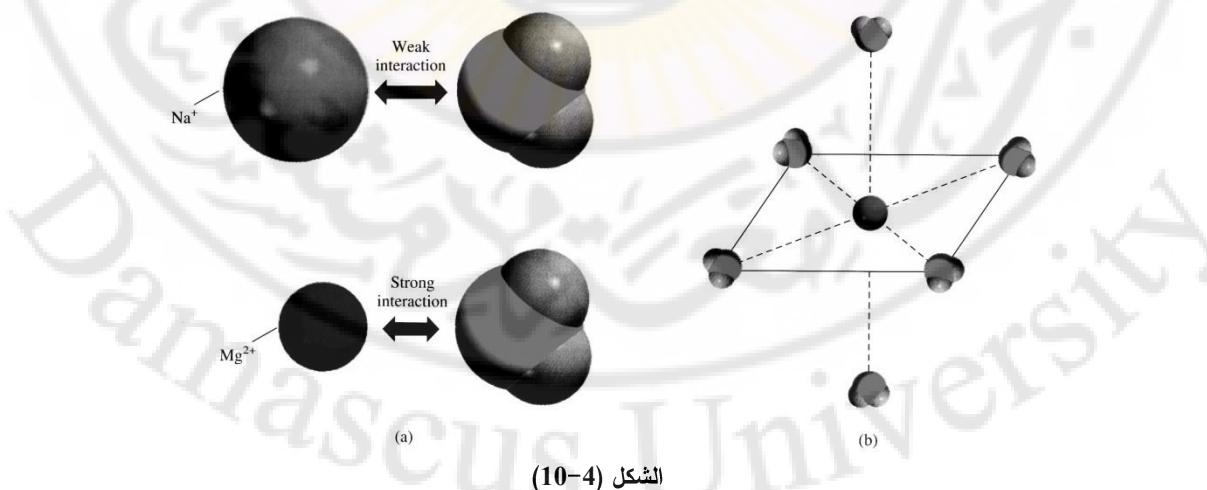
قوى التجاذب بين ثانيات الأقطاب هي قوى تجاذب كهربائي ساكن بين الجزيئات القطبية التي يكون لها عزم ثنائي قطب ويبين الشكل (4-9) توجيه الجزيئات القطبية في الحالة الصلبة أما في الحالة السائلة فإن الجزيئات القطبية تحاول الاصطفاف بشكل يزيد من قوى التجاذب الكهربائي الساكن فيما بينها.



الشكل (4-9) الجزيئات التي تمتلك عزم ثنائي قطب تتجه للاصطفاف بشكل تكون فيه الأقطاب متعاكسة ويكون الاستقطاب في الحالة الصلبة أعظمياً.

- قوى التجاذب بين الشاردة والجزيئات القطبية:

يشرح قانون كولون قوى التجاذب بين الشاردة (الموجبة أو السالبة) والجزيئات القطبية، تعتمد شدة قوى التأثير المتبادل على شحنة وحجم الشاردة وعلى مقدار عزم ثنائي الأقطاب، يكون التأثير المتبادل للشاردة الموجبة مع الجزيء القطبي أقوى من التأثير المتبادل للشاردة السالبة التي تملك مقدار الشحنة نفسه مع ذات الجزيء القطبي، بسبب كون الشوارد الموجبة عادة أصغر من الشوارد السالبة.



الشكل (10-4)

يبين الشكل (10-4) التأثير المتبادل بين شوارد الصوديوم Na^+ والمغنزيوم Mg^{+2} مع جزيء الماء، الذي له عزم ثانوي الأقطاب مساوٍ ($\mu = 1.87d$)، بما أن شاردة المغنيزيوم لها شحنة أكبر ونصف قطر شاردي ($r = 78 pm$) أصغر من نصف قطر شاردة الصوديوم ($r = 98 pm$). فإن التأثير المتبادل بين شاردة المغنيزيوم وجزيء الماء يكون أقوى من التأثير المتبادل بين شاردة الصوديوم وجزيء الماء. يلاحظ ذات الشيء من أجل الشوارد السالبة التي لها شحنات وحجوم مختلفة.

- قوى التأثير المتبادل المترافق:

ما هو التأثير المتبادل الذي يظهر بين الجزيئات غير القطبية؟ للإجابة على هذا السؤال يمكن العودة إلى الشكل (11-4) الذي يوضح أنه عند وضع شاردة أو جزيء قطبي بالقرب من جزيء غير قطبي فإن توزع الإلكترونات داخل الجزيء غير القطبي يختل بسبب التأثير المتبادل بين هذا الجزيء والشاردة أو الجزيء القطبي ويؤدي ذلك إلى نشوء ثانوي قطب يعرف باسم ثانوي قطب تحريري.



الشكل (11-4)

- a - التوزع الكروي للشحنة في ذرة الهليوم.
- b - اختلاف توزع الشحنة الناتج عن اقتراب الشاردة الموجبة.
- c - اختلاف توزع الشحنة الناتج عن اقتراب ثانوي القطب.

يسمى التأثير المتبادل بين شاردة وثنائي القطب التحريري بالتأثير المتبادل بين شاردة وثنائي القطب التحريري ويدعى التأثير المتبادل بين جزء قطبي وثنائي قطب التحريري بالتأثير المتبادل لجزء قطبي ثانوي القطب تحريري.

تتوقف أرجحية تشكيل ثنائي القطب التحريري ليس على مقدار شحنة الشاردة أو مقدار عزم ثنائي القطب للجزء القطبي فقط، وإنما على قابلية الجزء غير القطبي للاستقطاب، أي على سهولة اختلال توزع الإلكترونات داخل الجزء غير القطبي، وبشكل عام فإن قوة التأثير المتبادل الناتجة عن تشكيل ثنائية أقطاب صغيرة أو لحظية تزداد مع زيادة الكتلة المولية، لأن الجزيئات ذات الكتلة المولية الكبيرة تحوي عادة على عدد أكبر من الإلكترونات، زد على ذلك أن الجزيئات ذات الكتلة المولية الكبيرة تحوي عادة على ذرات ذات كتلة ذرية كبيرة التي يكون اختلال توزعها الإلكتروني أسهل لأن الإلكترونات الطبقية الخارجية في هذه الذرات تكون أقل ارتباطاً مع نوى هذه الذرات.

يبين الجدول (4-4) درجات انصهار مواد متشابهة مؤلفة من جزيئات غير قطبية كما هو متوقع فإن درجة انصهار هذه المواد تزداد مع زيادة عدد الإلكترونات في هذه الجزيئات، بما أن هذه الجزيئات جميعها غير قطبية فإن قوى التأثير المتبادل بين جزيئاتها هي قوى التأثير المتبادل المتفرق.

الجدول (4-4): درجات انصهار المركبات غير القطبية.

درجة الانصهار	المركبات
-182.5	CH_4
-150.0	CF_4
-23.0	CCl_4
90.0	CBr_4
171.0	Cl_4

في كثير من الحالات تكون قوى التأثير المتبادل المتفرق متساوية أو أكبر من قوى التأثير المتبادل بين ثنائية الأقطاب لإيضاح ذلك نقارن درجة غليان مركب CH_3F (-78.4°C) ومركب CCl_4 (76.5°C)، وعلى الرغم من أن مركب CH_3F له عزم ثنائي قطب (1.8D) فإنه يغلي بدرجة حرارة أخفض بكثير من درجة غليان مركب CCl_4 الذي يمكن اعتباره جزء قطبي غير قطبي ويعد سبب ارتفاع درجة غليان CCl_4 بالمقارنة مع درجة غليان CH_3F إلى احتواء جزيئاته على عدد أكبر من

الإلكترونات هذا يعني أن قوى التأثير المتبادل المترافق بين جزيئات CCl_4 أكبر من مجموع قوى التأثير المتبادل المترافق والتأثير المتبادل لثنائيات الأقطاب بين جزيئات CH_3F .

- الرابطة الهيدروجينية:

نرى في الجدول (4-5) مقارنة الخواص الفيزيائية لكل من $O, H_2S, H_2O, H_2Se, H_2Te$ يتضح من هذه المقارنة أن الخواص الفيزيائية للماء (درجة الانصهار، درجة الغليان، حرارة التبخر) مرتفعة جداً ولا يمكن تفسيرها بـ لزيادة الكثافة المولية لهذه المواد الكيميائية الأربع فإذا كانت الخواص الفيزيائية للماء تتبع ذات الترتيب للخواص الفيزيائية للمواد الثلاث الأخرى، يمكننا أن نتوقع أن درجة انصهار الماء يجب أن تكون أخفض من الدرجة $85.5^{\circ}C$ وأن درجة غليان الماء يجب أن تكون أخفض من الدرجة $60^{\circ}C$. فما هو سبب كون الماء يخضع لهذه الحالات الشاذة؟ لأن جزيئات الماء في الحالة السائلة تكون متتماسكة فيما بينها بقوة أكبر من تماسك الجزيئات الأخرى لنفس عناصر المجموعة. تسمى قوة التماسك بين جزيئات الماء في الحالة السائلة بالرابطة الهيدروجينية التي تعمل كرابطة ضعيفة جداً بين جزيئين قطبيين، تتشكل الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات القطبية التي تحتوي على ذرات من الهيدروجين ترتبط بذرة صغيرة الحجم ذات كهرسلبية شديدة مثل الفلور والأوكسجين والأزوت ($N-H, O-H, F-H$) والرابطة الهيدروجينية عبارة عن قوة التجاذب بين ثنائيات الأقطاب في الجزيئات القطبية التي تحتوي على هذه الروابط القطبية.

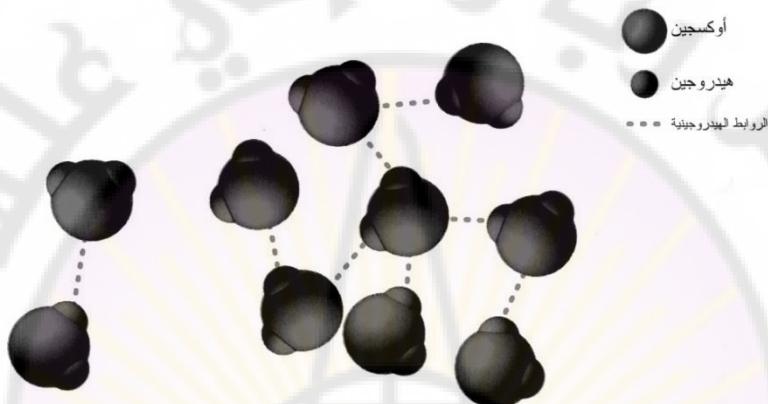
الجدول (4-5): الخواص الفيزيائية للماء وبعض المركبات الهيدروجينية الأخرى

الصيغة	اللون	الكتلة الجزيئية (g/mol)	درجة الانصهار (°C)	درجة الغليان (°C)	درجة الانصهار (J/g(cal/g))	حرارة التبخر (J/g(cal/g))
H_2O	عدم اللون	18.02	0.00	100.0	335 (80.0)	2.26×10^3 (540)
H_2S	عدم اللون	34.09	-85.5	-60.3	69.9 (16.7)	548 (131)
H_2Se	عدم اللون	80.98	-65.7	-41.3	31 (7.4)	238 (57.0)
H_2Te	عدم اللون	129.6	-49	-2	-	179 (42.8)

في الماء نوعان من الروابط هما الرابطة المشتركة بين ذرتي الهيدروجين وذرة الأوكسجين داخل جزيء الماء، والرابطة الهيدروجينية التي بين ذرات الهيدروجين وذرات الأوكسجين التي في جزيئات الماء المختلفة.

فالروابط الهيدروجينية هي روابط تتشكل بين ذرات الهيدروجين وذرات (N, O, F) في جزيئات مختلفة ويعود سبب تشكيل هذه الروابط إلى قوى التجاذب الكهربائي الساكن، وعلى الرغم من ضعف الروابط الهيدروجينية فإنها ذات أهمية كيميائية كبيرة.

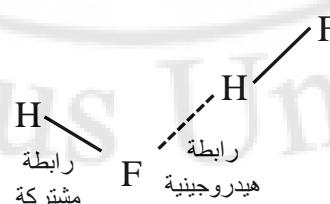
يمكن لذرة الأوكسجين في جزيء الماء أن تشكل رابطتين هيدروجينيتين، وذلك عبر الأزواج الإلكترونية لذرة الأوكسجين ويبين الشكل (4-12) شكل الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين من الماء، والروابط الهيدروجينية بين ثمان جزيئات من الماء، حيث يدل الخط المنقط على وجود الرابطة الهيدروجينية.



الشكل (4-12). الروابط الهيدروجينية: يكون الماء في الحالة السائلة والصلبة على شكل تجمعات ترتبط فيها جزيئات الماء بعضها بعضاً بروابط هيدروجينية.

في الماء تكون كل جزيئة مربطة مع الجزيئات الأخرى المجاورة بروابط هيدروجينية لتشكل تجمعاً ثلاثي الأبعاد من جزيئات الماء، ويُعدّ تشكل الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء السبب الرئيسي لارتفاع خواصه الفيزيائية بالمقارنة مع الخواص الفيزيائية للمركبات المماثلة التي تشكلها عناصر نفس المجموعة.

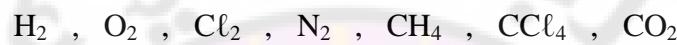
عدم تشكل الروابط الهيدروجينية بين جزيئات H_2S يكون بسبب وجود S في الحالة الغازية وليس في الحالة السائلة عند وجوده في درجة حرارة الغرفة. يشكل عنصر الفلور ، الذي يعتبر من أكثر العناصر كهرسلبية روابط هيدروجينية قوية تكون كافية لجعل جزيئات فلور الهيدروجين توجد بشكل جزيئات ثنائية H_2F_2 ، ويشكل تجمعات جزيئية مؤلفة من عدد أكبر من الجزيئات₂ (HF_2) ونبين فيما يلي تشكل الروابط الهيدروجينية في الجزيئات الثنائية لمركب فلور الهيدروجين (H_2F_2).



ومن الجدير بالذكر أن طاقة الرابطة الهيدروجينية تتراوح بين $(40 - 15) \text{ K/mol}$.

- قوى فاندر فالس:

يُعد عزم ثنائي الأقطاب لجزيء الميتان المتوازن مساوياً للصفر، وهو بذلك جزيء غير قطبي حاله كحال عدد كبير من الجزيئات اللاقطبية.

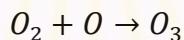


والسؤال ما هي القوى التي تربط بين الجزيئات اللاقطبية سائلة أم صلبة؟

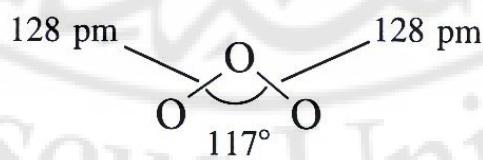
يلاحظ أن عزم ثنائي الأقطاب مثلاً في جزيء الميتان يساوي الصفر، ولكن مع الأخذ بالحسبان أن الإلكترونات داخل الجزيء بحركة دائمة، ففي لحظة ما من الزمن يتغير توزع هذه الإلكترونات، الأمر الذي يؤدي إلى نشوء ثنائي أقطاب صغير لحظي يؤثر بدوره في توزع الكثافة الإلكترونية في الجزيء المجاور مؤدياً بذلك إلى نشوء ثنائي أقطاب جديد في الجزيء المجاور، يؤدي التأثير المتبادل بين ثنائيات الأقطاب في الجزيئات المختلفة إلى تجاذب هذه الجزيئات بعضها إلى بعض، تدعى هذه القوى التي تربط بين الجزيئات اللاقطبية قوى فاندر فالس (Vander waals) نسبة للعالم الذي اقترحها.

10-4- الطنين:

يكون غاز الأوكسجين بشكل جزيء ثنائي الذرة O_2 ، كما يكون بشكل جزيء ثلاثي الذرة O_3 الذي يعرف باسم غاز الأوزون. يتوضع غاز الأوزون في طبقة السترatosفير كما يتوضع في طبقات الجو السفلى نتيجة لحدوث التفاعلات الكيميائية التي تتم بتأثير أشعة الشمس وفق المعادلة التالية:



تبين الدراسات التجريبية لجزيء الأوزون أن طول الرابطة O-O في جزيء الأوزون يساوي 128 pm، وأن الزاوية بين الرابطتين O-O-O تساوي 117° ، هذه المعطيات تجعلنا نقترح البنية التالية لجزيء الأوزون.



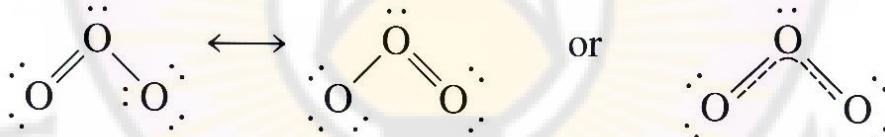
عندما تحاول تطبيق القواعد الأساسية للبني التي يقدمها لويس لتوزيع 18 إلكتروناً من الإلكترونات التكافؤ حول الذرة المركزية والذرتين الطرفيتين في جزيء الأوزون وإعطاء

كل ذرة من الذرات الثلاث ثمانية إلكترونات في طبقتها الخارجية نجد أنفسنا أمام الصيغتين التاليتين للأوزون:



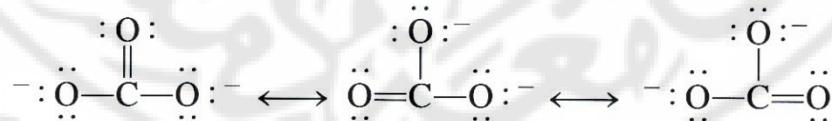
بإمعان النظر في كل من هاتين الصيغتين نجد أن كلاً منها تحتوي على نوعين من الروابط، رابطة أحادية $O-O$ ورابطة ثنائية $O=O$ لكن الدراسة التجريبية لجزيء الأوزون تثبت أن هاتين الرابطتين متماثلتين من حيث الطول 128pm ، وأكثر من ذلك فإن هذه الدراسة تتعارض مع المعطيات التي توجد في الجدول (2-4) الذي يبين أن طول الرابطة الأحادية $O-O$ يساوي 145pm وأن طول الرابطة الثنائية $O=O$ يساوي 121pm .

هذا يعني أن الرابطة $O-O$ في جزيء الأوزون ليست أحادية وليس ثانية وإنما هي رابطة وسط بين الثنائية والأحادية، لذلك نقول أن الصيغة الحقيقة لجزيء الأوزون هي هجين لهاتين الصيغتين، هذه الحقيقة يمكن التعبير عنها بالشكل التالي:



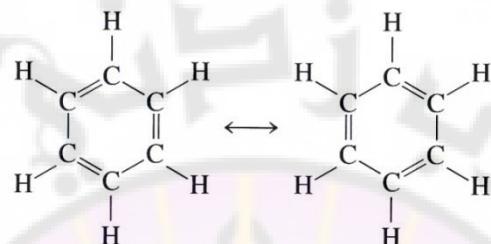
تسمى الصيغتان المفترحتان أعلاه بالصيغ الطينية لجزيء الأوزون، كما تسمى الصيغة الثالثة الأخيرة بالهجين الطيني.

وتُعد شاردة الكربونات (CO_3^{2-}) مثلاً آخر على حالة الطين:

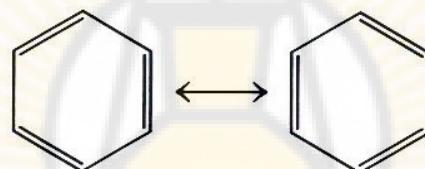


من الجدير بالذكر أن الرابط الثالث شاردة الكربون متماثلة، هذا يعني أن خواص الرابط في شاردة الكربونات يمكن فهمها بشكل أكثر وضوحاً بالاعتماد على البنية الطينية لهذه الشاردة.

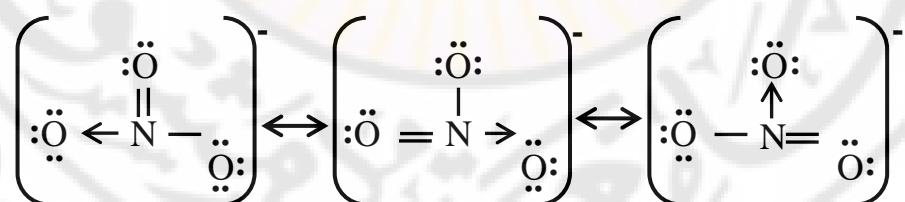
يستخدم مفهوم الطنين بشكل جيد في الكيمياء العضوية مثل ذلك جزيء البنزن الذي يمكن أن يكون له صيغتان طنينيتان.



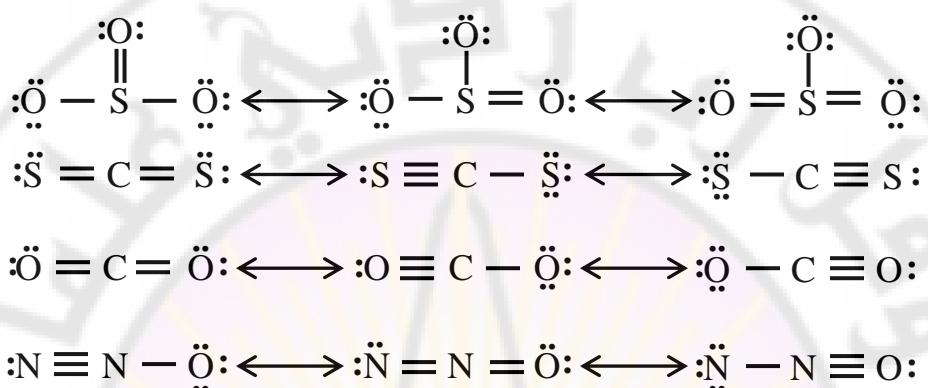
نلاحظ في هاتين الصيغتين وجود نوعين مختلفين من الروابط $C=C$ ، $C-C$ لكن جميع الروابط $C-C$ في حلقة البنزن متماثلة وطول كل رابطة من هذه الروابط يساوي $(140pm)$ ، هذا يعني أن جميع الروابط في الحلقة البنزينية أقصر من الرابطة $C-C$ وأطول من الرابطة $C=C$ ($134pm$)، لذلك يمكن تمثيل البنزن بصيغة الهاجين الطيني لحلقة البنزن:



ومن الجدير بالذكر أن الصيغ الطينية لأي مركب تختلف عن بعضها في توزيع الكترونات التكافؤ حول الذرات التي تبقى ثابتة في أماكنها، وكذلك يمكن كتابة الصيغ الطينية لشاردة النترات على الشكل التالي:



ونورد فيما يلي الصيغ الطينية لكل من ثالث أوكسيد الكبريت SO_3 ، وثنائي أوكسيد الكربون CO_2 ، وثنائي كبريت الكربون CS_2 ، وأوكسيد الآزوت N_2O .



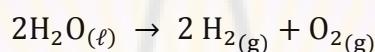
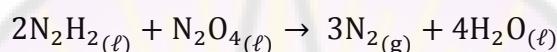
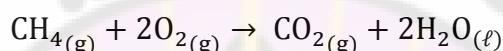


الفصل الخامس

الكيمياء الحرارية

١-٥ مقدمة:

يرافق التفاعلات الكيميائية حدوث تغيرات في الطاقة وتأخذ هذه التغيرات أشكالاً مختلفة. مثل ذلك التفاعلات التالية:



يمثل التفاعل الأول احتراق الغاز الطبيعي الذي يتكون بمعظمها من غاز الميثان، تستخدم الطاقة الحرارية الناتجة عن هذا التفاعل في طهي المأكولات في المنازل أو في تسخين الماء في المختبر بواسطة مصباح بنزين، بينما تستخدم الطاقة الحرارية الناتجة عن التفاعل الثاني بشكل طاقة ميكانيكية تعمل على رفع الصاروخ وحملته عن سطح الأرض، على العكس من ذلك يحتاج التفاعل الثالث لتزويده بالطاقة الكهربائية اللازمة لتفكيك الماء إلى العناصر الدالة في تركيبه وهي الهيدروجين والأوكسجين.

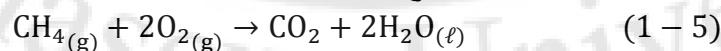
سنركز في هذا الفصل على شكل واحد من أشكال تغير الطاقة وهو انتقال الحرارة الذي يرافق التفاعلات الكيميائية أو تغير الحالة الفيزيائية للمادة. تُعد دراسة انتقال الحرارة الموضوع الأساسي لعلم الكيمياء الحرارية.

٢-٥ تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية:

بالاعتماد على انتقال الحرارة يمكن أن نميز نوعين من التفاعلات الكيميائية:

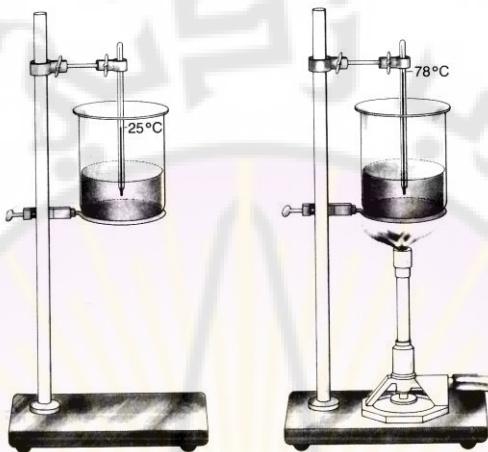
١- التفاعلات الناشرة للحرارة:

يتم في هذه التفاعلات انتقال الحرارة من التفاعل إلى الوسط الخارجي. معظم التفاعلات الكيميائية التي تجريها في المختبر تكون تفاعلات ناشرة للحرارة مثل ذلك: تفاعل احتراق غاز الميثان بواسطة مصباح البنزين:



يعطي هذا التفاعل الطاقة الحرارية إلى الوسط الخارجي الذي يمكن أن يكون كأساً كيميائياً يحتوي على كمية من الماء (١-٥ A) وتكون النتيجة ارتفاع في درجة حرارة الماء

من الدرجة 25°C إلى الدرجة 78°C، ويظهر تأثير أي تفاعل ناشر للحرارة في رفع درجة حرارة المحيط.

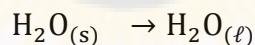


الشكل (1-5 A).

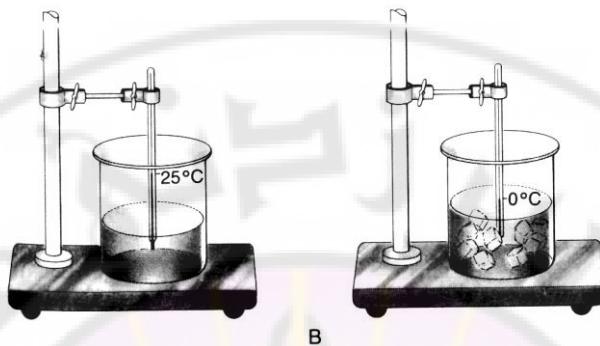
عبارة عن كأس كيميائي يحتوي على الماء، ترتفع درجة حرارة الماء فيه نتيجة للحرارة المنطلقة من احتراق الميتان (تفاعل ناشر للحرارة)

2- التفاعلات الماصة للحرارة:

يتم في هذه التفاعلات امتصاص الحرارة من الوسط الخارجي مثل ذلك عملية انصهار الجليد التي يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية:



لكي ينصلح الجليد يجب أن تُ Tactics كمية من الحرارة من الوسط الخارجي ونتيجة لذلك تنخفض درجة حرارة الماء الذي ينصلح فيه الجليد من الدرجة 25°C إلى الدرجة صفر. الشكل (1-5 B). ويظهر تأثير التفاعل الماصل للحرارة في انخفاض درجة حرارة المحيط.



. الشكل (1-5 B).

يُظهر تأثير انصهار الجليد

امتصاص كمية حرارة من الوسط الخارجي.

انخفاض درجة حرارة الماء المحيطة من 25°C $\leftarrow 0^{\circ}\text{C}$ (تفاعل ماص للحرارة).

يتم تبادل الطاقة الحرارية بين المواد المتفاعلة والوسط الخارجي سواءً في التفاعلات الناشرة للحرارة أو في التفاعلات الماصة للحرارة.

وتُعد كمية الطاقة الحرارية التي يتم تبادلها بين المواد المتفاعلة والوسط المحيط خاصة هامة من خواص التفاعل الكيميائي. تدعى كمية الحرارة هذه بالمحتوى الحراري أو الانتالبية.

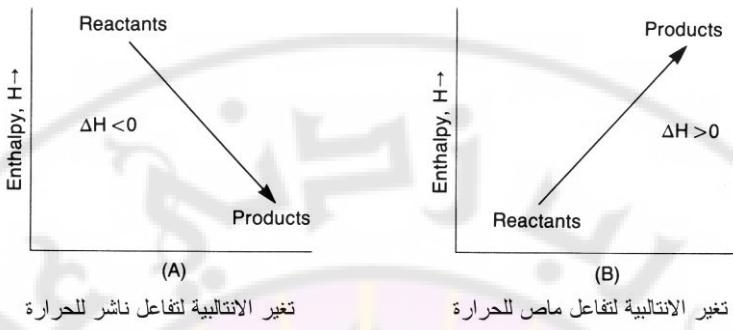
تنقص انثالبيّة التفاعل الكيميائي الناشر للحرارة هذا يعني أن مجموع انثالبيّة المواد الناتجة أقل من مجموع انثالبيّة المواد المتفاعلة.

باستخدام الرمز (H) للتعبير عن الانثالبيّة يكون تغيير الانثالبيّة ΔH المرافق لتفاعل

ناشر للحرارة مساوية:

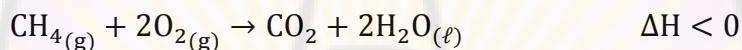
$$\Delta H = \left[\sum_{\text{المواد المتفاعلة}} H - \sum_{\text{المواد الناتجة}} H \right] \quad \Delta H < 0$$

أي أن تغيير الانثالبيّة في هذا التفاعل عبارة عن كمية سالبة



الشكل (2-5)

ويمكن اعتبار تفاعل احتراق الميثان (1-5) تفاعلاً من هذا النوع حيث تكون اننتالبية المواد الناتجة (1مول من CO_2 و 2 مول من الماء H_2O) أقل من اننتالبية المواد المتفاعلة (1 مول من الميثان CH_4 و 2 مول من الأوكسجين O_2).



تتم في هذه التفاعلات الماصة للحرارة زيادة اننتالبية الجملة المتفاعلة أي أن مجموع اننتالبية المواد الناتجة يكون أكبر من مجموع اننتالبية المواد المتفاعلة. لكي تحصل هذه الزيادة في الاننتالبية يجب أن تُمتصح الحرارة من الوسط الخارجي.

$$\Delta H = \left[\sum_{\text{المواد المتفاعلة}} \text{H} - \sum_{\text{المواد الناتجة}} \text{H} \right] \quad \Delta H > 0$$

ويوضح الشكل (2-5 B) تغير الاننتالبية لتفاعل ماص للحرارة حيث يكون مجموع اننتالبية المواد الناتجة أكبر من مجموع اننتالبية المواد الداخلة أي أن تغير الاننتالبية يكون مقداراً موجباً. يعبر التفاعل (2-5) عن عملية انصهار الجليد حيث يكون المحتوى الحراري للماء السائل أكبر من المحتوى الحراري للجليد.



3-5 - المعادلات الكيميائية الحرارية:

يمكنا تحديد كل من إشارة تغير اننتالبية التفاعل ΔH ومقدار هذا التغير، لفعل ذلك نحتاج لقياس كمية الحرارة المنشرة أو الممتصة عندما يجري التفاعل في وعاء مفتوح هذا يعني أن التفاعل يتم تحت ضغط ثابت هو الضغط الجوي النظامي.

لعرض كيفية إجراء مثل هذا القياس نعود لتفاعل احتراق الميثان (1-5 A) ونفترض أنه بمقدورنا تصميم جهاز شبه الجهاز المعروض في الشكل (1-5 A)، ولنفرض أيضاً أننا قمنا بإحراق 1 مول من الميثان وأن كثافة الماء في الوعاء كانت متساوية $4 \times 10^3 \text{ g}$

فارتفعت درجة حرارتها من الدرجة 25°C إلى الدرجة 78°C، لحساب كمية الحرارة الممتصة من قبل الماء نستخدم العلاقة:

$$q = S_p \cdot H \times m \times \Delta t$$

حيث:

q : كمية الحرارة الممتصة من قبل الماء.

$S_p \cdot H$: الحرارة النوعية $1 \text{ cal/g} = 4.180 \text{ جول/غرام}$

m : كتلة الماء $(4 \times 10^3 \text{ g})$

Δt : $t_{\text{الدرجة النهائية}} - t_{\text{الدرجة الابتدائية}}$ $53.2^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 78.2 - 25 = 53.2$

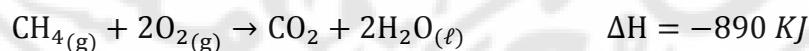
بالتبديل والحساب نجد أن:

$$q = 4.18 \times 4 \times 10^3 \times 53.2 = 8.9 \times 10^5 \text{ جول}$$

$$(كيلو جول) \text{ KJ} = \frac{\text{جول}}{\text{غ}\times\text{درجة مئوية}^\circ\text{C}} = 890 \text{ درجة مئوية}^\circ\text{C}$$

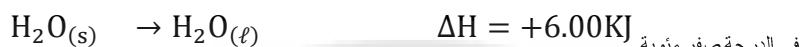
من الحساب السابق يمكن أن نستنتج أن احتراق 1 مول من الميتان يعطي الماء كمية من الحرارة قدرها 890 كيلو جول هذا يعني أن كمية الحرارة الناتجة عن تفاعل احتراق 1 مول من الميتان تساوي (890KJ)، وبالتالي فإن تغير الانتالبيا لتفاعل احتراق الميتان يساوي (-890KJ).

يمكن التعبير عن الحساب السابق بشكل بسيط بواسطة المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل في هذا النوع من المعادلات يجري التعبير عن كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة عن التفاعل بمقدار ΔH معبراً عنه بالكيلوجول الذي يكتب على يمين المعادلة الكيميائية للتفاعل وبالتالي فإن المعادلة الكيميائية الحرارية لتفاعل احتراق الميتان تكون على الشكل التالي:



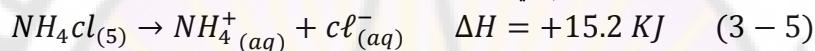
وبشكل عام عندما يكون مقدار تغير انتالبيا التفاعل سالباً فإن هذا يعني أن هذا التفاعل هو تفاعل ناشر للحرارة.

عندما ينصدر مول واحد من الجليد (18g) في الدرجة صفر مئوية إلى الماء السائل في الدرجة صفر فإن هذه العملية تمت من الوسط الخارجي 6 KJ من الحرارة وبالتالي فإن المعادلة الكيميائية الحرارية لهذه العملية تكون كما يلي:



وبشكل عام عندما يكون تغير الانتالبية في المعادلة الكيميائية الحرارية للعملية مقداراً موجباً فإن هذه العملية تكون ماصة للحرارة.

كما رأينا في عملية انصهار الجليد فإن انتالبية المادة تتوقف على حالتها الفيزيائية، لذلك يجب الإشارة إلى الحالة الفيزيائية للمادة النقية بكتابة الرموز (s),(l),(g) على يمين وأسفل الصيغة الكيميائية للمادة. وذلك كما رأينا في المعادلتين (1-5) و (2-5) من أجل الشوارد التي تتشكل في محلول المائي تكتب الرمز (aq) مثل ذلك المعادلة الكيميائية الحرارية لانحلال كلور الأمونيوم في الماء.



تدل المعادلة السابقة على أن عملية انحلال مول واحد من كلور الأمونيوم الصلب في الماء ليشكل مولاً واحداً من شوارد الأمونيوم NH_4^+ و مولاً واحداً من شوارد الكلور Cl^- في محلول المائي هي عملية ماصة للحرارة.

يتوقف مقدار تغير الانتالبية بشكل طفيف على درجة الحرارة التي يجري عندها التفاعل. لذلك يجب الإشارة إلى درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل وذلك كما فعلنا من أجل المعادلة (2-5) السابقة.

أما إذا لم تذكر درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل فقد جرت العادة على اعتبار أن التفاعل يتم في الدرجة العادية من الحرارة أي الدرجة 25°C ، وهكذا يمكن تفسير المعادلة (3-5) بأن تغير انتالبية التفاعل يساوي $\Delta H = +15.2 \text{ KJ}$ عندما ينحل مول واحد من كلور الأمونيوم في الدرجة 25°C ليشكل الشوارد في محلول في الدرجة 25°C أيضاً. ويمكن تلخيص الأمور التي يجب أخذها بالحسبان عند كتابة المعادلات الكيميائية الحرارية كما يلي:

- تتحرر كمية من الحرارة في حالة التفاعلات الناشرة للحرارة وتكون إشارة تغير الانتالبية (ΔH) سالبة، أما في التفاعلات الماصة للحرارة فإن التفاعل يمتص كمية من الحرارة من الوسط المحيط وتكون إشارة تغير الانتالبية (ΔH) موجبة.
- تعطى قيمة (ΔH) لتفاعل معين عند الشروط القياسية أي الدرجة (25°C) والضغط الجوي النظامي (1جو) مالم ينص خلاف ذلك.

- يجب تمييز الحالة الفيزيائية لكل من المواد الناتجة عن التفاعل والمواد الداخلة في التفاعل وذلك بوضع الحروف (s), (l), (g), (aq) بعد رمز كل مادة من هذه المواد.
- تدل الأرقام التي توضع في المعادلة الكيميائية على عدد مولات كل مادة تشتراك في التفاعل وتتبع قيم تغيرات الانتالبية (ΔH) لكميات هذه المواد سواءً الداخلة في التفاعل أو الناتجة عنه.
- إذا ضربت الأرقام التي تدل على عدد مولات كل مادة تدخل في التفاعل أو تنتج عنه برقم أو قسمت هذه الأرقام على رقم، فإن قيمة ΔH للتفاعل يجب أن تضرب أو تقسم على نفس الرقم.
- يجب تغيير إشارة ΔH من أجل التفاعل العكوس إذا كانت ΔH تعبّر عن تغيير الانتالبية للتفاعل المباشر. فإذا كان تغيير الانتالبية للتفاعل المباشر مساوياً $+ \Delta H$ فإن تغيير الانتالبية للتفاعل العكوس لهذا التفاعل يكون مساوياً $(-\Delta H)$.

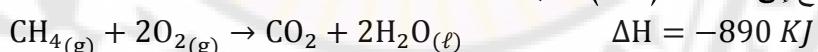
4-5- القوانين الأساسية في الكيمياء الحرارية:

لجعل استخدام المعادلات الكيميائية الحرارية أكثر فعالية تستخدم ثلاثة قوانين أساسية في الكيمياء الحرارية، ويجري التعبير عن هذه القوانين بتغيرات انتالبية التفاعل (ΔH) .

القانون الأول:

يتناصف مقدار تغير الانتالبية ΔH طرداً مع كل من كمية المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة عنه.

بالرجوع إلى المعادلة (4-5) التالية:



تدل هذه المعادلة على أن $\Delta H = -890 \text{ KJ}$ ، عندما ينفث مول واحد من الميثان مع 2مول من الأكسجين لتشكل مولاً واحداً من CO_2 ومولين من الماء السائل لذلك يمكن التعبير عن هذا التفاعل:

$$\Delta H = -890 \text{ KJ} = 1 \text{ mol CH}_4$$

$$\Delta H = -890 \text{ KJ} = 2 \text{ mol O}_2$$

$$\Delta H = -890 \text{ KJ} = 1 \text{ mol CO}_2$$

$$\Delta H = -890 \text{ KJ} = 2 \text{ mol من الماء السائل}$$

لذلك يمكن استخدام هذه العبارات المتكافئة من أجل حساب ΔH لأي كمية من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة.

مثال ذلك حساب تغير الانتالبية عند احتراق مولين من غاز الميتان:

$$\Delta H = 2\text{mol } CH_4 = 2 \times (-890 \text{ KJ}) = -1780 \text{ KJ}$$

وفي حالة أخرى يمكن أن نحسب عدد مولات CO_2 المتشكلة إذا كان مقدار تغير اننتالبية التفاعل مساوياً ($1 \times 10^2 \text{ KJ}$).

$$\frac{\Delta H}{\text{عدد مولات } CO_2 \text{ المتشكلة}} = \frac{\Delta H}{CO_2 \text{ الناتجة عن تشكيل مول واحد من } CO_2}$$

$$\frac{1 \times 10^2}{890 \text{ KJ}} = 0.112 \text{ mol } CO_2$$

تدعى كمية الحرارة التي تُمتصَّن عند تحول مول واحد من المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بحرارة الانصهار.

كما تدعى كمية الحرارة التي تُمتصَّن عند تحول مول واحد من المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية بحرارة التبخر.

تقدر كمية كل من حرارة الانصهار (ΔH_{fus}) وحرارة التبخر (ΔH_{vap})

بالكيلو جول/مول KJ/mol، ويبين الجدول (5-1) تغيرات الاننتالبية الموافقة لتغيرات الطور لعدد من المواد.

الجدول (5-1) تغيرات الاننتالبية ΔH (KJ/mol) من أجل تغيرات الطور لعدد من المواد*.

ΔH_{vap}	درجة الغليان °C	ΔH_{fus}	درجة الانصهار °C	الصيغة	المادة
30.8	80	9.84	5	C_6H_6	بنزن
30.0	59	10.8	-7	Br_2	البروم
59.4	357	2.33	-39	Hg	الزئبق
40.5	218	19.3	80	$C_{10}H_8$	نفتالين
40.7	100	6	0	H_2O	الماء

* قيم ΔH_{fus} معطاة عند درجة الانصهار، وقيم ΔH_{vap} معطاة عند درجة الغليان.

حرارة تبخر الماء تتناقص من 44.9 KJ/mol في الدرجة صفر إلى 43.9 KJ/mol في الدرجة $25^\circ C$ ، إلى 40.7 KJ/mol في الدرجة $100^\circ C$.

القانون الثاني:

يكون تغير الانتالبية الناتج عن التفاعل المباشر مساوياً بالمقدار لتغير الانتالبية الناتج عن التفاعل العكسي لكن بإشارة معاكسة.

وبعبارة أخرى يمكن التعبير عن هذا القانون بكون كمية الحرارة المنتشرة عن التفاعل المباشر مساوية تماماً لكمية الحرارة الممتصة في التفاعل العكسي. مثل ذلك إذا كان تغير الانتالبية الموافق لتبخر مول واحد من الماء في الدرجة 100°C مساوياً $+40.7\text{KJ}$ وذلك وفق المعادلة التالية:



فإن كمية من الحرارة قدرها 40.7 KJ/mol تنتشر عند تحول مول واحد من

بخار الماء إلى سائل وفق المعادلة التالية:



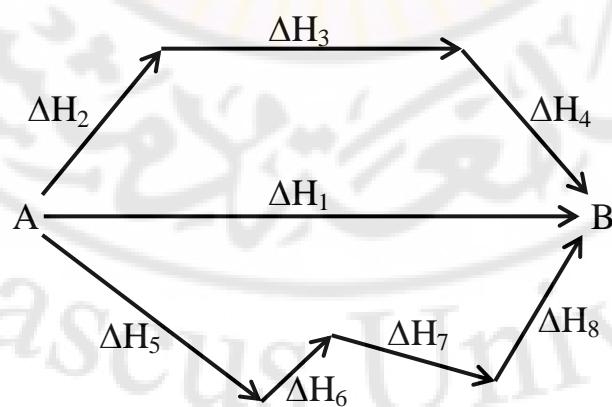
القانون الثالث: قانون هس: Hess's law

ينص قانون هس على ما يلي:

يكون مقدار تغير الانتالبية ΔH لتفاعل ما واحداً سواءً تم هذا التفاعل على مرحلة واحدة أو عبر عدة مراحل، شريطة أن تكون المواد الأولية الداخلة في التفاعل والمواد النهائية الناتجة عنه هي نفسها في الحالتين.

وبعبارة أخرى يتعلق مقدار تغير الانتالبية ΔH للتفاعل بالحالتين البدائية والنهائية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل، ولا يتعلق بالطريق التي يتم عبرها التفاعل.

لندرس المخطط التالي الذي يعبر عن قانون هس بشكل واضح:



يتضح من الشكل أعلاه الذي يعبر عن عملية تحول المادة A إلى المادة B أن هذا التحول يمكن أن يتم وفق عدة طرائق:

- 1 إذا حدث التفاعل مباشرة ولنفرض أن تغير الانتالبية المرافق لهذا التفاعل يساوي ΔH_1 .
- 2 إذا حدث التفاعل وفق ثلاث مراحل وكانت تغيرات الانتالبية المرافق لها متساوية لـ $\Delta H_2, \Delta H_3, \Delta H_4$.
- 3 إذا تم التفاعل وفق سلسلة أخرى من التفاعلات وكانت تغيرات الانتالبية المرافق لها متساوية لـ $\Delta H_5, \Delta H_6, \Delta H_7, \Delta H_8$.

وفق قانون هسن فإن تغيرات الانتالبية المرافق لهذه التحولات ترتبط مع بعضها

بالعلاقة التالية:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$$

مثال ذلك استحصل كبريتات الرصاص الذي يمكن أن يتم بعدة طرائق:

- الطريقة الأولى:



من هذه المعادلة المباشرة يتضح أن تغير الانتالبية المرافق لهذا التفاعل يساوي (-219.5 Kcal) .

- الطريقة الثانية:

نحصل على مركب كبريتات الرصاص على مرحلتين وذلك وفق المعادلتين التاليتين:

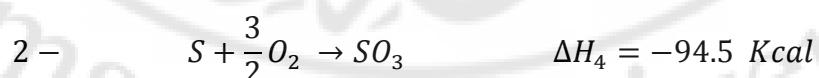
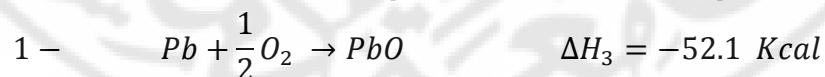


وبالتالي يكون:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = -22.5 + (-197) = -219 \text{ Kcal}$$

- الطريقة الثالثة:

وفيها نحصل على مركب كبريتات الرصاص على ثلاث مراحل وذلك وفق المعادلات التالية:



$$\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = -52.1 - 94.5 - 72.9 = -219.5 \text{ Kcal}$$

نلاحظ مما سبق أن مجموع تغيرات الانتالببية المرافقة لتشكل مركب كبريتات الرصاص هو ذاته في الحالات الثلاث السابقة ويساوي (-219.5 Kcal) سواءً تم الحصول على هذا المركب بمرحلة واحدة أو مرحلتين أو ثلاث مراحل، يتمتع قانون هسن بأهمية كبيرة في مجال الفيزيولوجيا والكيمياء الحيوية فمن المعروف أن أكسدة المواد الغذائية في الجسم الحي تحدث وفق سلسلة من المراحل الوسيطية ووفق مجموعة من التفاعلات المعقدة إلا أن كمية الحرارة المنتشرة عند ذلك تساوي تماماً كمية الحرارة التي تنتشر عند إحراق هذه المواد مباشرة في القنبلة الحرارية.

:Heats of Formation 5-5 - حرارة التشكيل

حرارة تشكيل مول واحد من أي مركب كيميائي ΔH_f تساوي لمقدار تغير الانتالببية ΔH عندما يتم تشكيل مول واحد من المركب من عناصره الأولية التي توجد في حالتها المستقرة في الدرجة 25°C وتحت ضغط وقدره 1 جو (الشروط القياسية). مثال ذلك:



من المعادلين السابقتين يمكن أن نستنتج أن:

$$\Delta H_f \text{ } AgCl_{(s)} = -127.0 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{ } NO_{2(g)} = +33.9 \text{ KJ/mol}$$

ويبين الجدول (2-5) حرارات تشكيل عدد من المركبات الكيميائية عند الدرجة 25°C والضغط 1 جو.

**الجدول 5-2. حرارات تشكل عدد من المركبات الكيميائية عند درجة الحرارة 25°C
والضغط 1 جو مقدرة بـ KJ/mol**

المركب	حرارة التشكيل	المركب	حرارة التشكيل	المركب	حرارة التشكيل	المركب	حرارة التشكيل
AgBr(s)	-99.5	C ₂ H ₂ (g)	+226.7	H ₂ O(l)	-285.8	NH ₄ Cl _(S)	-315.47
AgCl(s)	-127.0	C ₂ H ₄ (g)	+52.3	H ₂ O ₂ (l)	-187.6	NH ₄ NO _{3(S)}	-365.1
AgI(s)	-62.4	C ₂ H ₆ (g)	-84.7	H ₂ S _(g)	-20.1	NO _(g)	+90.4
Ag ₂ O(s)	-30.6	C ₃ H ₈ (g)	-103.8	H ₂ SO _{4(l)}	-811.3	NO _{2(g)}	+33.9
Ag ₂ S(s)	-31.8	n-C ₄ H ₁₀ (g)	-124.7	HgO _(S)	-90.7	NiO _(S)	-244.3
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	n-C ₅ H ₁₂ (l)	-173.1	HgS _(S)	-58.2	PbBr _{2(S)}	-277.0
BaCl ₂ (s)	-860.1	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.6	KBr _(S)	-392.2	PbCl _{2(S)}	-359.2
BaCO ₃ (s)	-1218.8	CoO(s)	-239.3	KCl _(S)	-435.9	PbO _(S)	-217.9
BaO(s)	-558.1	Cr ₂ O ₃ (s)	-1128.4	KClO _{3(S)}	-391.4	PbO _{2(S)}	-276.6
BaSO ₄ (s)	-1465.2	CuO(s)	-155.2	KF _(S)	-562.6	Pb ₃ O _{4(S)}	-734.7
CaCl ₂ (s)	-795.0	Cu ₂ O(s)	-166.7	MgCl _{2(S)}	-641.8	PCl _{3(g)}	-306.4
CaCO ₃ (s)	-1207.0	CuS(s)	-48.5	MgCO _{3(S)}	-1113	PCl _{5(g)}	-398.9
CaO(s)	-635.5	CuSO ₄ (s)	-769.9	MgO _(S)	-601.8	SiO _{2(S)}	-859.4
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	Fe ₂ O ₃ (s)	-822.2	Mg(OH) _{2(S)}	-924.7	SnCl _{2(S)}	-349.8
CaSO ₄ (s)	-1432.7	Fe ₃ O ₄ (s)	-1120.9	MgSO _{4(S)}	-1278.2	SnCl _{4(l)}	-545.2
CCl ₄ (l)	-139.5	HBr(g)	-36.2	MnO _(S)	-384.9	SnO _(S)	-286.2
CH ₄ (g)	-74.8	HCl(g)	-92.3	MnO _{2(S)}	-519.7	SnO _{2(S)}	-580.7
CHCl ₃ (l)	-131.8	HF(g)	-268.6	MaCl _(S)	-411.0	SO _{2(g)}	-296.1
CH ₃ OH(l)	-238.6	HI(g)	+25.9	NaF _(S)	-569.0	SO _{3(g)}	-395.2
CO(g)	-110.5	HNO _{3(l)}	-173.2	NaOH _(S)	-426.7	ZnO _(S)	-348.0
CO ₂ (g)	-393.5	H ₂ O(g)	-241.8	NH _{3(g)}	-46.2	ZnS _(S)	-202.9

من الجدول المذكور يمكن ملاحظة أن حرارات تشكل المركبات الكيميائية تكون عادة مقادير سالبة هذا يعني أن تشكل المركب الكيميائي من عناصره الأولية يكون عبارة عن تفاعل ناشر للحرارة. وعلى العكس من ذلك فإن تفكك المركب الكيميائي إلى عناصره الأولية يكون عبارة عن تفاعل ماص للحرارة.

يمكن استخدام حرارات تشكل المركبات الكيميائية لحساب مقدار تغير الانتالبية للتفاعل من أجل ذلك نستخدم القاعدة العامة:

$$\Delta H = \sum \Delta H_f - \sum \Delta H_f \text{ (تغير الانتالبية للتفاعل)} \quad \text{للمواد المتفاعلة - للمواد الناتجة}$$

وعند تطبيق هذه القاعدة يجب الأخذ بالحسبان ما يلي :

1- يحدد إسهام أي مركب في العلاقة السابقة بأن نضرب مقدار حرارة التشكيل المولية

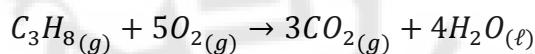
للمركب بعدد مولات المركب التي تدخل في المعادلة الكيميائية المتوازنة.

2- حرارة تشكل العناصر في حالتها المستقرة مساوية للصفر .

تطبيق:

بالاعتماد على الجدول (2-5) احسب تغير الانتالبية ΔH لتفاعل احتراق البروبان

وفق المعادلة الكيميائية التالية:



نطبق القاعدة العامة:

$$\Delta H = \sum_{\text{المادة المتفاعلة}} \Delta H - \sum_{\text{المادة الناتجة}} \Delta H$$

$$= [3\Delta H_f_{CO_2(g)} + 4\Delta H_f_{H_2O(l)}] - [\Delta H_f_{C_3H_8(g)} + 5\Delta H_f_{O_2(g)}]$$

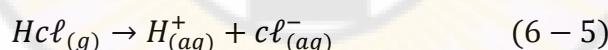
$$= [3 \times (-393.5) + 4 \times (-285.8)] - [1 \times (-103.8) + 5 \times (0)]$$

$$= -2219.9 \text{ KJ/mol}$$

حرارة تشكل الشوارد في محلول:

يمكن وضع جدول مماثل للجدول (2-5) يحتوي على حرارات تشكل الشوارد في محلول المائي، لكن عند القيام بهذا العمل نواجهنا مشكلة حيث لا يمكننا قياس حرارة تشكل شاردة معينة لأن تشكل أي شاردة سالبة يجب أن يرافقه تشكيل شاردة موجبة وذلك انتلاقاً من مبدأ التعادل الكهربائي للشوارد في المركب الواحد.

لنأخذ مثلاً تشد HCl في محلول المائي:



في مثلاً هذا يتم تشكيل شاردين مختلفتين هما (H^+) و (Cl^-) ولا يمكن إجراء أي تفاعل لتشكيل شوارد H^+ فقط دون أن تتشكل شوارد أخرى.

حل هذه المشكلة نأخذ حرارة تشكيل الشاردة H^+ مساوية للصفر.

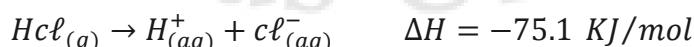
$$\Delta H_f_{H^+_{(aq)}} = 0$$

بعد القيام بالخطوة السابقة يمكن تحديد حرارات تشكيل الشوارد الأخرى، مثل ذلك تحديد حرارة تشكيل شاردة الكلور $-Cl^-$.

يمكننا قياس مقدار تغير الانتالبية المرافق لإضافة HCl إلى الماء:

$$\Delta H = -75.1 \text{ KJ/mol}$$

هذا يعني أن:



(بتطبيق المعادلة) بالعودة للمعادلة (5-6) يمكننا كتابة:

$$-75.1 = \left[\Delta H_f^{\circ} H_{(aq)}^{+} + \Delta H_f^{\circ} Cl_{(aq)}^{-} \right] - \left[\Delta H_f^{\circ} HCl_{(g)} \right]$$

فإذا اعتربنا أن حرارة تشكل $H_{(aq)}^{+}$ مساوية للصفر وحرارة تشكل $HCl_{(g)}$ تساوي -92.3 KJ/mol يكون:

$$-75.1 = 0 + \Delta H_f^{\circ} Cl_{(aq)}^{-} - \Delta H_f^{\circ} HCl_{(g)}$$

$$-75.1 = 0 + \Delta H_f^{\circ} Cl_{(aq)}^{-} - (-92.3)$$

$$\Delta H_f^{\circ} Cl_{(aq)}^{-} = -75.3 + 92.3 = -167.4 \text{ KJ/mol}$$

يبين الجدول (3-5) حرارات تشكل الشوارد المختلفة ويمكن استخدام هذا الجدول بشكل مماثل للجدول (2-5) لحساب ΔH لتفاعل في المحلول ولأجل ذلك نستخدم المعادلة (6-5)، آخذين بالحسبان أن حرارة تشكل الشاردة H^{+} مساوية للصفر.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{المواد المتفاعلة}} - \sum \Delta H_{\text{المواد الناتجة}}$$

الجدول (3-5) حرارات تشكل عدد من الشوارد الموجبة والسلبية في الدرجة 25°C وبتركيز قدره 1 مول/لتر. واحدة حرارات التشكيل KJ/mol

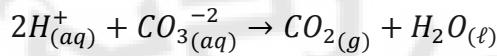
الجدول (3-5) حرارات تشكل عدد من الشوارد الموجبة والسلبية عند الدرجة 25°C

والضغط 1 جو مقدرة بـ KJ/mol

الشوارد الموجبة				الشوارد السلبية			
$\text{Ag}^{+}(\text{aq})$	+105.9	$\text{K}^{+}(\text{aq})$	-251.2	$\text{Br}^{-}(\text{aq})$	-120.9	$\text{H}_2\text{PO}_4^{-}(\text{aq})$	-1302.5
$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	-524.7	$\text{Li}^{+}(\text{aq})$	-278.5	$\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	-167.4	$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	-1298.7
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$	-538.4	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	-432.0	$\text{ClO}_3^{-}(\text{aq})$	-98.3	$\text{I}^{-}(\text{aq})$	-55.9
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	-543.0	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	-218.8	$\text{ClO}_4^{-}(\text{aq})$	-131.4	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$	-518.4
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$	-72.4	$\text{Na}^{+}(\text{aq})$	-239.7	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	-676.3	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq})$	-206.6
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+64.4	$\text{NH}_4^{+}(\text{aq})$	-132.8	$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	-863.2	$\text{OH}^{-}(\text{aq})$	-229.9
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-87.9	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	-64.0	$\text{F}^{-}(\text{aq})$	-329.1	$\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	-1248.1
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-47.7	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+1.6	$\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$	-691.1	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	+41.8
$\text{H}^{+}(\text{aq})$	0.0	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	-10.0			$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-907.5
		$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	-152.4				

تطبيق 1:

عند إضافة حمض كلور الماء إلى محلول كربونات الصوديوم يتم تشكيل غاز ثنائي أوكسيد الكربون وفق المعادلة التالية:

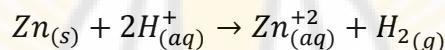


مستخدماً الجداول (5-2) و (3-5) احسب تغير الenthalpy ΔH لهذا التفاعل:
الحل:

$$\begin{aligned}\Delta H &= [\Delta H_f CO_2(g) + \Delta H_f H_2O_{(\ell)}] - [2\Delta H_f H_{(aq)}^+ - \Delta H_f CO_3^{2-}] \\ &= [1 \times (-393.5) + 1 \times (-285.8)] - [2 \times (0) - 1 \times (-676.3)] \\ &= -3 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

تطبيق 2:

احسب ΔH للتفاعل التالي بالاعتماد على الجدولين (5-2) و (3-5).



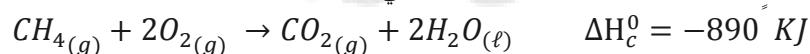
الحل:

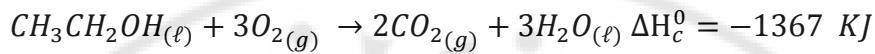
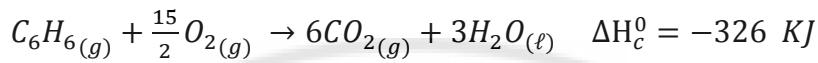
$$\begin{aligned}\Delta H &= [\Delta H_f Zn_{(aq)}^{2+} + \Delta H_f H_2(g)] - [\Delta H_f Zn_{(s)} - \Delta H_f H_{(aq)}^+] \\ &= (\text{صفر} + \text{صفر}) - (\text{صفر} + \text{صفر}) \\ &= -152.4 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

6-5 حرارة الاحتراق: ΔH_c^0

حرارة الاحتراق هي كمية الحرارة المنتشرة عند احتراق مول واحد من عنصر أو مول واحد من مركب كيميائي احتراقاً كاملاً في كمية كافية من الأوكسجين يرمز لها بـ ΔH_c^0 .

ويبين الجدول (5-4) حرارة احتراق عدد من المركبات العضوية مع العلم أن نواتج احتراق المركبات العضوية هي ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 الناتج عن احتراق الكربون والماء الناتج عن احتراق الهيدروجين، ويتبين ذلك من المعادلات الكيميائية الحرارية لاحتراق كل من الميتان والبنزين والكحول الایتيلي:





الجدول (4-5). حرارات الاحتراق لعدد من المركبات العضوية عند الدرجة (298K°).

Substance	$\Delta H_c^\circ \text{ (kJ/mol)}$	Substance	$\Delta H_c^\circ \text{ (kJ/mol)}$
Carbon, C(graphite)	-394	Formaldehyde, CH ₂ O(g)	-571
Hydrogen, H ₂ (g)	-286	Formic acid, HCOOH	
Acetone acid, CH ₃ COOH	-875	n-Heptane, C ₇ H ₁₆ (l)	-4811*
Acetone, CH ₃ COCH ₃ (l)	-1790	n-Hexane, C ₆ H ₁₄ (l)	-4163
Acetylene, C ₂ H ₂ (g)	-1300	Methane, CH ₄ (g)	-890
Benzene, C ₆ H ₆ (l)	-3268	Methyl alcohol, CH ₃ OH(l)	-727
Benzoic acid, C ₆ H ₅ COOH(s)	-3227	Naphthalene, C ₁₀ H ₈ (s)	-5154
Diethyl ether (CH ₃ CH ₂) ₂ O(l)	-2751	Nicotine, C ₁₀ H ₁₄ (l)	-5974*
		n-Octane, C ₈ H ₁₈ (l)	-5451*
Dimethyl ether, (CH ₃) ₂ O(g)	-1454*	n-Pentane, C ₅ H ₁₂ (g)	-3536
Ethane, C ₂ H ₆ (g)	-1560	n-Pentane, C ₅ H ₁₂ (l)	-3509
Ethyl alcohol, CH ₃ OH ₂ OH(l)	-1367	Propane, C ₃ H ₈ (g)	-2220
Ethylene, C ₂ H ₄ (g)	-1411	Sucrose, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-5641
		Toluene, C ₆ H ₅ CH ₃ (l)	-3909*

* قيست هذه القيم عند درجة حرارة (298K°).

ويمكن استخدام قيمة احتراق مركب ما في حساب حرارة تشكيله وذلك كما في المثال التالي:

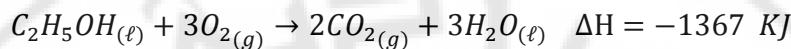
مثال 1:

إذا علمت أن حرارة احتراق الكحول الائتيلى C₂H₅OH تساوي $\Delta H_c^0 = -1367 \text{ KJ}$ عند الدرجة 298K°، فاحسب حرارة تشكيل كل من ثنائي أوكسيد الكربون والماء عند هذه الدرجة من الحرارة إذا علمت أن حرارة تشكيل كل من ثنائي أوكسيد الكربون والماء هي (-285.8 KJ, -393.5 KJ) على التوالي.

الحل:

يحرق الكحول الایتيلي في جو من الأوكسجين في الشروط القياسية وفق العلاقة

الكيميائية التالية:



بتطبيق القاعدة العامة:

$$\Delta H = \sum_{\text{المادة المتفاعلة}} \Delta H_f^0 - \sum_{\text{المادة الناتجة}} H_f^0$$

يكون:

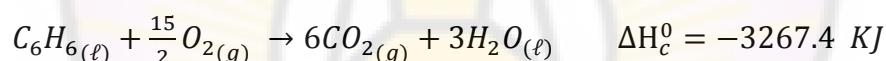
$$\Delta H = [2\Delta H_f^0 CO_{2(g)} + \Delta H_f^0 H_2O_{(\ell)}] - [\Delta H_f^0 C_2H_5OH + 3\Delta H_f^0 O_2]$$

$$-1367 = [2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8)] - [\Delta H_f^0 C_2H_5OH + 3 \times (0)]$$

$$\Delta H_f^0 C_2H_5OH = -277.4 \text{ KJ/mol}$$

مثال 2:

تعطي المعادلة الكيميائية الحرارية لاحتراق البنزين C_6H_6 على الشكل:



وإذا علمت أن حرارة تشكّل كل من $CO_{2(g)}$ والماء تساوي $(-393.5, -285.8)$ على التوالي. احسب حرارة تشكّل البنزين $C_6H_6_{(\ell)}$:

الحل:

إذا اعتبرنا أن حرارة تشكّل $O_{2(g)}$ متساوية لصفر تصبح العلاقة العامة لتغيير انتالبيّة التفاعل على النحو التالي:

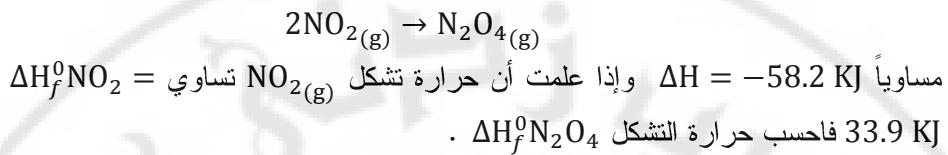
$$\Delta H = [6 \times \Delta H_f^0 CO_{2(g)} + 3 \times \Delta H_f^0 H_2O_{(\ell)}] - [1 \times \Delta H_f^0 C_6H_6_{(\ell)}]$$

$$-3267 = [6 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8)] - [1 \times \Delta H_f^0 C_6H_6_{(\ell)}]$$

$$\Delta H_f^0 C_6H_6_{(\ell)} = +49 \text{ KJ/mol}$$

مثال 3:

إذا كان تغير الانتالبيه للتفاعل:



بتطبيق القاعدة العامة:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{للمواد المتفاعلة}} - \sum H_{\text{للمواد الناتجة}}$$

$$-58.2 = \Delta H_f^0 \text{N}_2\text{O}_{4(g)} - 2 \times 33.9$$

$$+67.8 - 58.2 = \Delta H_f^0 \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$$

$$\Delta H_f^0 \text{N}_2\text{O}_{4(g)} = 9.6 \text{ KJ/mol}$$

تعرف القيمة الحرارية لمركب ما بأنها كمية الحرارة الناتجة عن احتراق 1 غرام

من المادة احتراقاً في جو من الأوكسجين أي أن:

$$\frac{\text{القيمة الحرارية}}{\text{حرارة الاحتراق}} = \frac{340 \text{ K cal}}{\text{الكتلة المولية للمركب}}$$

فالقيمة الحرارية للكحول الابيلى تساوى:

$$\frac{340 \text{ K cal}}{46} = 7.4 \text{ Kcal/g}$$

تتميز المواد الغذائية التي يتناولها الكائن الحي بقيمتها الحرارية التي تختلف من صنف لآخر من المواد الغذائية، لذلك تستخدم المواد الغذائية كمصدر للطاقة، فالمواد الغذائية تتمكننا من القيام بالأعمال المختلفة كما تستخدم كمصدر للطاقة يعمل على حفظ حرارة الجسم ويكون ذلك بأكسدة هذه المواد داخل الجسم بواسطة أوكسجين الهواء وتكون نواتج الاحتراق النهائية هي الماء وثنائي أوكسيد الكربون، أما الأزوت فيتحول إلى البولة $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ التي تطرح خارج الجسم.

وقد دلت الأبحاث العديدة أن الإنسان يحتاج إلى 3000 Kcal في اليوم وسطياً.

وتُعدّ المواد الدهنية والمواد السكرية والمواد البروتينية من أهم مصادر الطاقة التي يأخذها الإنسان عن طريق المواد الغذائية ومن الجدير بالذكر أن القيمة الحرارية للمواد الدهنية

تساوي 9 Kcal/gram والقيمة الحرارية للمواد السكرية 4.2 Kcal/gram والقيمة الحرارية للمواد البروتينية تساوي 4.5 Kcal/gram.

5-7 مقدمة في الترموديناميك:

تُعد الكيمياء الحرارية جزءاً من موضوع هام يدعى التحرير الحراري الذي يمكن تعريفه بالدراسة العملية لتحولات الحرارة وأنواع أخرى من الطاقة. تُعد قوانين التحرير الحراري ذات أهمية بالغة لفهم الاتجاه الذي تسير وفقه عملية ما وتغيرات الطاقة المرافقة لهذه العملية.

في الترموديناميك نقوم بدراسة التغيرات في حالة الجملة التي يمكن تحديدها بالقيم التي تأخذها الخواص التالية مثل التركيب والطاقة ودرجة الحرارة والضغط والحجم. يقال عن الطاقة والضغط والحجم ودرجة الحرارة أنها توابع حالة، لأنها تتعلق بشكل مباشر بحالة الجملة وبكلمات أخرى عندما تتغير حالة الجملة فإن مقدار التغير لأي تابع من توابع الجملة يتوقف على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للجملة فقط ولا يتوقف على الطريق الذي تسلكه الجملة لإنجاز هذا التحول.

يمكن تعريف حالة كمية من الغاز بمعرفة حجمها وضغطها ودرجة حرارتها، مثل ذلك إذا كان لدينا كمية من الغاز حجمها 1 لتر وضغطها atm ودرجة حرارتها $300K^0$ ولنفرض أننا أجرينا على هذه الكمية من الغاز تحولاً بدرجة ثابتة من الحرارة $300K^0$. فإذا نقص ضغط الغاز إلى 1 جو (1atm) فإن حجم الغاز يزداد إلى 2 لتر وذلك وفق قانون بويل. وعندما يمكن تعريف الحالة النهائية للجملة حجمها 2 لتر درجة حرارتها $300K^0$ وضغطها 1atm. ويكون التغير في الحجم ΔV مساوياً:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_f - V_i \\ &= 2 - 1 = 1 \text{ liter}\end{aligned}$$

حيث تدل V_f و V_i على حجم الغاز النهائي وحجم الغاز البدائي، ولا يهمنا كيف انتقلت الجملة من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية (يمكن مثلاً زيادة الضغط في البداية ثم انفاسه حتى 1atm).

بحيث إن الحجم النهائي يكون مساوياً 2 لتر وهكذا يمكن اعتبار أن حجم الغاز عبارة عن تابع حالة وبشكل مماثل يمكن أيضاً استنتاج أن كلّاً من الضغط ودرجة الحرارة وطاقة الجملة هي أيضاً توابع حالة.

- القانون الأول في الترموديناميك:

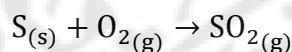
يعتمد هذا القانون على مبدأ مصونية الطاقة الذي ينص على أنه: يمكن أن تتحول الطاقة من شكل إلى آخر لكنها لا تفنى ولا تخلق من العدم.
من غير الممكن أن نبرهن على صحة القانون الأول في الترموديناميك إذا أردنا أن نحدد محتوى الطاقة الكلية للكون حتى تحديد محتوى الطاقة الكلية لواحد غرام من الحديد يكون أمراً صعباً لأبعد الحدود.

لحسن الحظ أنتا يمكن أن نبرهن على صحة القانون الأول في الترموديناميك بقياس مقدار تغير الطاقة الداخلية للجملة عند انتقالها من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية. يعطي تغير الطاقة الداخلية للجملة ΔE بالعلاقة:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

حيث E_i ، E_f تدل على الطاقة الداخلية للجملة في حالتها النهائية وحالتها البدائية، وتتألف الطاقة الداخلية للجملة من نوعين من الطاقة هما الطاقة الحركية والطاقة الكامنة، تعبر الطاقة الحركية عن مختلف أنواع حركة الجزيئات والإلكترونات في هذه الجزيئات بينما تعبر الطاقة الكامنة عن قوى التجاذب بين الإلكترونات والنوى، وقوى التنافر التي تظهر بين الإلكترونات من جهة وبين الألوية المشحونة إيجاباً من جهة أخرى بالإضافة إلى قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات بشكل عام.

إلا أنه من غير الممكن قياس جميع هذه القوى بشكل دقيق وهذا يعني أنتا غير قادرin على حساب الطاقة الكلية للجملة بشيء من التقى.
من جهة أخرى يمكننا تحديد تغير الطاقة الداخلية بشكل تجربىي مثل ذلك، دراسة التفاعل بين 1مول من الكبريت و1مول من الأوكسجين لإنتاج 1مول من ثاني أوكسيد الكبريت SO_2 .



في هذه الحالة لا نستطيع معرفة محتوى الطاقة الداخلية لكل من المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة عنه. لكننا نستطيع قياس مقدار تغير الطاقة الداخلية ΔE الذي يعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = E_{\text{للمواد المتفاعلة}} - E_{\text{للمواد الناتجة}}$$

(محتوى الطاقة الداخلية لـ 1 مول $S_{(s)}$ + 1 مول $O_{2(g)}$) - (محتوى الطاقة الداخلية لـ 1 مول واحد من $SO_{2(g)}$)

تدل التجربة على أن هذا التفاعل ناشر للحرارة هذا يعني أن محتوى الطاقة للمواد الناتجة أقل منه للمواد المتقاعلة وبالتالي فإن تغير الطاقة الداخلية ΔE يكون سالباً. نهتم في الكيمياء عادة بتغيرات الطاقة التي تحصل على الجملة وليس بتغيرات الطاقة التي تعود للمحيط ككل. لذلك يمكن تطبيق العلاقة.

$$\Delta E = q + w$$

تدل هذه العلاقة على أن تغير الطاقة الداخلية للجملة يساوي مجموع الحرارة المتبادلة بين الجملة والمحيط والعمل المطبق أو المنجز من قبل الجملة. وتكون الحرارة المتبادلة q موجبة في التفاعلات الماصة للحرارة وسالبة من أجل التفاعلات الناشرة للحرارة وكذلك فإن العمل w يكون موجباً عندما يطبق على الجملة من قبل المحيط (انضغاط كمية من الغاز) وسالباً عندما تقوم الجملة بإنجاز عمل ما على الوسط (تحدد كمية معينة من الغاز).

يفهم من المعادلة السابقة أنه إذا أعطت الجملة حرارة للوسط الخارجي أو طبقت عملاً على هذا الوسط فإن طاقتها الداخلية تتناقص لأن كلتي العمليتين المذكورتين مستهلكة للطاقة. لذلك فإن إشارة كل من q و w تكون سالبة وعندما نعطي الجملة كمية من الحرارة q أو نطبق عليها عملاً فإن الطاقة الداخلية للجملة ستزداد في هذه الحالة، تكون إشارة كل من q و w موجبة.

ويوضح الجدول (5-5) الإشارات المتفق عليها لكل من q و w .

الإشارة	العملية
-	العمل (w) مطبق من الجملة على المحيط
+	العمل (w) مطبق من المحيط على الجملة
+	يُمتص الجملة الحرارة (q) (تفاعل ماص للحرارة)
-	يُمتص المحيط الحرارة (q) من الجملة (تفاعل ناشر للحرارة)

العمل والحرارة:

i. العمل:

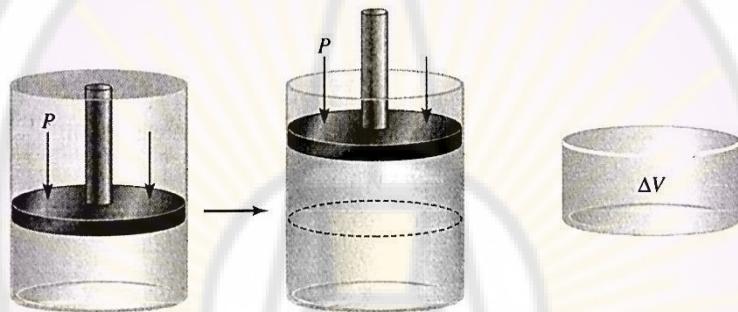
لقد سبق أن عرّفنا العمل أنه جداء القوة $F \times$ الانتقال

$$W = F \cdot d$$

W : العمل، F : القوة، d : مسافة الانتقال

لكن في الترموديناميك يأخذ العمل معنى أوسع بحيث يشمل العمل الميكانيكي (مثلاً ذلك الرافعة التي ترفع رزمة من الحديد) والعمل الكهربائي (مثلاً ذلك المدخرة التي تشحن المنبع الضوئي لآلية التصوير) عمل التوتر السطحي (مثلاً ذلك انتفاخ فقاعة الصابون) لكننا في هذا الفصل سنهتم بدراسة العمل الميكانيكي.

لدراسة العمل الميكانيكي ندرس عملية تمدد الغاز أو انضغاطه في أسطوانة مجهزة بمكبس عديم الوزن وعديم الاحتكاك مع جدران الأسطوانة في شروط مختلفة من الحرارة والضغط والحجم. عندما يتمدد الغاز يدفع المكبس إلى الأعلى معاكساً بذلك الضغط الجوي الخارجي P انظر الشكل (3-5).



الشكل (3-5) يوضح تمدد الغاز أو انضغاطه في أسطوانة مجهزة بمكبس عديم الوزن وعديم الاحتكاك مع جدران الأسطوانة في شروط مختلفة من الحرارة والضغط والحجم عندما يتمدد الغاز يدفع المكبس إلى الأعلى معاكساً بذلك الضغط الجوي الخارجي

ويعطى العمل المبذول من قبل الغاز إلى المحيط بالعلاقة:

$$W = -p \Delta V$$

حيث ΔV مقدار تغير حجم الغاز يعطى بالعلاقة:

$$\Delta V = V_f - V_i$$

بدائي نهائي

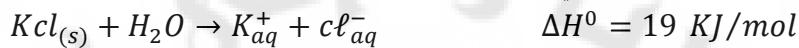
عندما يتمدد الغاز تكون $0 > \Delta V$ وبالتالي يكون مقدار العمل سالباً أما عندما يتقلص الغاز فإن $0 < \Delta V$ وتبعاً لذلك يكون العمل موجباً.
يمكن كتابة المعادلة :

$$\begin{aligned} W &= F \cdot d \\ &= \frac{F}{d^2} \times d^3 \\ &= P \cdot V \end{aligned}$$

أي أن الجداء ($\text{ضغط} \times \text{حجم}$) = الجداء ($\text{قوة} \times \text{انتقال}$) = العمل.

8-5 الطاقة الحرّة والانتروبيّة:

تُسمى التفاعلات التي تجري وحدها دون تدخل أي عامل خارجي بالتفاعلات التلقائيّة ومن الجدير بالذكر أن بعض التفاعلات التلقائيّة، تعد تفاعلات ماصة للحرارة مثل ذلك انحلال كلور البوتاسيوم في الماء.



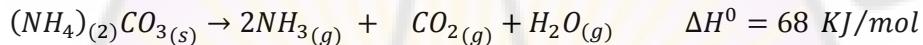
وانصهار الجليد:



وتbxr الماء:



وتشرد كربونات الأمونيوم:



لا يمكن أن يكون الفرق بين انتاليّة المواد الناتجة وانتاليّة المواد المتفاصلة، العامل الوحيد الذي يحدد إمكانية حدوث التفاعل. ولابد في هذه الحالة من وجود عوامل أخرى والمعادلات الأربع السابقة تشتراك بصيغة واحدة هي الانقلال من الحالة المنظمة إلى الحالة الأقل تنظيماً أو ترتيباً. يترافق انحلال كلوري البوتاسيوم مع تخريب توضع شوارد البوتاسيوم والكلور في الشبكة البلورية ويظهر توزع غير منتظم لهذه الشوارد في محلول. عند انصهار الجليد يجري استبدال شبكة الروابط الهيدروجينية الموجودة في الجليد بتجمعات جزيئات الماء في وسط الماء السائل. وعند تbxr الماء يجري استبدال تجمعات جزيئات الماء الموجودة في الحالة السائلة إلى جزيئات بخار الماء المنعزلة عن بعضها.

يدل الفرق الكبير بين ΔH^0 و ΔH_{vap}^0 على وجود الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء في الطور السائل. عند تشد 1مول من كربونات الأمونيوم ينتج 4 مول من النواتج الغازية وعند تماس الجزيئات المختلفة في هذه الحالة يتم انتشار هذه الجزيئات فيما بينها مكونة جملة متاجنسة.

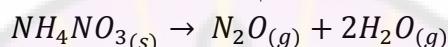
جميع هذه التغيرات التلقائيّة يمكن وصفها بأنها انقلال من الحالة الأكثر ترتيباً لهذه الدقائق إلى الحالة الأقل ترتيباً لها. يمكن التعبير عن درجة عدم الترتيب للجملة بصفة فيزيائية تسمى الانتروبيّة.

تترافق عملية الانصهار بامتصال الشوارد حرية كبيرة في الحركة وبالتالي لا يمكن وصف توضع هذه الشوارد بالنسبة لبعضها أي أن درجة الترتيب في الجملة تتناقص

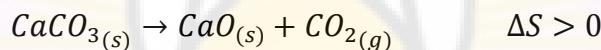
وانتروبية الجملة ترداد، تتحرك جزيئات الغاز بالنسبة لبعضها بحرية تامة وبالتالي انتروبيه الجملة تكون كبيرة عن حدوث التحولات الفيزيائية والكيميائية التي تكون مصحوبة بظهور نواتج غازية أي أن الانترودبيه تزداد من جراء تلك التحولات.

يرمز للانتروبيه بالحرف S وللأنتروبيه القياسية S^0 وتغير الانترودبيه ΔS^0 تدل زيادة عدم الانتظام في الجملة على أن قيمة ΔS تكون موجبة.

تسمح معرفة معادلة التفاعل بالحكم على إشارة تغير الانترودبيه ΔS من المعادلة:



يتضح من المعادلة السابقة أن تفكك 1مول من نترات الأمونيوم الصلب يعطي 1مول من غاز N_2O و 2 مول من بخار الماء أي أن تفاعل تفكك 1مول من نترات الأمونيوم يؤدي إلى تشكيل 3مول من المواد الغازية. هذا يعني أن تغير الانترودبيه ΔS يكون موجباً. في الشروط القياسية يكون الماء في الحالة السائلة وبالتالي زيادة الانترودبيه أقل أي أن ΔS^0 تأخذ قيمة أقل إيجابية من المقدار ΔS لبخار الماء ومن السهل تحديد إشارة تغير الانترودبيه بعد معرفة التفاعل الكيميائي مثل ذلك التفاعلين التاليين :



تُعد معرفة كل من مقدار تغير الانترودبيه ΔS والأنتروبيه S من العوامل الهامة التي تساعد على تقدير إمكانية حدوث التحولات الفيزيائية أو الكيميائية لذلك اقترح العالم جبس ربط هذين المقدارين في المعادلة التالية التي تعرف باسم معادلة الطاقة الحر لجبس:

$$G = H - T.S$$

حيث:

G : الطاقة الحرية لجبس، H : الانترالبيه، T : درجة الحرارة المطلقة، S : الانترودبيه.
وعند درجة ثابتة من الحرارة T .

من المعادلة السابقة يكون تغير الطاقة الحرية لجبس مساواً:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

عندما يكون مقدار تغير الطاقة الحرية لجبس سالباً $\Delta G < 0$ فإن ذلك يدل على أن التحول يتم بصورة تلقائية وبالتالي فإن التفاعلات التي يكون مقدار تغير الطاقة الحرية لجبس لها سالباً $\Delta G < 0$ تكون ممكناً الحدوث.

أي أن التفاعل يسير باتجاه تحول المواد المتقاعلة إلى المواد الناتجة وأن سير التفاعل المعاكس يكون غير ممكناً.

أما التفاعلات التي تكون من أجلها قيم ΔG موجبة فإنها تكون غير ممكنة الحدوث.

ومن الجدير بالذكر أن حالة التفاعلات المتوازنة توافق الحالة التي تصبح فيها قيمة

الطاقة الحرية مساوية للصفر ($\Delta G = 0$).

5-9- حساب تغير الأنتروبية في الشروط القياسية ΔS^0 :

الطريقة الأولى:

يعتمد حساب تغير الأنتروبية في الشروط القياسية ΔS^0 على المعادلة التالية:

$$\Delta S^0 = \sum_{\text{للمواد المتقاعلة}} \Delta S^0 - \sum_{\text{للمواد الناتجة}} \Delta S^0$$

مثال:

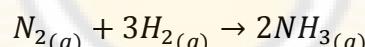
احسب تغير الأنتروبية القياسية ΔS^0 لتشكل غاز النشادر مع العلم أن مقدار تغير الأنتروبية

القياسية ΔS^0 يساوي:

$$NH_3(g) = 193 \text{ J/mol.K}^0, H_2(g) = 131 \text{ J/mol.K}^0, N_2(g) = 192 \text{ J/mol.K}^0$$

الحل:

من معرفة معادلة التفاعل:



$$\Delta S^0_{\text{للنواتج}} = 2 \times 193 = 386 \text{ J/mol.K}^0$$

$$\Delta S^0_{\text{للمواد المتقاعلة}} = 192 + (3 \times 131) = 585 \text{ J/mol.K}^0$$

بتطبيق العلاقة السابقة:

$$\Delta S^0 = 386 - 585 = -199 \text{ J/mol.K}^0$$

الطريقة الثانية:

يعتمد حساب تغير الأنتروبية القياسية في هذه الطريقة على معرفة تغير الأنترالبية

القياسية ΔH^0 وتغير الطاقة الحرية لجيس ΔG^0 حسب المعادلة التالية:

$$\Delta G^0 = \frac{\Delta H^0}{T}$$

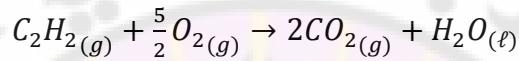
أما في حالة التفاعلات الكيميائية التي تكون من أجلها $\Delta G^0 \neq 0$ فيمكن حساب

تغیر الأنتروبية القياسية من العلاقة:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

مثال:

احسب تغیر الأنتروبية القياسية ΔS^0 لتفاعل التالي:



إذا علمت أن تغیر الأنترالبية القياسية لهذا التفاعل يساوي KJ/mol

وأن تغیر الطاقة الحرية القياسية لجبس يساوي -942.72

الحل:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \\ &= \frac{-906.10 - (-942.72)}{298} \\ &= \frac{(+36.62)KJ}{298} = \frac{(36620)J}{298} = 122.87 J/mol.k\end{aligned}$$

الفصل السادس

الحركية الكيميائية والحفظ

1- مقدمة:

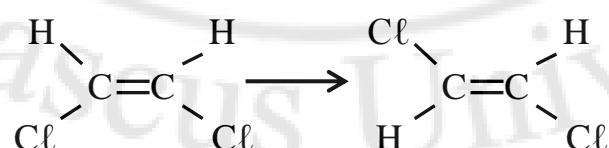
الحركية الكيميائية هي أحد فروع الكيمياء الفيزيائية التي تعنى بدراسة سرعة حدوث التفاعلات الكيميائية وعلاقة هذه السرعة بالعوامل المختلفة مثل طبيعة وتركيز المواد المتفاعلة ودرجة حرارة التفاعل وتأثير المواد الوسيطة وغيرها.

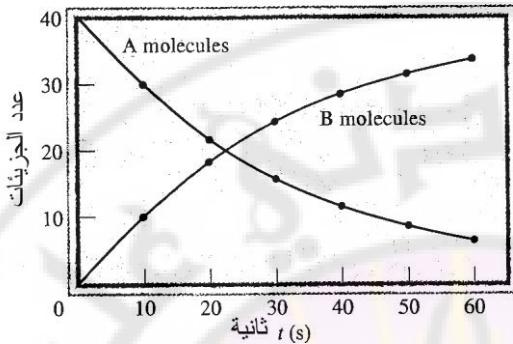
تحتاج سرعة التفاعلات الكيميائية بشكل ملحوظ من تفاعل إلى آخر فهناك بعض التفاعلات التي تجري خلال جزء من الثانية مثل تفكك المواد المتفجرة، بينما تحدث تفاعلات أخرى خلال فترة زمنية أطول فصدأ الحديد يبدأ بالظهور بعد مرور ساعات من ترك قطعة الحديد بتناسق مع الماء أو الهواء الرطب، أما تشكل البترول من بقايا النباتات والحيوانات المطمورة في باطن الأرض فيتطلب مرور مئات وألاف السنين. من المهم جداً عند استخدام أي تفاعل كيميائي في الصناعة أن يجري هذا التفاعل بالسرعة المطلوبة، لذا لا بد من إيجاد الطرق التي تسمح بالتحكم في سرعة التفاعل الكيميائي ومعرفة العوامل التي تؤثر في تلك السرعة لكي نحصل على أفضل النتائج.

ومن الجدير بالذكر أن الدراسات الحركية التي تجري على تفاعل ما تعطي فهماً أعمق وأدق لآلية حدوث التفاعل. فكلما تعرف الكيميائيون والمهندسوون الكيميائيون على سرعة التفاعل وآلية حدوثه وإمكانية وصوله إلى حالة التوازن كلما استطاعوا ضبط جريان التفاعل للحصول على المواد الناتجة التي يريدون الحصول عليها وبالكميات المطلوبة وبالطرق الاقتصادية المناسبة.

2- سرعة التفاعل الكيميائي:

سرعة التفاعل الكيميائي هي تغير المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل مع مرور الزمن فعلى سبيل المثال يمكن تمثيل تحول (cis)1 ، 2 - ثائي كلور الaitilin إلى (trans)1، 2- ثائي كلور الaitilin بالمعادلة التالية:





الشكل (1-6). سرعة تفاعل $A \rightarrow B$ ، بين تناقص الجزيئات (A) مع تزايد عدد الجزيئات (B) مع الزمن

ويبين الشكل (1-6) نقص عدد جزيئات المادة A وزيادة عدد جزيئات المادة B مع مرور الزمن وبالتالي يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة تغير تركيز كل من المادة المتفاعلة A أو المادة الناتجة B وهكذا يمكن التعبير عن سرعة التفاعل السابق بالشكل التالي:

$$V = \frac{\Delta[A]}{\Delta[B]}$$

حيث تدل المقادير $\Delta[A]$ و $\Delta[B]$ على تغير تركيز كل من المادة المتفاعلة والمادة الناتجة خلال فترة زمنية قدرها Δt و V سرعة التفاعل، وهنا يجب التأكيد على أن المقدار Δ يعني دائماً الفرق بين النقطة النهائية والقيمة الابتدائية للتركيز.

بما أن تركيز المادة A يتناقص مع مرور الزمن فيكون المقدار $\Delta[A]$ سالباً وبما أن سرعة التفاعل مقدار موجب فلا بد من وضع إشارة سالب في علاقة السرعة لكي تكون السرعة مقدار موجباً.

ومن جهة أخرى فإن سرعة تكون المادة الناتجة لا تتطلب وضع إشارة سالب لأن المقدار $\Delta[B]$ عبارة عن كمية موجبة أي أن تركيز المادة يزداد مع مرور الزمن. من أجل التفاعلات الأكثر تعقيداً يجب أن تكون حذرين عند كتابة علاقة سرعة التفاعل. مثل ذلك التفاعل التالي:



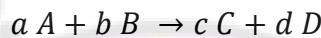
هذا يعني أن تشكيل مول واحد من المادة الناتجة B يتطلب احتفاء (2) مول من المادة المتفاعلة A، أي أن سرعة تشكيل المادة الناتجة B تساوي نصف سرعة احتفاء المادة المتفاعلة A.

لذلك يمكن كتابة علاقة سرعة التفاعل بإحدى العلاقات التاليتين:

$$V = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta[B]}$$

$$V = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \text{أو:}$$

ومن أجل التفاعل:



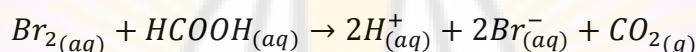
يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بإحدى العلاقات التالية:

$$V = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

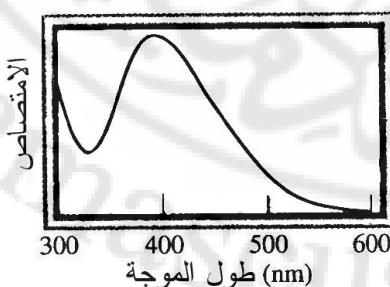
تبعاً لطبيعة المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة عنه يمكن قياس سرعة حدوث التفاعل الكيميائي بطرق مختلفة.

مثلاً ذلك عند تفاعل البروم مع حمض الفورميك في محلول المائي الذي يتم وفق

التفاعل التالي:

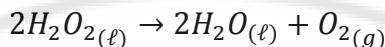


بما أن لون محلول البروم في الماء يكون أحمر بني، بينما تكون المواد الأخرى عديمة اللون فعندما يتم التفاعل يتناقص تركيز البروم في محلول تدريجياً وبالتالي يتغير لون محلول، كذلك يمكن متابعة جريان التفاعل بواسطة جهاز السبكتروميتر (الطيف الضوئي) ملاحظة نقصان شدة امتصاص محلول للضوء الذي يحدث عند طول موجة 393 nm الشكل (6-2). إذا كانت إحدى المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة عنه عبارة عن مادة غازية.



الشكل (6-2). منحنى الامتصاصية حيث نرى الامتصاص الأعظمي للبروم في مجال الضوء المرئي يحدث عند طول الموجة (393) nm تفاعل الامتصاص المناسب مع Br_2 والمرتبط مع الزمن يتزامن ذلك مع اختفاء البروم.

مثال ذلك تفاعل نفث الماء الأوكسجيني:



تكون سرعة هذا التفاعل متساوية لسرعة انطلاق غاز الأوكسجين، يمكن قياس ضغط الأوكسجين باستخدام جهاز المانوميتر ومن ثم تحويله إلى تركيز باستخدام معادلة الغازات المثلية:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = M \cdot R \cdot T$$
$$M = \frac{P}{R \cdot T}$$

وبالتالي تكون سرعة التفاعل التي تساوي سرعة تحرر الأوكسجين متساوية:

$$V = \frac{\Delta [O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

إذا كان التفاعل المدروس يشمل اختفاء أو ظهور الشوارد المختلفة فعندما يمكن قياس سرعة التفاعل بمراقبة تغير الناقلة الكهربائية.

وأخيراً إذا كانت شوارد الهيدروجين H^+ إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل عندها يمكن قياس سرعة التفاعل بقياس تغير محلول مع الزمن.

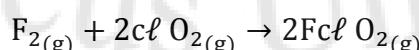
6-3 قانون سرعة التفاعل:

يُعد تحديد كيفية اعتماد السرعة الابتدائية للتفاعل على التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة، الطريقة الوحيدة لدراسة تأثير تغير تراكيز المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل الكيميائي.

وبشكل عام يفضل قياس السرعة الابتدائية للتفاعل لأن حدوث التفاعل يؤدي إلى نقصان تراكيز المواد المتفاعلة الأمر الذي يؤدي إلى جعل القياس الدقيق للتغيرات هذه التراكيز أمراً صعباً، بالإضافة إلى إمكانية حدوث التفاعل العكوس التالي.

المواد المتفاعلة → النواتج

الذي يساعد على إدخال عامل خطأ إضافي في قياس سرعة التفاعل بين الجدول (6-1) نتائج ثلاث تجارب لقياس سرعة التفاعل:



الجدول (6-1) نتائج قياس سرعة التفاعل بين الفلور F_2 و O_2 . $c\ell O_2$

F_2 (M)	$[c\ell O_2]$ (M)	السرعة الابتدائية (M/S)
0.10	0.010	1.2×10^{-3}
0.10	0.40	4.8×10^{-3}
0.20	0.010	2.4×10^{-3}

بالنظر إلى الجدول العمود (1) والعمود (3) نرى أن زيادة تركيز $[F_2]$ بمقدار الصحف وإبقاء تركيز $[c\ell O_2]$ ثابتًا تؤدي إلى زيادة السرعة بمقدار الصحف أيضًا. هذا يعني أن السرعة تتاسب طرداً مع تركيز $[F_2]$ وبشكل مماثل نلاحظ من معطيات العمود الأول والثاني أن زيادة تركيز $[c\ell O_2]$ أربع مرات تؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل أربع مرات أيضاً. هذا يعني أن سرعة التفاعل تتاسب طرداً مع تركيز $[c\ell O_2]$. يمكن تخليص الملاحظات السابقة بالمعادلين التاليتين:

$$V = [F_2] \cdot [c\ell O_2]$$

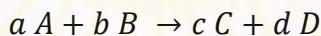
$$V = K \cdot [F_2] \cdot [c\ell O_2]$$

يعرف المقدار K بثابت سرعة التفاعل والذي يعبر عن التناوب بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة.

باستخدام معطيات الجدول (6-1) السابق يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل:

$$K = \frac{\text{سرعة التفاعل}}{[F_2] \cdot [c\ell O_2]} = \frac{1.2 \times 10^{-3} \text{ M/S}}{[0.1 \text{ M}] \cdot [0.010 \text{ M}]} = 1.2 \text{ M/S}$$

من أجل تفاعل من الشكل:



يأخذ قانون سرعة التفاعل الشكل التالي:

$$V = [A]^x \cdot [B]^y \quad (1-6)$$

فإذا تمكننا من تحديد المقادير K ، X ، Y إضافة إلى معرفة تركيز كل من $[A]$ و $[B]$ يمكننا استخدام قانون السرعة لحساب سرعة التفاعل المذكور. ومن الجدير بالذكر أن المقادير K ، X ، Y يجب تحديدها تجريبياً.

يسمي مجموع القوى التي ترفع لها تركيز المواد المتفاعلة في قانون سرعة التفاعل بالمرتبة الكلية للتفاعل.

من أجل التفاعل العام المفترض تكون المرتبة الكلية للتفاعل متساوية ($x+y$) أما من أجل تفاعل الفلور $[F_2]$ مع $[c\ell O_2]$ فتكون المرتبة الكلية للتفاعل متساوية ($1+1=2$) لذلك

نقول هذا التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لـ $[F_2]$ ومن المرتبة الأولى بالنسبة لـ $[c\ell O_2]$ وأن مرتبة التفاعل الكلية تساوي 2 أي مرتبة التفاعل من الدرجة الثانية. ومن الجدير بالذكر أن مرتبة التفاعل تعتمد على تراكيز المواد المتفاعلة وليس لها علاقة بتراكيز المواد الناتجة.

بالاعتماد على مرتبة التفاعل يمكننا تقدير اعتماد سرعة التفاعل على تراكيز المواد المتفاعلة، لنفرض على سبيل المثال أنه من أجل تفاعل ما ($x=1$) وأن ($y=2$) فإن قانون سرعة التفاعل يعطى وفق العلاقة (6-1) بالعلاقة التالية:

$$V = K [A] \cdot [B]^2$$

وهكذا يمكننا القول أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لـ A ومن المرتبة الثانية بالنسبة لـ B وأن المرتبة الكلية للتفاعل تساوي 3 ($1+2=3$).

إذا فرضنا أن التركيز الأولي للمادة $[A] = 1$ مول/لি�تر وأن تركيز المادة $= 1M$ فإن قانون السرعة لهذا التفاعل يخبرنا أنه إذا ضاعفنا تركيز A من IM إلى $2M$ وبقي تركيز $[B]$ ثابتاً فإن سرعة التفاعل تتضاعف أيضاً:

$$V_1 = K_1 [1.0] \cdot [1.0]^2 = K \times 1M^3$$

أما من أجل $[A] = 2$ فتكون السرعة متساوية:

$$V_2 = K [2.0M] \cdot [1.0M]^2$$

$$= K \cdot 2 M^3$$

أما إذا ضاعفنا تركيز $[B]$ من $M1$ إلى $M2$ مع بقاء تركيز $[A]$ ثابتاً:

فإن سرعة التفاعل ترداد أربع مرات:

$$V_1 = K [1.0M] \cdot [1.0M]^2 = 1 \cdot M^3 \quad M1.0 = [B]$$

$$V_2 = K [1.0M] \cdot [2.0M]^2 = K[4.0 M^3] \quad M2.0 = [B]$$

إذا السرعة الثانية = $\times 4$ السرعة الأولى

أما إذا كانت $x=0$ و $y=0$ من أجل تفاعل ما فتكون معادلة السرعة لهذا التفاعل.

$$V = K \cdot [A]^0 \cdot [B]^1$$

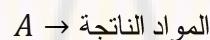
$$V = K \cdot [B]$$

هذا يعني أن هذا التفاعل من المرتبة صفر بالنسبة لـ A ومن المرتبة الأولى بالنسبة لـ B وأن المرتبة الكلية للتفاعل تساوي الواحد.

6-4 العلاقة بين تراكيز المواد المتفاعلة والزمن:

تمكننا قوانين سرعة التفاعل من حساب سرعة التفاعل من ثابت سرعة التفاعل وتراكيز المواد المتفاعلة كما يمكن تحويلها إلى معادلة تمكننا من تحديد تراكيز المواد المتفاعلة في أي لحظة زمنية من زمن جريان التفاعل. سنقوم بعرض هذه التطبيقات على التفاعلات ذات المرتبة الأولى، التي يمكن اعتبارها أبسط نوع من قوانين سرعة التفاعل. تفاعلات من الدرجة الأولى:

التفاعل من المرتبة الأولى هو تفاعل تعتمد سرعته على تراكيز المواد المتفاعلة مرفوعة إلى قوة تساوي الواحد. فإذا كان لدينا تفاعل من المرتبة الأولى من الشكل:



تعطى سرعة هذا التفاعل بالعلاقة:

$$V = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

فإن سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية:

$$V = K [A]$$

ومنه يكون:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = K [A] \quad (2-6)$$

بكتابه المعادلة (2-6) بالشكل التفاضلي يكون:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K [A]$$

بإعادة تنظيم المعادلة السابقة:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -K dt$$

بتكمال هذه المعادلة بين $t=0$ و $t=t$ يكون:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -K \int_0^t dt$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -K t$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -K t \quad (3-6)$$

حيث يدل \ln على اللوغارتم الطبيعي، $[A]_0$ و $[A]_t$ تدل على تراكيز المادة A في الزمن $t=0$ والزمن t على التوالي، ومن الضروري أن نفهم أن الزمن $t=0$ لا يعني بداية التجربة وإنما يمكن أن يكون أي زمن نختاره لمراقبة تغير تراكيز المادة A.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (3-6) كما يلي:

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -K t$$

$$\ln[A]_t = -K t + \ln[A]_0 \quad (4-6)$$

المعادلة (4-6) هي معادلة خطية من الشكل:

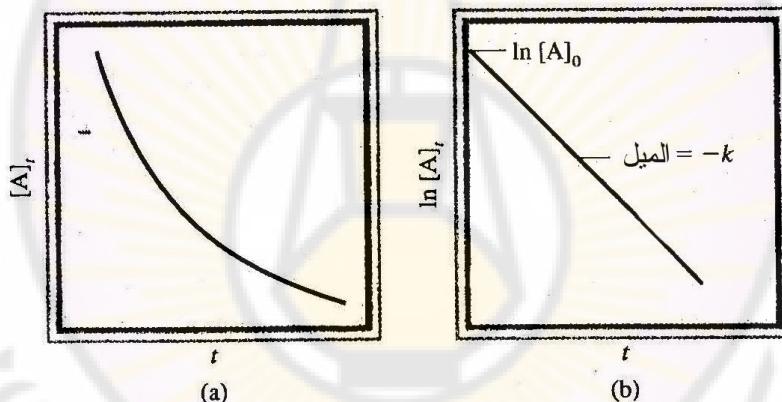
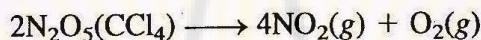
$$y = mx + b$$

حيث تدل m في هذه المعادلة على ميل المستقيم الذي تمثله هذه المعادلة، فإذا

وضعنا $\ln[A]_t$ على المحور y و t على المحور x نحصل على خط مستقيم ميله يساوي

($-K$) وهذا يمكننا من حساب ثابت التفاعل K ويبين الشكل (3-6) خصائص التفاعل

من المرتبة الأولى.



الشكل (3-6). مميزات تفاعل المرتبة الأولى

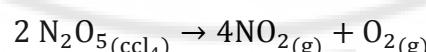
(a) نقصان تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن.

(b) منحنى العلاقة الخطية لاستخراج ثابت التفاعل حيث يكفي ميل الخط المستقيم ($-K$).

مثال:

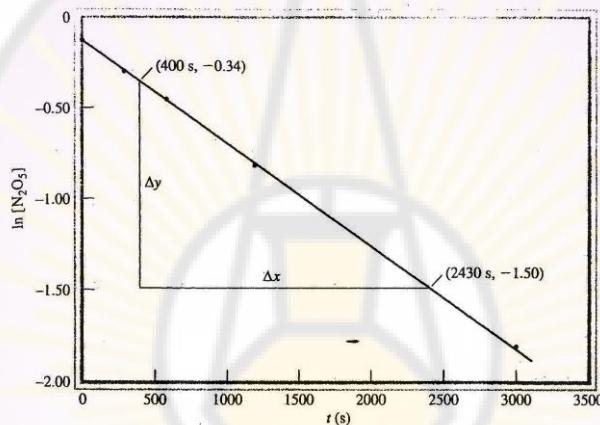
بين مرتبة التفاعل وثابت سرعة التفاعل لتفاعل نفكك خماسي أوكسيد الآزوت في

محل رباعي كلور الكربون في الدرجة 45°C والذي يتم وفق المعادلة الكيميائية التالية:



يبين الجدول التالي تغيرات تركيز N_2O_5 مع الزمن وقيم $\ln[N_2O_5]$ الموقعة:

$t(s)$	$[N_2O_5]$	$\ln[N_2O_5]$
0	0.91	-0.094
300	0.75	-0.29
600	0.64	-0.45
1200	0.44	-0.82
3000	0.16	-1.83



الشكل (4-6).

مخطط العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لـ (N_2O_5) والزمن، يمكن تحديد قيمة الثابت من ميل الخط المستقيم.

باستخدام المعادلة (4-6) ورسم $\ln[N_2O_5]$ على المحور y و t على المحور x كما يتضح من الشكل (4-6)، جميع النقاط تقع على خط مستقيم الأمر الذي يدل على أن قانون سرعة التفاعل من المرتبة الأولى. كما يمكننا تحديد ثابت سرعة التفاعل من تحديد ميل هذا المستقيم.

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-1.50 - (-0.34)}{(2430 - 400)} = -5.7 \times 10^{-4} \text{ ثانية}^{-1}$$

بما أن $(K = m)$ أي أن K ثابت سرعة التفاعل يساوي:

$$K = 5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

التفاعلات الكيميائية من الدرجة الثانية:

التفاعلات الكيميائية من المرتبة الثانية هي تفاعلات تعتمد سرعتها على تركيز مادة متفاعلة واحدة مرفوعة إلى القوة (2) أو على تركيز مادتين متفاعلتين مختلفتين تركيز كل مادة منها مرفوعة إلى القوة t .

يشمل النوع الأبسط لهذه المعادلات نوعاً واحداً من جزيئات المادة المتفاعلة:

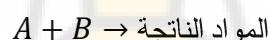


$$V = K \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

ومن قانون السرعة تكون سرعة هذا التفاعل: $V = K[A]^2$ يمكننا تحديد واحdas K من المعادلة التالية:

$$K = \frac{V}{[A]^2} = \frac{M/S}{[M]^2} = \frac{1}{M.S}$$

كما أنه يوجد نوع آخر من التفاعلات الكيميائية من المرتبة الثانية:



وتكون سرعة هذا التفاعل متساوية:

$$V = K[A]. [B]$$

هذا يعني أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للمادة A ومن المرتبة الأولى بالنسبة للمادة B أما مرتبة التفاعل الكلية فتساوي (2)

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = K[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^2$$

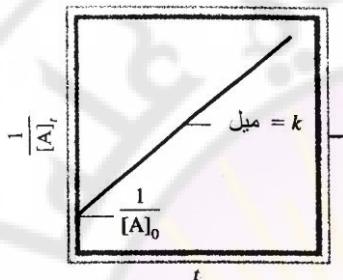
$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = Kdt$$

بإجراء التكامل من اللحظة $t=0$ إلى اللحظة $t=t$ يكون:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = Kt$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + Kt \quad (5-6)$$

تملك المعادلة (5-6) شكل معادلة خطية كما يتضح ذلك من الشكل (6-5) بوضع $\frac{1}{[A]_t}$ على المحور y و t على المحور x نحصل على خط مستقيم ميله يساوي K ثابت سرعة التفاعل ونقطة تقاطعه مع المحور y يساوي $\frac{1}{[A]_0}$.



الشكل (6-5). مخطط العلاقة $\frac{1}{[A]_t}$ بدلالة الزمن لتفاعلات المرتبة الثانية، ميل الخط المستقيم يكافي K .

التفاعلات الكيميائية من المرتبة صفر:

تُعد التفاعلات الكيميائية من المرتبة الأولى والثانية من الأنواع الأكثر حدوثاً أو انتشاراً أما التفاعلات الكيميائية من المرتبة صفر فهي تفاعلات نادرة الحدوث وتقتصر على حالات خاصة جداً، من أجل تفاعل من المرتبة صفر.

نواتج $\rightarrow A$

$$V = K[A]^0$$

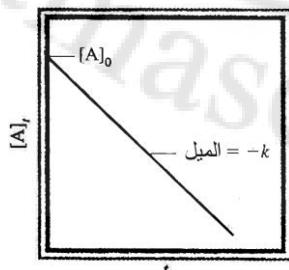
أي:

$$V = K$$

أي أن سرعة التفاعل تكون ثابتة ولا تتوقف على تركيز المادة المتفاعلة، باستخدام حساب التفاضل والتكامل يمكن التوصل إلى العلاقة التالية:

$$[A]_t = -Kt + [A]_0 \quad (6-6)$$

المعادلة (6-6) عبارة عن معادلة خطية كما يتضح من الشكل (6-6) فإن توضع $[A]_t$ على المحور y و t على المحور x يعطي خطًا مستقيماً ميله يساوي $(-K)$ ونقطة تقاطعه مع المحور y هي $[A]_0$.

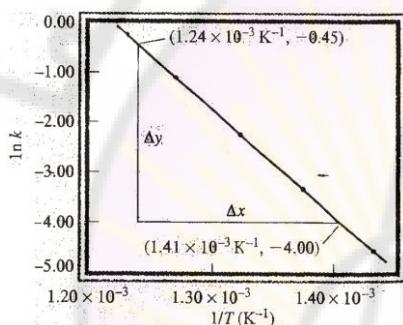


الشكل (6-6) الخط البياني لعلاقة تركيز $[A]_t$ بدلالة الزمن لتفاعل من المرتبة صفر، يكافي ميل المستقيم القيمة $(-K)$.

6-5 طاقة التنشيط وعلاقة ثابت سرعة التفاعل بدرجة الحرارة:

من المعروف أن سرعة التفاعلات الكيميائية تزداد مع ازدياد درجة الحرارة.

مثال ذلك يحتاج سلق بيضة لدرجة التصلب إلى زمن قدره 10 دقائق في الدرجة 100°C، بينما يحتاج سلق بيضة لدرجة التصلب في الدرجة 80°C إلى زمن قدره 30 دقيقة، وعلى العكس من ذلك فإن الطريقة المثلث لحفظ الأغذية هي تخزينها في درجات حرارة أخفض من الصفر بهدف إبطاء سرعة تفاعلات التفكك البكتيري لهذه الأغذية، ويبين الشكل (7-6) العلاقة بين ثابت سرعة التفاعل ودرجة الحرارة.



الشكل (7-6).

نظرية التصادم والحركية الكيميائية:

حسب النظرية الحركية للغازات فإن جزيئات الغاز تتصادم فيما بينها بشكل دائم ويحدث التفاعل الكيميائي نتيجة التصادم بين جزيئات المواد المتفاعلة لذلك يمكن أن نتوقع أن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طرداً مع عدد التصادمات الجزيئية في الثانية أو ما يسمى بتواتر تصادم الجزيئات المتفاعلة، فإذا اعتربنا التفاعل بين جزيئات المادة A وجزيئات المادة B لتشكيل مادة ما، ولنفرض أن كل من جزيء من المادة الناتجة يتشكل من اتحاد جزيء من المادة A مع جزيء من المادة B فإذا زدنا تركيز المادة A فإن عدد التصادمات $A - B$ سيزداد مرتين أيضاً مع المحافظة على نفس الحجم، وبالتالي فإن سرعة التفاعل ستزداد مرتين أيضاً وبشكل مماثل فإن زيادة تركيز المادة B يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل مرتين أيضاً. وهذا يمكن التعبير عن قانون سرعة التفاعل بالشكل التالي:

$$V = K [A] \cdot [B]$$

هذا يعني أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادة A والمادة B والمرتبة الكلية للتفاعل تساوي 2. أي أن التفاعل الكلي من المرتبة الثانية.

حسب مضمون نظرية التصادم يحدث التفاعل دائمًا نتيجة تصادم أي جزيء من المادة A مع أي جزيء من المادة B ، لكن لا تؤدي جميع التصادمات إلى حدوث التفاعل. فإذا كان كل تصادم بين جزيئين يؤدي إلى تشكيل ناتج التفاعل فإن معظم التفاعلات الكيميائية يجب أن تتم بشكل فوري تقريبًا. لكن السرعة الحقيقية للتفاعلات التي نحصل عليها بالتجربة تختلف عن بعضها بشكل كبير، هذا يعني أنه في كثير من الحالات لا يكفي التصادم وحده لحدوث التفاعل بين الجزيئات المتصادمة.

كل جزيء متحرك يملك طاقة حركية، تتناسب الطاقة الحركية لجزيء ما مع سرعة حركته وعندما تتصادم الجزيئات يتحوال جزء من طاقتها الحركية إلى طاقة اهتزازية فإذا كانت الطاقة الحركية للجزيئات المتصادمة كبيرة بشكل كافٍ فإن هذه الجزيئات تهتز بقوة لدرجة أنها تقوم بكسر بعض الروابط الكيميائية، ويعتبر كسر الرابطة هذا المرحلة الأولى من تشكيل ناتج التفاعل.

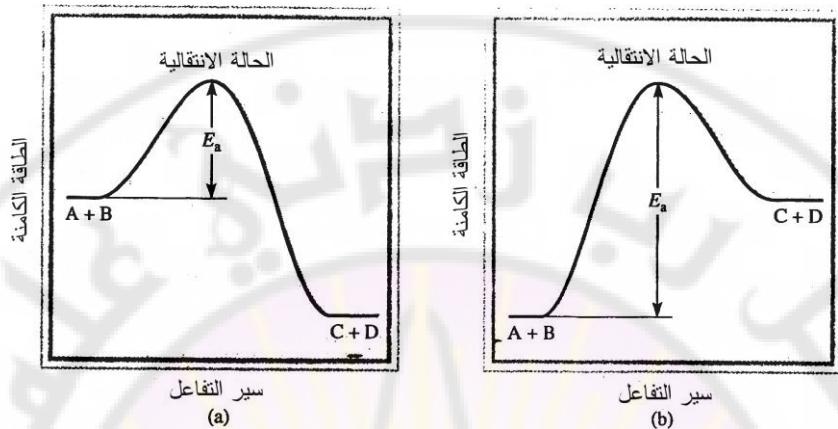
أما إذا كانت الطاقة الحركية للجزيئات المتصادمة صغيرة نسبياً فإن الجزيئات تتصادم دون أن يحدث كسر لروابط وبالتالي لا يحدث التفاعل.

إذاً لكي يحدث التفاعل يجب أن تكون الطاقة الحركية للجزيئات المتصادمة مساوية أو أكبر من مقدار معين من الطاقة يعرف باسم طاقة التشتيط a .

يمكن تعريف طاقة التشتيط a بأنها أصغر كمية من الطاقة التي يجب توافرها لبدء حدوث التفاعل الكيميائي.

وعند عدم توافر هذه الكمية من الطاقة فإن الجزيئات تتصادم وتبقى على حالها ولا يحدث أي تغير من جراء حدوث التصادم.

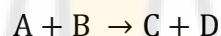
تدعى الجسيمات التي تتشكل من جزيئات المواد المتفاولة نتيجة لتصادمها قبل أن تقوم هذه الجسيمات بتشكيل الناتج النهائي بـ المعقد النشط أو الحالة الانتقالية.



الشكل (6-8). تغيرات منحني الطاقة الكامنة من أجل (a) تفاعلات ناشئة للحرارة وتفاعلات ماصة للحرارة (b).

هذه الرسوم تبين أن التغير في الطاقة الكامنة للمواد المتفاعلة [A] و [B] تحول إلى المنتجات [C] و [D]. تمييز الحالة الانتقالية بعدم ثبات كبير وطاقة كامنة مرتفعة. تعرف طاقة التنشيط بتفاعل مباشر في (a) و(b)، يلاحظ أن النواتج [C] و [D] هما أكثر استقراراً من المواد المتفاعلة في (a) وأقل استقراراً من كليهما في (b).

يبين الشكل (6-8) Hallتين مختلفتين للطاقة الحركية من أجل التفاعل:



فإذا كانت المواد الناتجة عن التفاعل أكثر استقراراً من المواد المتفاعلة فإن التفاعل يكون من نوع التفاعلات الناشئة للحرارة الشكل (6-8-a).

ومن جهة أخرى إذا كانت المواد الناتجة عن التفاعل أقل استقراراً من المواد المتفاعلة فإن التفاعل يكون من نوع التفاعلات الماصة للحرارة الشكل (6-8-b).

يمكننا اعتبار طاقة التنشيط بمثابة حاجز يمنع الجزيئات ذات الطاقة الحركية القليلة من التفاعل.

معادلة أرينيوس:

يمكن التعبير عن العلاقة بين ثابت سرعة التفاعل ودرجة الحرارة بواسطة معادلة تعرف حالياً باسم معادلة أرينيوس:

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (7-6)$$

حيث E_a تدل على مقدار طاقة التنشيط للتفاعل وتقدر بالكيلو جول/مول، K ثابت الغازات العام ويساوي 8.314 J/K^0 ، T درجة الحرارة المطلقة، e أساس اللوغاريتم الطبيعي، A تدل على تواتر التصادم وتعرف بعامل التواتر، أما ثابت سرعة التفاعل فهو يتناسب طرداً مع عامل التواتر A ، وبسبب كون المقدار E_a/RT مسبوق بإشارة سالبة فإن

ثابت سرعة التفاعل يتناقص مع زيادة طاقة التشيشط للتفاعل ويزداد مع ارتفاع درجة الحرارة، يمكن كتابة المعادلة (6-7) بشكل أكثر فائدة وذلك بأخذ اللوغاريتم الطبيعي لطرفى المعادلة فيكون:

$$\ln K = \ln A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8-6)$$

تمثل المعادلة الأخيرة (8-6) معادلة خطية من الشكل:

$$\ln K = \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \frac{1}{T} + \ln A$$

$$Y = mx + b$$

ف عند وضع K على المحور Y و $\frac{1}{T}$ على المحور X نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\left(-\frac{E_a}{RT} \right)$ ونقطة تقاطعه مع المحور Y يساوي $\ln A$.

يمكن استخدام أي معادلة تعطي ثوابت سرعة التفاعل K_1 و K_2 في درجات الحرارة المطلقة T_1 و T_2 لحساب طاقة التشيشط للتفاعل أو لإيجاد ثابت سرعة التفاعل في درجة الحرارة T_2 إذا علمنا أن ثابت سرعة التفاعل في درجة الحرارة T_1 ومقدار طاقة التشيشط.

بتطبيق المعادلة (8-6) على الحالتين السابقتين يكون:

$$\ln K_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

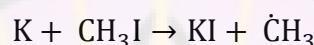
بطرح $\ln K_2$ من $\ln K_1$ يكون:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

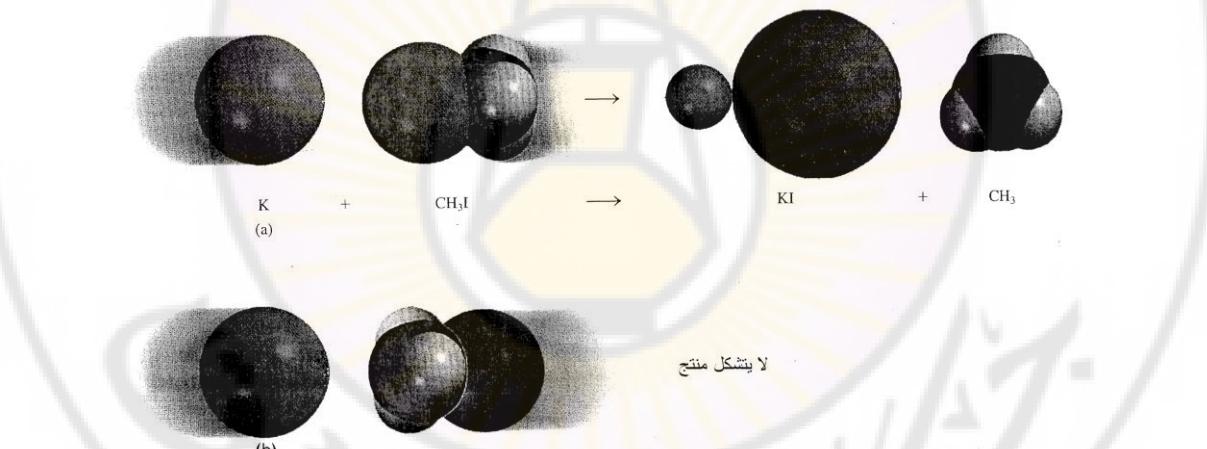
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

من أجل التفاعلات البسيطة مثل التفاعل بين الذرات يمكننا أن نأخذ عامل التصادم (A) في معادلة أرينيوس مساواًً لتوافر التصادم بين الدوائقي المتفاعلة. أما من أجل التفاعلات الأكثر تعقيداً فيجب اعتبار عامل آخر هو عامل التوجيه أي كيف يتم توجيه الجزيئات المتفاعلة بالنسبة لبعضها البعض ويمكننا إيضاح ذلك بدراسة تفاعل ذرات عنصر البوتاسيوم K مع يود الميتيل CH_3I لتشكيل يود البوتاسيوم وجذر الميتيل وذلك وفق المعادلة الكيميائية التالية:



هذا التفاعل يتم بشكل جيد فقط عندما يتم تصادم ذرة البوتاسيوم مع جزء يود الميتيل من جهة ذرة اليود الشكل (9-6a)، أما إذا جرى تصادم ذرة البوتاسيوم من الجهة المعاكسة لذرة اليود في جزء يود الميتيل فإن التفاعل يتم بشكل ضئيل أو قد لا نحصل على ناتج لتفاعل. الشكل (9-6b).



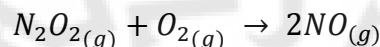
الشكل (6-9). يحدث التوجيه الفعال للجزيئات المتفاعلة، فقط عندما تتصادم ذرة البوتاسيوم بشكل مباشر مع ذرة اليود، والتفاعل عندها يحدث بشكل أعظمي

6-6 آلية التفاعل:

كما سبق لنا أن ذكرنا فإن المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعل لا تخبرنا عن كيفية حدوث التفاعل، وإنما تعبّر هذه المعادلة عن مجموعة من المراحل الأولية أو التفاعلات الأولية التي يمكن اعتبارها كسلسلة من التفاعلات البسيطة تصف لنا كيفية حدوث التفاعل هي سلسلة من التفاعلات الأولية المتتالية تؤدي إلى تشكيل الناتج النهائي لتفاعل.

كمثال عن آلية حدوث التفاعل ندرس التفاعل بين أوكسيد الأزوت NO والأوكسجين

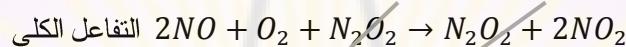
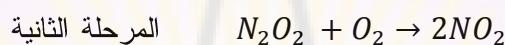
الذي يحدث وفق المعادلة الكيميائية التالية:



يحدث في المرحلة الأولى تصادم جزيئين من NO ليشكل جزيء من O_2 ثم

يتـم التـفاعـل بـيـن N_2O_2 والأوكـسـجيـن O_2 لـيعـطـي جـزـيـئـيـن من NO_2 وـتـكـونـ العـادـلـةـ الـكـلـيـةـ التـيـ

تعـبـرـ عـنـ هـذـاـ التـفـاعـلـ عـبـارـةـ عـنـ مـجـمـوعـ المـرـحلـتـيـنـ الـأـوـلـيـتـيـنـ لـلـتـفـاعـلـ:



تـسمـيـ الـأـجـسـامـ الـتـيـ تـشـبـهـ O_2 بـالـمـرـكـبـاتـ الـأـنـتـقـالـيـةـ لأنـهاـ تـظـهـرـ فـيـ آلـيـةـ التـفـاعـلـ

لـكـنـهـاـ لـاـ تـظـهـرـ فـيـ الـمـعـادـلـةـ الـمـوزـونـةـ الـكـلـيـةـ لـلـتـفـاعـلـ.ـ وـمـنـ الـجـدـيرـ بـالـذـكـرـ أـنـ أيـ مـرـكـبـ اـنـتـقـالـيـ

يـتـشـكـلـ دـائـمـاـ فـيـ مـرـحـلـةـ أـوـلـيـةـ مـبـكـرـةـ لـلـتـفـاعـلـ ثـمـ يـسـتـهـلـكـ فـيـ مـرـحـلـةـ أـوـلـيـةـ لـاحـقـةـ لـلـتـفـاعـلـ.

جزـيـئـيـةـ التـفـاعـلـ هـيـ عـدـدـ الجـزـيـئـاتـ الـتـيـ تـنـفـاعـلـ فـيـ مـرـحـلـةـ أـوـلـيـةـ ماـ وـيمـكـنـ أـنـ تـكـونـ

هـذـهـ الجـزـيـئـاتـ مـنـ نـوـعـ وـاحـدـ أـوـ مـنـ أـنـوـاعـ مـخـتـلـفـةـ مـنـ الجـزـيـئـاتـ،ـ تـسـمـيـ التـفـاعـلـاتـ الـتـيـ تـشـبـهـ

الـتـفـاعـلـ الـذـيـ تـمـ مـنـاقـشـتـهـ أـعـلاـهـ بـالـتـفـاعـلـاتـ ثـانـيـةـ الجـزـيـءـ لـأـنـهـاـ تـشـمـلـ تـفـاعـلـ جـزـيـئـيـنـ،ـ أـمـاـ

الـتـفـاعـلـاتـ الـتـيـ يـدـخـلـ فـيـ مـرـحـلـةـ أـوـلـيـةـ مـنـ مـراـحـلـهـاـ جـزـيـءـ وـاحـدـ فـتـسـمـيـ بـالـتـفـاعـلـاتـ أـحـادـيـةـ

الـجـزـيـءـ،ـ مـثـلـ ذـلـكـ تـحـولـ حـلـقـيـ البرـوـبـانـ إـلـىـ البرـوـبـنـ وـفقـ الـمـعـادـلـةـ الـكـيـمـيـائـيـةـ التـالـيـةـ:



هـنـاكـ عـدـدـ قـلـيلـ مـنـ التـفـاعـلـاتـ ثـلـاثـةـ الـجـزـيـءـ الـتـيـ تـسـهـمـ فـيـ مـرـحـلـةـ أـوـلـيـةـ مـنـ

مـرـاحـلـهـاـ ثـلـاثـ جـزـيـئـاتـ لـأـنـ تـصـادـمـ ثـلـاثـ جـزـيـئـاتـ فـيـ وـقـتـ وـاحـدـ يـحـدـثـ بـشـكـلـ أـقـلـ إـلـىـ حدـ

بعـيدـ مـنـ تـصـادـمـ جـزـيـئـيـنـ مـعـ بـعـضـهـماـ.

قوانين سرعة التفاعل والمراحل الأولية:

معرفة المراحل الأولية للتفاعل تجعلنا قادرين على استنتاج علاقة سرعة التفاعل

فإذا كان لدينا تفاعل من الشكل:

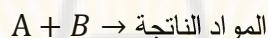


بما أن هذا التفاعل يسهم فيه جزء واحد فهو إذاً تفاعل أحادي الجزيء، هذا يعني

أن زيادة تركيز المادة A تؤدي إلى زيادة سرعة تشكيل المواد الناتجة عن التفاعل، أو أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لـ A .

$$V = K [A] \quad \text{سرعة التفاعل}$$

أما من أجل تفاعل أولي ثانوي الجزيء حيث يشمل تفاعل جزيئات المادة A مع جزيئات المادة B



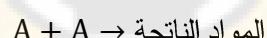
فإن سرعة تشكيل المواد الناتجة عن التفاعل تتوقف بشكل رئيسي على توافر تصدام

جزيئات A مع جزيئات B الذي يتوقف بدوره على تركيز كل من المادة A والمادة B ، لذلك

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل كما يلي:

$$V = K [A].[B]$$

وبشكل مماثل من أجل تفاعل أولي ثانوي الجزيء:



فعند ذلك تصبح علاقة سرعة التفاعل من الشكل:

$$V = K [A]^2$$

عند دراسة تفاعل كيميائي يستدل على أكثر من مرحلة أولية واحدة فإن قانون

السرعة للتفاعل الكلي يمكن تحديده بواسطة سرعة المرحلة البطيئة من مراحل التفاعل

المتتالية، التي تؤدي إلى تشكيل نواتج التفاعل.

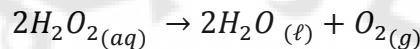
تبدأ دراسة آلية التفاعل من قياس سرعة التفاعل ثم تحليل هذه القياسات لتحديد ثابت

السرعة ومرتبة التفاعل وكتابة علاقة سرعة التفاعل وأخيراً تقترح آلية مقبولة للتفاعل تعتمد

على تجزئة التفاعل إلى مراحله الأولية.

7- الحفازات:

توضح دراسة تفكك الماء الأوكسجيني إمكانية فهم آلية التفاعل بإجراء الدراسات التجريبية، هذا التفاعل يحدث بسهولة بوجود شوارد اليود ومن الجدير بالذكر أن التفاعل الكلي يمكن التعبير عنه بالمعادلة الكيميائية التالية:

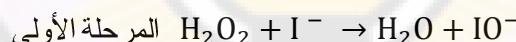


لكن معادلة سرعة التفاعل التي أمكن التوصل إليها بالتجربة كانت من الشكل:

$$V = [H_2O_2][I^-]$$

هذا يعني أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لكل من H_2O_2 وشوارد اليود I^- ، يمكن ملاحظة أن تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني لا يمكن أن يحدث عبر مرحلة أولية واحدة وفقاً للمعادلة المتوازنة الكلية للتفاعل، ولو أن التفاعل حدث وفق هذه المعادلة لوجب أن يكون تفاعلاً من المرتبة الثانية بالنسبة لـ H_2O_2 إضافة لذلك فإن شوارد اليود التي لا تدخل في المعادلة الكلية للتفاعل تظهر في معادلة سرعة التفاعل فكيف يمكننا التوفيق بين هذه المعطيات.

يمكننا أن نفترض أن تفاعل الماء الأوكسجيني H_2O_2 بوجود شوارد اليود يحدث على مرحلتين أوليتين:



وإذا فرضنا أن المرحلة الأولى للتفاعل هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل فعندما يمكن استنتاج قانون سرعة التفاعل من المرحلة الأولى فقط وتعطى سرعة التفاعل عنها بالعلاقة:

$$V = K \cdot [H_2O_2][I^-]$$

نلاحظ أن الشاردة IO^- عبارة عن مركب انتقالi لأنها لا تظهر في المعادلة الكلية الموزونة للتفاعل، وكذلك فإن الشاردة I^- لا تدخل في المعادلة الكلية الموزونة للتفاعل وأن الشاردة IO^- تختلف عن الشاردة I^- بأنها (شاردة I^-) توجد في وسط التفاعل منذ بدايته حتى انتهاء، وهذا يعني أن وظيفة شاردة اليود هي زيادة سرعة التفاعل، أي أنها تقوم بدور الحفاز، فما هو الحفاز؟

الحفاز هو مادة تؤثر في سرعة التفاعل الكيميائي دون أن يعاني تركيبها الكيميائي أي تغير بعد إتمام التفاعل إلا أنها لا تستهلك من جراء حدوث ذلك.

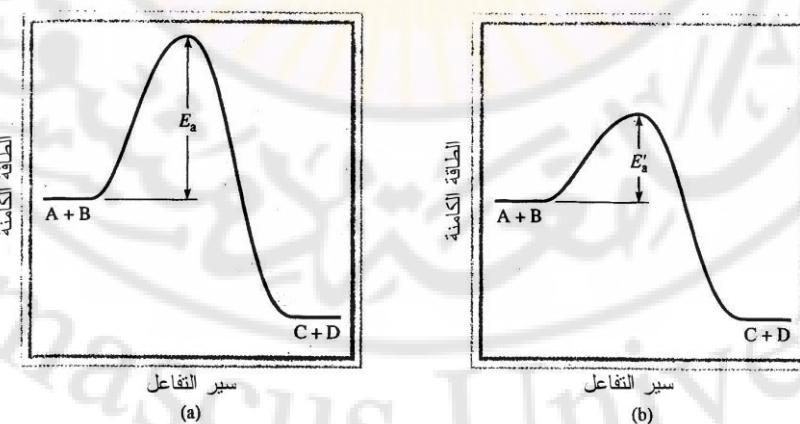
الحفر هو تغير سرعة التفاعلات الكيميائية بتأثير الحفازات المختلفة يمكن أن يتفاعل الحفاز مع إحدى المواد المتفاعلة ليشكل مركباً انتقالياً، لكن لا يلبث أن يتحرر من جديد في المرحلة الأولية الكلية للتفاعل.

يجري تحضير الأوكسجين في المختبر بتسخين عينة من كلورات البوتاسيوم حيث يجري التفاعل الكيميائي التالي:



لكن التفكك الحراري لكلورات البوتاسيوم يكون بطيناً جداً، لذلك يمكن زيادة سرعة تفكك كلورات البوتاسيوم بإضافة كمية قليلة من ثانوي أوكسيد المنغنيز الذي يقوم بدور الحفاز في التفاعل ومن الجدير بالذكر أن كل كمية ثانوي أوكسيد المنغنيز يمكن استرجاعها في نهاية التفاعل.

يتضح من المعادلة (6-8) أن ثابت سرعة التفاعل K وبالتالي فإن سرعة التفاعل تتوقف على عامل التصادم A وطاقة التشغيل E_a ، فكلما كان عامل التصادم A كبيراً وطاقة التشغيل E_a صغيرة كلما كانت سرعة التفاعل أكبر في كثير من الحالات يعمل الحفاز على خفض طاقة التشغيل للتفاعل E_a ، يبين الشكل (6-10) كيف أن وجود الحفاز يؤدي إلى خفض طاقة التشغيل للتفاعل من المقدار E_a إلى المقدار E'_a .



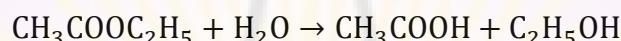
الشكل (6-10). مقارنة قيم حاجز طاقة التشغيل للتفاعلات نفسها (وساطية، وغير وساطية) الوسيط يخفض طاقة التشغيل.

توجد ثلاثة أنواع من الحفز وهي:

- الحفز المتجانس.
- الحفز غير المتجانس.
- الحفازات الحيوية (الخمائر).

الحفز المتجانس:

في حالة الوساطة المتجانسة تكون المواد المتفاعلة والحفاز موزعة في طور واحد هو الطور السائل في معظم الحالات وتُعدّ الحموض والأسّس من أكثر الحفازات استخداماً في الحفز المتجانس في الطور السائل مثل ذلك تفاعل استر خلات الإيتيل مع الماء ليعطي حمض الخل والكحول الإيتيلي.



في حالة عدم استخدام حفاز تعطى معادلة سرعة التفاعل بالعلاقة:

$$V = K [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

لكن هذا التفاعل يمكن زيادة سرعته باستخدام حمض كلور الماء كحفاز عند ذلك تعطى معادلة سرعة التفاعل بالعلاقة:

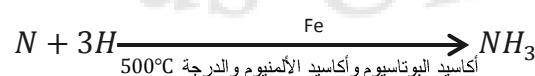
$$V = K [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}^+]$$

الحفز غير المتجانس:

في حالة الحفز غير المتجانس تكون المواد المتفاعلة والحفاز في أطوار مختلفة وفي الغالب يوجد الحفاز في الطور الصلب والمواد المتفاعلة في الطور السائل أو الطور الغازي ويُعدّ الحفز غير المتجانس النوع الأكثر أهمية من أنواع الحفز في الكيمياء الصناعية وسنعرض فيما يلي ثلات حالات من حالات استخدام الحفز غير المتجانس في الصناعة.

1- صناعة غاز النشار بطريقة هابر:

يتم الحصول على غاز النشار بتفاعل الهيدروجين والآزوت بوجود الحديد ونسبة ضئيلة من أكسيد الألمنيوم والبوتاسيوم حيث تتحول كل من جزيئات الآزوت وجزيئات الهيدروجين على سطح الحفاز إلى ذرات ويتم التفاعل وفق المعادلة:

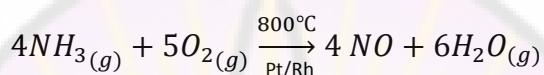


ثم تترك جزيئات النشادر الناتجة سطح الحفار.

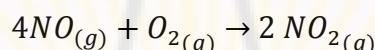
2- صناعة حمض الأزوت:

تُعد طريقة الكيميائي الألماني أوستغالد الطريقة الرئيسية في صناعة حمض الأزوت الذي يستخدم في صناعة الأسمدة والصبغة والأدوية وغيرها.

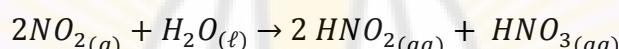
يجري تسخين المواد الأولية بوجود حفار من البلاتين والروديوم إلى الدرجة 800°C تقريباً. فيتم التفاعل التالي:



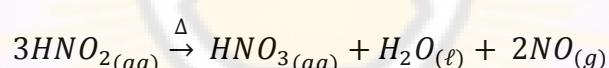
حيث يتآكسد أوكسيد الأزوتى مباشرة إلى ثانى أوكسيد الأزوت:



يؤدي انحلال ثانى أوكسيد الأزوت فى الماء إلى تشكيل حمض الأزوت وحمض الأزوتى.



بتسخين حمض الأزوتى يمكن تحويله إلى حمض الأزوت:



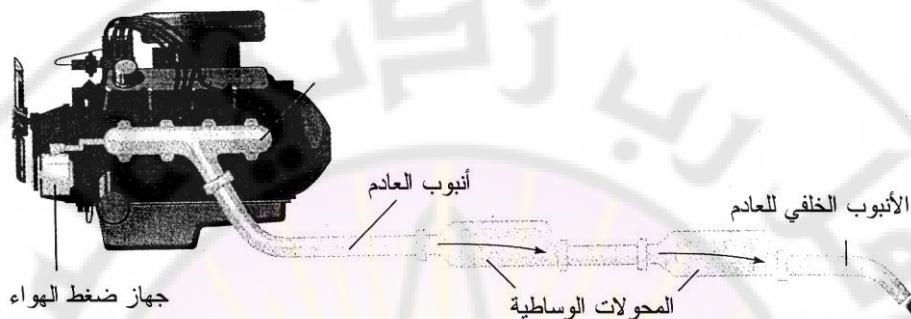
يمكن إعادة أكسدة أوكسيد الأزوتى إلى ثانى أوكسيد الأزوت وفق المعادلة السابقة.

3- عوادم السيارات الحديثة:

في أثناء عمل محركات السيارات وفي درجات الحرارة العالية يتفاعل غاز الأوكسجين مع غاز الأزوت فيتشكل (NO₂) غاز ثانى أوكسيد الأزوت وغيرها من الغازات التي تطلقها محركات السيارات مثل غاز أول أوكسيد الكربون CO وغيره من الفحوم الهيدروجينية التي لا تحرق في أثناء عمل المحرك، الأمر الذي يجعل من عوادم السيارات مصدراً رئيسياً لتلوث الهواء.

تجهز معظم السيارات الحديثة بعوادم تحتوي على محوّلات حفظية الشكل (11-6) تستخدم من أجل أكسدة أول أوكسيد الكربون وبقایا الفحوم الهيدروجينية التي لا تحرق إلى

ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 وبخار الماء H_2O وإرجاع كل من NO و NO_2 إلى غاز الأزوت N_2 والأوكسجين O_2 .



الشكل (11-6).

تمر الغازات الحارة لعادم السيارة مع الهواء عبر الجزء الأول من المحول الحفزي الذي يحتوي على البلاتين أو البلاديوم أو أكاسيد المعادن الانتقالية مثل أوكسيد النحاس CuO وأوكسيد الكروم Cr_2O_3 حيث يتأكسد أول أوكسيد الكربون إلى CO_2 واتمام احتراق بقايا الفحوم الهيدروجينية، لكن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من انتاج أوكسيد الأزوتى لذلك يجري في الجزء الثاني من المحول الواسطي الذي يعمل في درجات منخفضة من الحرارة ويحتوى على حفازات مختلفة مثل المعادن الانتقالية أو أكاسيد المعادن الانتقالية، تفكك غاز الأزوتى إلى غاز الأزوت N_2 وغاز الأوكسجين O_2 .

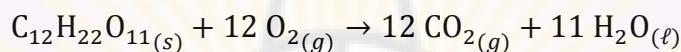
- الحفز الحيوي:

تجري عمليات الحفز الحيوي باستخدام مواد حيوية تعرف باسم الخمائر، فالخمائر عبارة عن جزيئات بروتينية كبيرة تحتوي على مراكز فعالة تقوم بالتفاعل مع المواد المتفاعلة، يمكن أن تكون هذه المراكز الفعالة عبارة عن المجموعات القطبية التي ترتبط بالسلسلة الرئيسية للحميره مثل $-SH$, $-NH_2$, $-OH$ وغيرها، كما يمكن أن تكون هذه المراكز الفعالة عبارة عن شوارد معدنية مثل شوارد Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , V^{+3} وغيرها من الشوارد.

تكون هذه المراكز الفعالة ملائمة لنوع معين من الجزيئات بالشكل نفسه الذي يتم فيه تلاؤم المفتاح مع القفل.

ومن خواص الخمائر كمواد وسيطة أنها تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي الحيوي بمقدار يتراوح بين 10^6 و 10^{18} ، لكن الخمائر لها خصوصية كبيرة فكل خميرة لا تعمل إلا على تسريع تفاعل معين، لذلك عدد الخمائر في الجسم كبيراً جداً، حيث تحتوي كل خلية حية على 3000 خميرة مختلفة تقوم كل خميرة من هذه الخمائر بدور الوسيط لتفاعل معين يتم فيه تحول المادة المتفاعلة إلى المادة الناتجة الموافقة.

يُعد الحفز الحيوي من عمليات الوساطة المتجلسة حيث تكون الخميرة والمادة المتفاعلة في طور واحد هو الطور المائي. كما يمكن تعطيل الخميرة عن القيام بعملها والقضاء على فعاليتها باستخدام مواد تعرف باسم المواد المعيقية التي تقوم باحتلال المراكز الفعالة في الخميرة. مثل ذلك تفاعل احتراق السكروز في جو من الأوكسجين الذي يجري وفق المعادلة التالية:



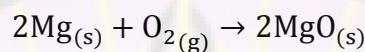
فكيف يجري هذا التفاعل في جسم الإنسان عند الدرجة 37°C؟
يجري هذا التفاعل في جسم الإنسان بفعل الخمائر وعلى عدة مراحل وكل مرحلة من هذه المراحل خميرة خاصة بها تقوم بدور الحفار في تلك المرحلة.

الفصل السابع

التوازن الكيميائي في الطور الغازي

1-7 مقدمة:

تجري بعض التفاعلات الكيميائية بشكل استثنائي في اتجاه واحد مثل ذلك احتراق شريط من المغنزيوم في جو من الأوكسجين ممعظماً أوكسيد المغنزيوم:



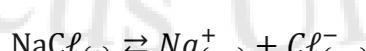
يمكن إهمال تفاعل نفكك أوكسيد المغنزيوم في درجات الحرارة العادية ليعطي الأوكسجين ومعدن المغنزيوم.

تسمى التفاعلات التي تتم في اتجاه واحد بالتفاعلات غير العكوسية، بينما تتم التفاعلات الأخرى في اتجاهين (المباشر أو العكسي)، يتم في هذه التفاعلات تفاعل المواد الناتجة عن الاتجاه المباشر لتعطى المواد المتفاعلة من جديد، تسمى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات العكوسية حيث يسمى التفاعل الذي يتم من اليسار إلى اليمين بالتفاعل المباشر، ويسمى التفاعل الذي يجري من اليمين إلى اليسار بالتفاعل العكسي، ويستخدم عادة سهرين متعاكسين بالاتجاه في المعادلة الكيميائية للتعبير عن أن هذا التفاعل هو تفاعل عكوس.

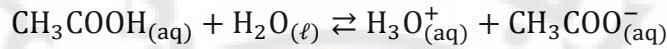
7-2 التوازن الكيميائي:

تعبر أي جملة متوازنة عن حالة حركية تساهم فيها عمليتان متعاكستان أو أكثر تحدثان في الوقت نفسه وبذات السرعة، أي أن سرعة العملية المباشرة تساوي تماماً سرعة العملية العكssية، أما التوازن الكيميائي فهو حالة حركية يجري فيها تفاعلان كيميائيان متعاكسان في نفس الوقت وبنفس السرعة، عندما تصبح سرعة التفاعل المباشر المباشر متساوية تماماً لسرعة التفاعل العكسي نقول عن الجملة أنها وصلت إلى حالة التوازن، وعندما تصل الجملة إلى حالة التوازن تكون تراكيز كل من المواد الناتجة والمواد المتفاعلة ثابتة لا تتغير.

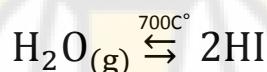
وبشكل عام يمكن التأكيد أنه عندما تصل الجملة إلى حالة التوازن الكيميائي فإن سرعة التفاعل المباشر تكون متساوية تماماً لسرعة التفاعل العكسي.
مثال ذلك التوازن الحاصل في محلول مشبع لملح كلور الصوديوم:



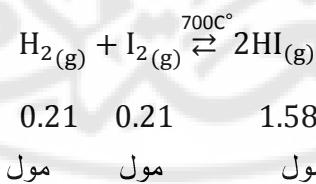
عندما يصل هذا التفاعل إلى حالة التوازن فإن بلورات كلور الصوديوم تتحل بشكل مستمر وشوارد الصوديوم Na^+ وشوارد الكلور Cl^- تتبلور بشكل مستمر أيضاً وتحدث عملية انحلال البلورات وتشكلها بنفس السرعة. وكذلك يمكن اعتبار عملية تشرد حمض الخل مثلاً آخر على الجمل الكيميائية المتوازنة:



تمت دراسة حالة التوازن لهذا التفاعل في محلول تركيزه 1M فوجد أن هذا التفاعل يصل إلى حالة التوازن عندما يجري التفاعل المباشر بحدود 1% أي عندما يتشرد 1% من جزيئات حمض الخل الموجودة في المحلول. هذا يعني وجود عدد قليل نسبياً من الشوارد في المحلول وبالتالي فإن حمض الخل يسلك سلوك الإلكتروليتات الضعيفة. يُعد تفاعل اليود مع الهيدروجين في الدرجة 700°C الذي يعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية مثلاً آخر عن حالة التوازن الكيميائي:

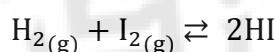


نظرياً يتفاعل 1 مول من اليود مع 1 مول من الهيدروجين لتعطي 2 مول من يود الهيدروجين بينما تدل التجربة على أنه عند تفاعل 1 مول من الهيدروجين مع 1 مول من اليود في الدرجة 700°C يتشكل (1.58) مول من يود الهيدروجين، بما أن (1.58) مول تساوي 79% من المردود النظري (2 مول من HI) فإن التفاعل المباشر يتم بنسبة 79% عند وصول التفاعل إلى حالة التوازن، وأن المزيج الغازي عند حالة التوازن يحتوي على (0.21) مول من الهيدروجين واليود غير المتفاعلين وبالتالي يمكن التعبير عن التفاعل المتوازن في هذه الحالة بالمعادلة الكيميائية التالية:



7-3 علاقة ثابت التوازن:

لأننا نأخذ التفاعل العكوس التالي:



ف تكون سرعة التفاعل المباشر V_1 متساوية:

$$V_1 = K_1 [H_2] \cdot [I_2]$$

و تكون سرعة التفاعل العكسي V_2 متساوية:

$$V_2 = K_2 \cdot [HI]^2$$

عند بداية التفاعل يكون تركيز $[HI]$ متساوياً الصفر وبالتالي $V_2 = 0$.

- مع مرور الزمن تأخذ سرعة التفاعل العكسي بالزيادة بسبب زيادة تركيز HI .
- تتناقص سرعة التفاعل المباشر بسبب نقص تركيز كل من H_2 و I_2 وبعد فترة من الزمن تتساوى سرعة التفاعل العكسي V_2 مع سرعة التفاعل المباشر V_1 :

$$V_1 = V_2 \quad \text{أي:}$$

في هذه اللحظة نقول أن التفاعل قد وصل إلى حالة التوازن.

التوازن الكيميائي: هو حالة الجملة الكيميائية التي تكون فيها سرعة تشكيل المواد الناتجة عن التفاعل متساوية تماماً لسرعة تحول تلك المواد إلى المواد الأولية الداخلة في التفاعل.

أي أنه في حالة التوازن الكيميائي تكون:

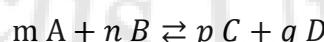
$$\text{سرعة التفاعل العكسي } V_2 = V_1 \quad \text{سرعة التفاعل المباشر}$$

$$K_1 [H_2] \cdot [I_2] = K_2 \cdot [HI]^2$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

تدعى النسبة $\frac{K_1}{K_2}$ بثابت التوازن K .

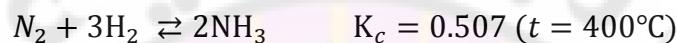
وفي حالة تفاعل من الشكل:



يكون ثابت التوازن K_c مساوياً:

$$K_c = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$$

يتميز كل تفاعل متوازن بثبات توازن محدد تماماً في درجة حرارة معينة مثال ذلك:



يتوقف مقدار ثابت التوازن K_c على درجة الحرارة نظراً لأن كل من V_2 و V_1 يتأثر بشكل مختلف جراء التسخين والتبريد.

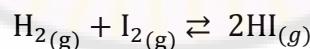
من أجل التفاعلات التي تجري في الطور الغازي يمكن أن نستعمل ضغط الغاز عوضاً عن تركيزه، ويعطى ثابت التوازن K_p بالعلاقة التالية:

$$K_p = \frac{P_C^P \cdot P_D^Q}{P_A^M \cdot P_B^N}$$

حيث: P_C ، P_D ، P_A ، P_B تدل على الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة والغازات الناتجة عند وصول الجملة إلى حالة التوازن.

4-7 العلاقة بين K_c و K_p

سنحاول استنتاج العلاقة بين K_p و K_c من خلال دراستنا لتفاعل تشكيل يود الهيدروجين HI .



من أجل هذا التفاعل يكون:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}$$

من المعادلة العامة للغازات:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

لكن المقدار $\frac{n}{V}$ ما هو إلا تركيز المادة لأنه يساوي عدد المولات مقسوماً على الحجم مقدراً بالليترات، وبناءً على ذلك يكون:

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{V} \cdot R \cdot T = [H_2] \cdot R \cdot T$$

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{V} \cdot R \cdot T = [I_2] \cdot R \cdot T$$

$$P_{HI} = \frac{n_{HI}}{V} \cdot R \cdot T = [HI] \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}$$

$$K_p = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

أي أن:

وذلك بسبب تساوي عدد جزيئات المواد الداخلة في التفاعل وعدد جزيئات المواد الناتجة عنه.

أما في الحالة العامة:

$$K_p = K_c (R \cdot T)^{n-n'}$$

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

$$\Delta n = n - n'$$

حيث:

n : عدد جزيئات المواد الناتجة عن التفاعل.

n' : عدد جزيئات المواد الداخلة في التفاعل.

7-5 ماهي الفائدة من معرفة ثابت التوازن:

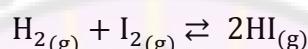
لقد رأينا سابقاً أن ثابت التوازن لتفاعل ما يمكن حسابه من تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل عند حدوث التوازن فإذا عرفنا مقدار ثابت التوازن يمكننا استخدام العلاقة:

$$K_c = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

لحساب التراكيز عند حدوث التوازن وبشكل عام يمكن استخدام ثابت التوازن لتحديد الاتجاه الذي يسير فيه التفاعل للوصول إلى حالة التوازن، وكذلك يمكن استخدام ثابت التوازن لحساب تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل عند وصول التفاعل إلى حالة التوازن.

أولاً: تحديد اتجاه التفاعل:

إذا كان ثابت التوازن K_c للتفاعل:



مساوياً (50.3) في الدرجة 448°C، ولنفرض أننا وضعنا 0.243 مول من H_2 و 0.146 مول من اليود و 1.98 مول من يود الهيدروجين HI في وعاء حجمه 1 ليتر عند الدرجة 448°C، هنا يجب أن نحدد الاتجاه الذي يسير فيه التفاعل، هل هو في اتجاه تشكيل زيادة من HI أم في اتجاه تفكك HI وزيادة تركيز كل من H_2 و I_2 .

لذلك نبدل التراكيز المعطاة لنا في التجربة في علاقة ثابت التوازن لهذا التفاعل:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{[1.98]^2}{[0.243] \cdot [0.146]} = 111$$

بما أن الناتج أكبر من مقدار ثابت التوازن فإن التفاعل يسير باتجاه تفكك HI وزيادة تركيز كل من H_2 و I_2 أي أن التفاعل يسير من اليمين إلى اليسار حتى الوصول إلى حالة التوازن. إذاً لتحديد الاتجاه الذي يسير فيه التفاعل حتى الوصول إلى حالة التوازن نقارن حاصل قسمة التراكيز الأولية للمواد وفقاً لعلاقة ثابت التوازن للتفاعل مع ثابت التوازن للتفاعل المدروس.

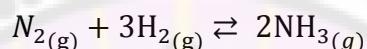
1- حاصل قسمة التراكيز الأولية للمواد وفقاً لعلاقة ثابت التوازن للتفاعل المدروس أصغر من مقدار ثابت التوازن فإن التفاعل يسير باتجاه تشكيل المواد الناتجة أي من اليسار إلى اليمين.

2- حاصل قسمة التراكيز الأولية للمواد وفقاً لعلاقة ثابت التوازن للتفاعل المدروس مساوياً لمقدار ثابت التوازن تكون هذه التراكيز هي ذاتها تراكيز المواد عند التوازن وتكون الجملة متوازنة.

3- إذا كان حاصل قسمة التراكيز الأولية للمواد وفقاً لعلاقة ثابت التوازن للتفاعل المدروس أكبر من مقدار ثابت التوازن فإن التفاعل يسير باتجاه تحول المواد الناتجة إلى مواد متفاعلة أي أن التفاعل يسير من اليمين إلى اليسار.

مثال:

إذا وضعنا 0.249 مول من الأزوت و 0.0321 مول من الهيدروجين و 6.42×10^{-4} مول من NH_3 في وعاء حجمه 3.5 ليتر عند الدرجة 375°C وكان ثابت التوازن للتفاعل عند هذه الدرجة مساوياً 1.2 فهل هذه الجملة تكون في حالة التوازن وفي حالة كون الجملة غير متوازنة حدد الاتجاه الذي يسير فيه التفاعل للوصول إلى حالة التوازن.



الحل:

حساب تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة:

$$[\text{N}_2] = \frac{0.249}{3.5} = 0.0711 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{3.21 \times 10^{-2}}{3.5} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{6.42 \times 10^{-4}}{3.5} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ M}$$

نبذل هذه التراكيز وفقاً لعلاقة ثابت التوازن:

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{[1.83 \times 10^{-4}]^2}{[0.0711] \cdot [9.17 \times 10^{-3}]^3} = 0.614$$

بما أن الناتج أصغر من مقدار ثابت التوازن فإن الجملة غير متوازنة وإن التفاعل يسير في اتجاه تشكيل NH_3 أي من اليسار إلى اليمين حتى الوصول إلى حالة التوازن.

ثانياً: حساب تراكيز المواد الناتجة أو المتفاعلة عند حالة التوازن:

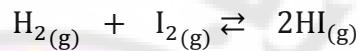
1- يعبر عن تراكيز المواد عند حدوث التفاعل باستخدام التراكيز الأولية وتبقي قيمة واحدة غير معروفة X التي تدل على التغير في التراكيز.

2- تكتب علاقة ثابت التوازن باستخدام التراكيز عند التوازن وتحل هذه المعادلة بالنسبة لـ X.

3- بعد حل المعادلة وحساب مقدار X يتم حسب تراكيز المواد عند التوازن.

مثال:

إذا تم وضع 0.5 مول من الهيدروجين و 0.5 مول من I_2 في وعاء حجمه ليتر واحداً في الدرجة $448^\circ C$. وكان مقدار ثابت التوازن للتفاعل مساوياً 503 عند درجة الحرارة نفسها احسب تراكيز كل من H_2 و I_2 و HI عند التوازن.



التراكيز الأولية	0.500	0.500	صفر
التغير في التركيز	-X	-X	2X
(التركيز في حالة التوازن)	(0.500 - X)	(0.500 - X)	2X

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(2X)^2}{[0.500-X] \cdot [0.500-X]} = 503$$

بأخذ الجذر التربيعي لكلي الطرفين في المعادلة:

$$7.07 = \frac{2X}{[0.500-X]}$$

بحل هذه المعادلة يكون: $X = 0.389$

ومنه تكون التراكيز عند التوازن:

$$[H_2] = 0.500 - 0.389 = 0.111 \text{ M}$$

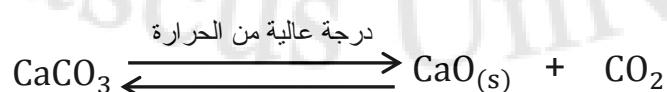
$$[I_2] = 0.500 - 0.389 = 0.111 \text{ M}$$

$$[HI] = 2 \times 0.389 = 0.778 \text{ M}$$

التوازن الكيميائي في الجمل غير المتتجانسة:

لإيجاد علاقة ثابت التوازن من أجل التفاعلات اللامتجانسة ندرس تفاعل تفكك كربونات الكالسيوم عند تسخينها لدرجة عالية من الحرارة في وعاء مغلق.

يجري هذا التفاعل وفق المعادلة الكيميائية التالية:



يوجد كل من كربونات الكالسيوم وأوكسيد الكالسيوم في هذه الجملة في الحالة الصلبة أما CO_2 في يوجد في الحالة الغازية. فلو أن هذا التفاعل يجري كتفاعل متجانس في الطور الغازي لأمكن أن نكتب علاقة ثابت التوازن له على الشكل التالي:

$$K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

لكن تركيز المواد الصلبة يكون ثابتاً من أجل درجة معينة من الحرارة هذا يعني أن $[\text{CaO}]$ و $[\text{CaCO}_3]$ عبارة عن مقادير ثابتة وبالتالي يمكن نقلها إلى الطرف الأيسر من المعادلة السابقة ودمجها مع ثابت التوازن K_c في ثابت واحد K'_c .

$$\frac{K_c \cdot [\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

$$K'_c = [\text{CO}_2]$$

أي أن تركيز CO_2 في حالة التوازن عبارة عن مقدار ثابت من أجل كل درجة حرارة ولا يتوقف على كمية CaO و CaCO_3 الموجودة في الجملة.

لكتنا نعرف أن التوازن في الطور الغازي يمكن أن يعبر عنه بواسطة الثابت K_p فلو فرضنا أن CO_2 ، CaO ، CaCO_3 كلها مواد غازية فعندها يمكن كتابة الثابت K_p للتفاعل كما يلي:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

حيث P_{CaCO_3} ، P_{CaO} ، P_{CO_2} تمثل الضغوط الجزئية لأخرة هذه المواد لكن ضغط بخار المواد الصلبة عبارة عن مقدار ثابت من أجل درجة معينة من الحرارة لذلك يمكن نقل هذه المقادير إلى الطرف الأيسر:

$$\frac{K_p \cdot P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}}} = P_{\text{CO}_2}$$

$$K'_p = P_{\text{CO}_2}$$

تدل العلاقة الأخيرة على أن الضغط الجزئي لغاز ثانوي أوكسيد الكربون P_{CO_2} في درجة معينة من الحرارة عبارة عن مقدار ثابت يدعى بضغط تفكك كربونات الكالسيوم $\cdot \text{CaCO}_3$.

وقد دلت التجارب أن ضغط تفكك كربونات الكالسيوم يبلغ 760 مل مئق عند الدرجة 880°C بينما تبلغ 0.11 مل مئق في الدرجة 500°C، نستنتج من ذلك أن تفكك كربونات الكالسيوم يجري بشدة في الدرجة 880°C.

7- تأثير العوامل المختلفة في التوازن الكيميائي:

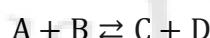
يعبر التوازن الكيميائي عن وجود توازن بين التفاعل المباشر والتفاعل العكسي وفي معظم الحالات يكون هذا التوازن حساساً. لذلك فإن تغير شروط التجربة يمكن أن يؤدي إلى اختلال التوازن وانزياح التفاعل إما إلى جهة تشكل المواد المتفاعلة أو إلى جهة تشكيل المواد الناتجة فعندما نقول أن التوازن ينزاح نحو اليمين هذا يعني أن التفاعل يسير من اليسار إلى اليمين أي باتجاه تشكيل المواد الناتجة وسنقوم في هذه الفقرة بدراسة تأثير تغير كل من التراكيز والضغط والحجم ودرجة الحرارة ووجود الحفاز.

لقد ذكرنا أن التوازن الكيميائي عبارة عن حالة حرافية أي أن التوازن يمكن أن يتغير ويمكن المحافظة على حالة التوازن الكيميائي لفترة غير محدودة إذا بقيت الشروط الخارجية ثابتة دون تغير يذكر، إلا أن تغير أحد العوامل يؤدي إلى اختلال التوازن وانزياح التفاعل المترافقين في أحد الاتجاهين المباشر أو العكسي. وقد وضع العالم الفرنسي لوشاتولييه Le chatelier (1850-1936) القاعدة التي تحمل اسمه والتي تبين اتجاه انزياح التوازن نتيجة لتغير تأثير العوامل المختلفة على حالة التوازن الكيميائي ويمكن صياغة قاعدة لوشاتولييه كما يلي:

"عند حدوث أي تغير في الشروط التي تخضع لها الجملة المترافقنة تغير الجملة من حالتها في الاتجاه الذي يعاكس هذا التغير".

1- تأثير تغير التركيز في التوازن:

يؤدي تغير تركيز مادة واحدة أو أكثر من المواد الناتجة أو المواد المتفاعلة التي توجد في حالة توازن كيميائي إلى اختلال حالة التوازن هذه وانزياح التفاعل في أحد الاتجاهين المباشر أو العكسي بغية الوصول إلى توازن كيميائي جديد. لنفرض أننا أمام التوازن الافتراضي التالي الذي يعبر عنه بالمعادلة:



حيث تتفاعل المادة A مع المادة B بخطوة واحدة لتشكل المواد C و D.

عندما يزداد تركيز المادة B يمكن أن نحصل على النتائج التالية:

- 1- زيادة سرعة التفاعل المباشر (من اليسار إلى اليمين) لكون هذه السرعة تتناسب طرداً مع تراكيز كل من المادة A والمادة B.
- 2- تصبح سرعة التفاعل المباشر أكبر من سرعة التفاعل العكسي.
- 3- تتفاعل المواد A و B بشكل أسرع من تفاعل المواد الناتجة C و D.
- 4- بعد فترة زمنية تصبح سرعة التفاعل المباشر مساوية لسرعة التفاعل العكسي وعندها نقول أن الجملة وصلت إلى حالة التوازن.
- 5- يكون تركيز المادة A عند حدوث التوازن الجديد أقل وتكون تراكيز المواد B و C و D أكبر منها في التوازن البدائي.

أي أن زيادة المادة B تؤدي إلى ازياح التوازن من اليسار إلى اليمين.

لنطبق هذا التغيير في التركيز على الجملة المتوازنة التي تتألف من 1 مول من الهيدروجين و 1 مول من اليود فعندما نضيف 0.2 مول من اليود نجد أن مردود HI الناتج يصبح 85% (1.7 مول) بدلاً من 1.58 (1.58 مول) ويبين الجدول (1-7) مقارنة بين حالة التوازن

الأولي والتوازن الجديد:

الجدول (1-7). مقارنة بين حالة التوازن الأولى والتوازن الجديد

التوازن الأولي	التوازن الجديد
$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$ (مول)	$I_2 + 1.20H_2 \rightleftharpoons 1.7HI$ (مول)
1.00 مول المردود %79	85% المزبج المتوازن يحتوي على
المزبج المتوازن يحتوي على 1.58 مول HI	1.7 مول HI
0.21 مول H_2	0.15 مول H_2
0.21 مول I_2	0.35 مول I_2

بالنظر إلى حالة التوازن الجديد نجد أن زيادة تركيز اليود تؤدي إلى ازياح التوازن في اتجاه اليمين أي في الاتجاه الذي يقلل من تركيز اليود حسب قاعدة لوشاولي.

2- تأثير التغير في الضغط والحجم:

لا يؤثر تغير الضغط على تراكيز المواد المتفاعلة في الطور السائل والطور الصلب لأن المواد السائلة والمواد الصلبة عملياً غير قابلة للانضغاط، ومن جهة أخرى فإن تراكيز المواد الغازية تتأثر بشدة عند تغير الضغط.

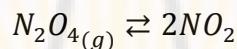
فإذا عدنا إلى المعادلة العامة للغازات:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

نلاحظ من هذه العلاقة أن التاسب بين الضغط والحجم يكون عكسيًّا، أي أن زيادة الضغط تؤدي إلى نقص الحجم والعكس بالعكس، ونلاحظ أيضًا أن المقدار $\left(\frac{n}{V}\right)$ ما هو إلا تركيز الغاز مقدارًا بالمول/لتر وهذا المقدار يتاسب طرداً مع ضغط الغاز.

وبشكل عام فإن زيادة الضغط (نقصان الحجم) تؤدي إلى انزياح التوازن في اتجاه عدد المولات الغازية الأقل، مثل ذلك:



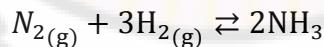
زيادة الضغط تؤدي إلى انزياح هذا التفاعل المتوازن في الاتجاه العكسي من اليمين إلى اليسار.

يمكن تلخيص تأثير زيادة الضغط على الاتجاه الذي ينماح وفقه التفاعل المتوازن كما يلي:

- لا تؤثر زيادة الضغط في التفاعلات التي يكون فيها عدد المولات المواد الغازية المتفاعلة مساوياً لعدد مولات المواد الغازية الناتجة مثل ذلك:



- التفاعلات التي يكون فيها عدد مولات المواد المتفاعلة أكبر من عدد مولات المواد الناتجة مثل ذلك:



عدد المولات الناتجة (2) عدد المولات المتفاعلة (4)

في مثل هذه الحالة تؤدي زيادة الضغط إلى انزياح التوازن في الاتجاه المباشر أي في اتجاه تشكيل (NH_3) .

- التفاعلات التي يكون فيها عدد مولات المواد المتفاعلة أقل من عدد مولات المواد الناتجة مثل ذلك:



عدد المولات الناتجة (2) عدد المولات المتفاعلة (1)

تؤدي زيادة الضغط إلى انزياح التوازن في الاتجاه العكسي أي في اتجاه تشكيل PCl_5 .

3 - تأثير تغير درجة الحرارة:

حسب قاعدة لوشاتوليه يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى انزياح التوازن باتجاه التفاعل الماصل للحرارة وعلى العكس من ذلك فإن انخفاض درجة الحرارة يؤدي إلى انزياح التوازن في اتجاه التفاعل الناشر للحرارة.

بما أن تفاعل اصطناع النشادر عبارة عن تفاعل ناشر للحرارة في الاتجاه المباشر

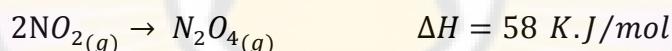


لذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه العكسي أي في الاتجاه الماصل للحرارة الذي يوافق عملية تفكك النشادر لذلك يؤدي ارتفاع درجة حرارة التفاعل إلى تنافس مردود اصطناع غاز النشادر، في الصناعة تحدث في درجات منخفضة من الحرارة.

وكذلك إذا درسنا التفاعل التالي :



هذا يعني أن التفاعل المباشر ماصل للحرارة وكذلك فإن التفاعل العكسي عبارة عن تفاعل ناشر للحرارة.



أي أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انزياح التفاعل في اتجاه حدوث التفاعل الماصل للحرارة أي تفاعل تفكك N_2O_4 ، بينما يؤدي انخفاض درجة الحرارة إلى انزياح التوازن في اتجاه تفاعل تشكيل N_2O_4 أي في الاتجاه العكسي.

4- تأثير وجود الحفازات:

لقد عرفنا سابقاً أن وجود الحفاز يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل لأنه يعمل على تخفيض طاقة التنشيط للتفاعل لكن الحفاز تعمل في التفاعلات المتوازنة على تخفيض طاقة التنشيط لكلا التفاعلين المباشر والعكسى بالمقدار نفسه، وأخيراً يمكننا القول أن وجود الحفاز لا يبدل في حالة التوازن أي لا يغير مقدار التراكيز المتوازنة وإنما يسرع الوصول إلى حالة التوازن، فإذا كان لدينا مزيج متفاصل غير متوازن فإن إضافة الحفاز لهذا المزيج يجعله يصل إلى حالة التوازن بسرعة، لكن المزيج السابق نفسه يحتاج إلى وقت أطول حتى يصل إلى حالة التوازن السابقة دون الحفاز.



الفصل الثامن

أهمية الكيمياء التحليلية

8-1- المقدمة:

تهدف الكيمياء التحليلية بالتصنيف الكيميائي للمادة وهي ذات دور هام في جميع مجالات الكيمياء مثل الزراعة والصناعة والصيدلة والطب والبيئة. إن قيمة السماد تتعين بمحتواه من النتروجين، ويجب تحليل الأغذية للتأكد من تركيبها الكيميائي، كما يُحلل الهواء لتعيين درجة التلوث بالغازات السامة. تشرف الكيمياء التحليلية إشرافاً كاملاً على جودة المحاصيل الزراعية ومراقبة المواد الغذائية والأدوية الطبية وعلى جودة المنتج الصناعي منذ المراحل الأولى من خط الإنتاج وحتى الحصول على المنتج النهائي، لذلك تعد الكيمياء التحليلية صمام الأمان للبشرية.

8-2- الكيمياء التحليلية:

هي تخصص علمي يطور ويستخدم كافة الطرائق والنظريات والاستراتيجيات التي تؤدي إلى الحصول على المعلومات عن تركيب المادة وطبيعتها في الزمان والمكان.
يتتألف مجال الكيمياء التحليلية من:

8-2-1- التحليل الكيفي Qualitative analysis: وهو علم يهتم بتحديد هوية العناصر أو الأيونات الموجودة في العينة.

يعتمد التحليل الكيفي على تفاعلات كيميائية يتم من خلالها تشكيل راسب أو لون أو انطلاق غاز. فعلى سبيل المثال: إن تشكيل راسب أبيض عند إضافة محلول نترات الفضة هذا يدل على احتواء العينة على أيونات الكلور. كما يمكن استخدام التجهيزات الآلية مثل مطيافية الأشعة تحت الحمراء في تعين المجموعات الوظيفية لمركب ما.

8-2-2- التحليل الكمي Quantitative analysis: هو علم يهتم بتعيين كمية العناصر أو الأيونات الموجودة في العينة أو مركب ما. دوماً يسبق التحليل الكمي بإجراء تحليل كيفي وذلك نتيجة التداخلات التي قد تحدث في أثناء التحليل الكمي ويعتمد التحليل الكمي على طرائق مختلفة وهي:

أولاً- التحليل الكمي الحجمي: يعتمد هذا التحليل على تعين تركيز محلول مادة مجهولة اعتماداً على استخدام حجم معلوم من محلول مادة قياسية معلومة التركيز. وهذا التحليل هو

أساس المعايرات بكافة أنواعها سواء معايرات تعديل (حمض - أساس)، معايرات الأكسدة والإرجاع، معايرات الترسيب، ومعايرات التعقيد.

ثانياً- التحليل الكمي الوزني: يعتمد هذا التحليل على تعين مقدار مكون ما بعد فصله على شكل راسب نقي نتيجة التفاعلات الكيميائية الضرورية للحصول على الراسب. مثلاً يمكن تعين أيون الكبريتات وزنياً من خلال ترسيبه على شكل كبريتات الباريوم.

ثالثاً- التحليل الكمي باستخدام الأجهزة (التحليل الآلي): لا يعتمد هذا التحليل على التفاعلات الكيميائية كما في التحليلين السابقين وإنما يعتمد على استخدام الطرائق الآلية التي ترتكز على الخواص الفيزيائية والكيميائية التي تتعلق بالمكون المراد تعين تركيزه.

من تلك الطرائق: التحليل الطيفي، التحليل بطريقة مقياس الناقلة، التحليل الكروماتوغرافي، الطريقة الكمونية، الطريقة الكولومترية.

مثلاً: تستخدم المطيافية الضوئية التي تعتمد على قياس شدة اللون (الامتصاصية) للمركب المدروس والذي يزداد بزيادة تركيز المادة.

الجدول (1-8) مقارنة بين طرائق التحليل الكمي من حيث الدقة والحساسية والسرعة.

السرعة	الحساسية	% الدقة التقريبية	Mol/L المجال التقريبي	الطريقة
بطيئة	ضعيفة إلى متوسطة	0.1 %	0.1-0.01	التحليل الوزني
متوسطة	متوسطة إلى ضعيفة	1-0.1 %	0.1-10-4	التحليل الحجمي
سريعة	جيدة	2	0.1-10 ⁻⁶	الطريقة الكمونية
بطيئة إلى متوسطة	جيدة إلى متوسطة	2	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	المطيافية الضوئية
سريعة إلى متوسطة	جيدة	5-2	10 ⁻³ -10 ⁻⁹	الកروماتوغرافية

8-3- التركيز: يدل التركيز على كمية المادة المنحلة في حجم أو وزن معين من المحلول. يعبر عن التركيز بوحدات مختلفة تبعاً لنوع التحليل أو كمية العنصر المراد تعين تركيزه.

8-3-1- النسبة المئوية الوزنية الحجمية: وزن/حجم % (w/v).

تمثل النسبة المئوية الحجمية وزن المادة المنحلة (غ) في 100 مل من المحلول.

مثال: عندما نقول محلول كبريتات النحاس نسبة المئوية الحجمية 20% فهذا يعني أن كل 100 مل من المحلول يحتوي على 20 غ من ملح كبريتات النحاس.

8-3-2- النسبة المئوية الوزنية: وزن/وزن % (w/w).

تمثل النسبة المئوية الوزنية وزن المادة المنحلة (غ) في 100 غ من المحلول.

مثال: عندما نقول محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 10% كنسبة مئوية وزنية فهذا يعني أن كل 100g من المحلول يحوي 10g من هيدروكسيد البوتاسيوم.

ملاحظة: يمكن الانتقال من النسبة المئوية الحجمية إلى النسبة المئوية الوزنية أو بالعكس من خلال قانون الكثافة (d) حيث تعبّر الكثافة عن وزن وحدة الحجم.

$$d = \frac{m}{v}$$

حيث إن: d: كثافة المحلول مقدراً بـ g/mL.

M: وزن المادة المنحل مقدراً بـ g.

v : حجم المحلول مقدراً بـ mL.

مثال: محلول حمض الكبريت تركيزه 10% وزناً وكثافته (d=1.7g/cm³). احسب النسبة المئوية الحجمية لهذا الحمض.

الحل: النسبة المئوية الوزنية تعني كل 100g من المحلول يحتوي على 10g حمض نقي. لذلك للانتقال من الوزن إلى الحجم نقسم على الكثافة.

$$\frac{100}{1.7} \text{ mL من المحلول يحتوي على 10g حمض نقي.}$$

كل 100 mL من المحلول يحتوي على X g (النسبة المئوية الحجمية)

$$\%X = \frac{\frac{100 \times 10}{1.7}}{100} = \%17$$

النسبة المئوية الحجمية = النسبة المئوية الوزنية × الكثافة

8-3-3 النسبة المئوية الحجمية: حجم / حجم % (V/V)

تعبر النسبة المئوية الحجمية عن عدد ملي ليترات المادة الموجودة في 100 mL من المحلول ويستخدم هذا التركيز عند تعين مزيج من الغازات.

يستخدم التركيز كنسبة مئوية وزنية في الكيمياء التحليلية بشكل أوسع من النسبة المئوية الوزنية الحجمية والحجمية وذلك لعدم تأثير الوزن بدرجة الحرارة.

مثال: كم غراماً من كلوريد الصوديوم يلزم لتحضير محلول تركيزه 30% حجماً وحجمه 2 لتر.

الحل: النسبة المئوية الحجمية:

كل 100 مل من محلول تحوي 30 غ من كلور الصوديوم

2000 مل من محلول تحوي X غ

$$X = \frac{2000 \times 30}{100} = 600 \text{ غ}$$

حيث إن: 2 لتر = 2000 مل

8-3-4 العيار (T): يعبر العيار عن عدد غرامات المادة الموجودة في 1 مل من محلول

8-3-5 التركيز الوزني الحجمي (g/L).

يعبر التركيز الوزني الحجمي عن عدد غرامات المادة المنحلة في لتر من محلول

يرمز له C. يستخدم هذا التركيز كثيراً من المجال الصناعي.

$$C = \frac{W(g)}{V(lit)} = \frac{\text{وزن المادة المنحلة (غ)}}{\text{حجم محلول (الليتر)}}$$

مثال: محلول كلوريد الصوديوم (g/L) يعني وجود 20 غ من كلور الصوديوم في لتر من محلول.

8-3-6 التركيز بأجزاء من الألف أو أجزاء من المليون، تستخدم هذه الوحدات عند التعبير عن تركيز المواد المنخفضة جداً في المحاليل كما في كشف الأثر المتبقى للمبيدات وتلوث الغذاء والهواء.

A - التركيز بأجزاء الألف (PPt(parts Per thousand)

أي يعني وجود جزء وزني في كل ألف جزء من المادة. يعبر التركيز عن عدد الميلigram لكل غرام (مغ/غ) في العينات الصلبة كالترية والنبات أو (مغ/مل) في العينات السائلة.

B - التركيز بأجزاء من المليون (PPm(Parts Per million) هو التركيز بالميلigram لكل كيلوغرام (مغ/كغ) في حال العينات الصلبة كما في التربة والنبات أو بالميلigram لكل لتر (مغ/لتر) في حالة العينات السائلة.

مثال: حلت عينة وزنتها 6 غ في 50 مل من الماء المقطر. احسب التركيز مقدراً بالغرام/لتر، التركيز PPm والعيار.

الحل: التركيز الوزني الحجمي (غ/لি�تر).

- كل 50 مل محلول يحوي 6 غ من المادة

1000 مل (الليتر) يحوي X غ

$$X = \frac{1000 \times 6}{50} = 120 \text{ g/l}$$

- التركيز بـ PPm

$$120 \times 1000 = 120000 \text{ mg/l}$$

- العيار: عدد الغرامات في 1مل من محلول

كل 50 مل يحوي 6 غ من المادة

كل 1 مل يحوي Y غ

$$Y = \frac{6}{50} = 0.12 \text{ g/ml}$$

7-3-8 التركيز الجزيئي الحجمي (المولية أو المولارية) Molality هي عدد

الجزيئات الغرامية (عدد المولات) من المادة المنحلة في لิتر من محلول. ويرمز له بـ M.

عند حساب المولية لابد أولاً من حساب عدد الجزيئات الغرامية (عدد المولات) والتي

تعطى من القانون:

$$\frac{\text{الوزن مقدراً بـ g}}{\text{الوزن الجزيئي } M_w \text{ مقدراً بـ g/mol}} = \text{عدد المولات}$$

$$\frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم محلول بالليلتر (L)}} = \text{التركيز المولي (mol/l)}$$

مثال: حُل 10 غ من هيدروكسيد البوتاسيوم في 50 مل من الماء المقطر.

احسب عدد مولات هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل، وموليته، والتركيز بـ غ/لিটر.

$$M_w (\text{KOH}) = 39 + 16 + 1 = 56 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{KOH}} = \frac{10}{56} = 0.178 \text{ mol}$$

2- تحويل الحجم من ميلي ليتر إلى الليتر.

$$V = \frac{50}{1000} = 0.05 \text{ L}$$

- المولية:

$$M = \frac{0.178}{0.05} = 3.56 \text{ mol/L}$$

- التركيز: غ/لتر

$$g/l = \frac{\frac{10}{50}}{\frac{1000}{1000}} = \frac{10 \times 1000}{50} = \frac{1000}{5} = 200 \text{ g/l}$$

8-3-8 التركيز الجزيئي الوزني (المولالية): هو عدد الجزيئات الغرامية (عدد المولات) من المادة المنحلة في 1000 غ (كيلو غرام) من المذيب ويرمز له بـ m.

8-3-9 التركيز النظامية (العيارية) Normality

تعرف النظامية بأنها عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة في لتر من محلول ويرمز لها بـ N. حيث تمثل عدد المكافئات الغرامية وزن المادة المنحلة بـ (غ) مقسوماً على الوزن المكافئ للمادة (E).

$$N = \frac{\text{وزن المادة المنحلة (g)} / \text{حجم محلول بالليتر}}{\text{الحجم بـ الليتر}} = \frac{\text{عدد المكافئات الغرامية}}{\text{الوزن المكافئ للمادة المنحلة}}$$

$$N = \frac{C}{E}$$

حيث: C التركيز الوزني الحجمي (غ/لتر).

E الوزن المكافئ من المادة المنحلة (g/eq.g)

$$E = \frac{M_w}{n}$$

حيث: M_w الكتلة الجزيئية أو الوزن الجزيئي (g/mol).

n عدد المتبدلات ويتعلق بنوعية التفاعلات المدروسة من حيث المواد المتفاعلة والناتجة.

- I تفاعلات حمض - أساس:

حساب الوزن المكافئ للحمض:

$$E = \frac{M_w}{n}$$

حيث: n عدد أيونات الهيدروجين في الحمض.

مثال: حمض الكبريت H₂SO₄

$$E = \frac{98}{2}$$

حمض الخل CH_3COOH

$$E = \frac{60}{1}$$

حمض الفوسفور H_3PO_3

$$E = \frac{98}{3}$$

حمض كلور الماء HCl

$$E = \frac{36.5}{1}$$

- حساب الوزن المكافئ للأساس.

$$E = \frac{\text{Mw}}{n}$$

حيث: n عدد أيونات الهيدروكسيد في الأساس.

مثال: هيدروكسيد الصوديوم NaOH

$$E = \frac{40}{1}$$

هيدروكسيد الألمنيوم $\text{Al}(\text{OH})_3$

$$E = \frac{\text{Mw}}{3}$$

- تفاعلات الأكسدة والإنرجاع:

يحسب الوزن المكافئ من حاصل قسمة الوزن الجزيئي على تغيير رقم الأكسدة للمادة

في التفاعل المدروس.

$$E = \frac{\text{Mw}}{n}$$

n تغيير رقم الأكسدة.

مثال:



الوزن المكافئ لأيون البرمنغات MnO_4^-

$$E = \frac{158.03}{5}$$

الوزن المكافئ لأيون الحديد الثنائي:

$$E = \frac{56}{1}$$

4- تفاعلات الأملاح:

يحسب الوزن المكافئ من حاصل قسمة الوزن الجزيئي للمحل على عدد ذرات المعدن

مضرباً بتكافؤه.

$$E = \frac{\text{الوزن الجزيئي للملح}}{\text{عدد ذرات المعدن} \times \text{نكافؤه}}$$

مثال: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 1$

$$E = \frac{\text{Mw}}{2 \times 3}$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 - 2$

$$E = \frac{106}{2 \times 1}$$

• كيفية الانتقال بين المولية والنظامية

يمكن الانتقال بين المولية والنظامية اعتماداً على معرفة قيمة (n).

مثال: حمض الكبريت موليته 2 مول/ليتر، احسب نظاميته.

بما أن حمض الكبريت يحوي على وظيفتين حمضيتين لذلك نحسب النظامية على

النحو الآتي:

مكافئ غرامي/ليتر $\Rightarrow N = 2 \times 2 = 4$

8-3-10 الكسر الجزيئي (أو المولي):

يحسب الكسر الجزيئي من قسمة عدد مولات المادة المنحلة على المجموع الكلي لمولات المكونات في محلول:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

حيث: n_i عدد مولات المادة المنحلة.

$\sum n_i$ العدد الكلي لمولات مكونات محلول.

إن مجموع الكسور الجزيئية لمكونات محلول متساوية دوماً للواحد $\sum X_i = 1$.

مثال:

لديك محلول مؤلف من 30 غرام من الماء و70 غرام من الكحول الميثيلي. احسب

الكسر الجزيئي لكلا المكونين:

$$n_{H_2O} = \frac{W}{M_w} = \frac{30}{100} = 0.3 \text{ mol} \quad \text{أ}$$

$$N_{CH_3OH} = \frac{W}{M_w} = \frac{70}{100} = 0.7 \text{ mol} \quad \text{ب}$$

يحسب الكسر الجزيئي لكلا المكونين:

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + N_{CH_3OH}} = \frac{0.3}{0.3+0.7} = \frac{0.3}{1} = 0.3$$

$$X_{CH_3OH} = \frac{N_{CH_3OH}}{n_{H_2O} + N_{CH_3OH}} = \frac{0.7}{0.3+0.7} = \frac{0.7}{1} = 0.7$$

4-8- تمديد محلول: Dilution of Solutions

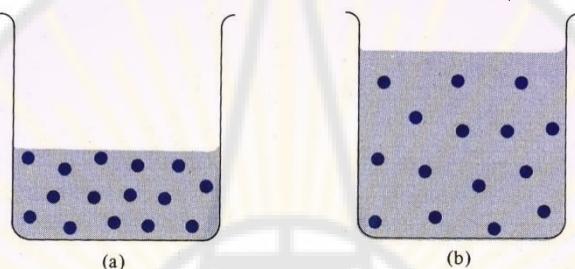
إن إضافة كميات جديدة من محلول إلى محلول ما (محلول مركز) يؤدي إلى تغيير

في تركيز محلول الناتج وهذا ما يدعى محلول الممدد.

كما يحدث الأمر ذاته عند مزج محلولين مختلفي التركيز للمُنحل ذاته. ويجب الانتباه

هنا إلى أن:

- 1- كثافة المادة المنحلة لن تتغير بعد التمديد طالما لم يُضاف أو يؤخذ منها شيء (الشكل 1-8)
- 2- عند مزج محليل مختلف التركيز للمادة المنحلة ذاتها فإن كثافة المادة المنحلة في المحلول الكلي تساوي مجموع كتل المادة المنحلة في المحاليل قبل مزجها.
- 3- يتغير التركيز بشكل معكوس للحجم (إذا ازداد الحجم خمس مرات فإن التركيز ينخفض بمقدار خمس مرات).



الشكل (1-8) كثافة المادة المنحلة قبل (a) وبعد التمديد (b).

يحسب تركيز المحلول الممدد من العلاقة:

$$\text{عدد مولات المادة بعد التمديد } M_2 V_2 = M_1 V_1 = \text{عدد مولات المادة قبل التمديد}$$

Initial Final

$$\text{عدد مكافئات المادة بعد التمديد } N_2 V_2 = N_1 V_1 = \text{عدد مكافئات المادة قبل التمديد}$$

Initial Final

مثال (1): ما هو حجم الماء الذي يجب إضافته لمحلول تركيزه 4 مول/لتر من أجل تحضير محلول ممدد منه تركيز 2 مول/لتر وحجمه 100 مل.

الحل: عدد مولات المادة بعد التمديد = عدد مولات المادة قبل التمديد

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$4 \times V_1 = 2 \times 100$$

$$V = \frac{2 \times 100}{4} = 50 \text{ ml}$$

مثال (2): حضر محلول النشادر تركيزه 2.20 مول/لتر وحجمه 500 مل بدء من محلوله ذي التركيز 5.70 مول/لتر.

عدد مولات المادة قبل التمديد = عدد مولات المادة بعد التمديد

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$5.70 \times V = 2.20 \times 500 \rightarrow V = 193 \text{ ml}$$

لذلك يؤخذ حجم مقدار 193 مل من محلول النشادر ذي التركيز 5.70 مول/ليتر ويكملا الحجم بالماء المقطر حتى 500 مل.

5-8 تحضير المحاليل المستخدمة في الكيمياء:

1-5-8 المواد الصلبة:

عند تحضير تركيز من مواد كيميائية صلبة يجب أن نحدد مسبقاً للحجم والتركيز المطلوب. وتحسب عدد الغرامات المطلوبة في تحضير المحلول من العلاقة:

$$\frac{MV}{1000} = \frac{X}{M_w}$$

أو

$$\frac{NV}{1000} = \frac{X}{E}$$

حيث: X عدد الغرامات المطلوبة في التحضير.

M_w الوزن الجزيئي للمادة المراد تحضيرها.

E الوزن المكافئ للمادة المراد تحضيرها.

مثال: حضر محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه 2 مول/ليتر وحجمه 100 مل علماً أن الوزن الجزيئي لكلوريد الصوديوم 58.5 غ/مول.

$$\frac{MV}{1000} = \frac{X}{M_w} \rightarrow \frac{2 \times 100}{1000} = \frac{X}{58.5} \rightarrow X = 11.7 \text{ g}$$

يوزن 11.7 غ من كلوريد الصوديوم وتحل في 100 مل ماء مقطر داخل بالون حجمي سعته 100 مل.

2-5-8 حساب تركيز المحاليل المركزية:

توجد المحاليل المركزية التجارية من حموض (حمض الكبريت) وأسنس (هيدروكسيد الصوديوم) داخل عبوات مزودة بلاصق مكتوب عليه الكثافة (Dinsity) أو الوزن النوعي (Specific gravity) والنسبة المئوية للمادة في محلول وصيغته الكيميائية والوزن الجزيئي والصيغة. يمكن بالاعتماد على البيانات المذكورة على اللاصق حساب تركيز محلول المعبر. يحسب تركيز المادة المعبأة بطريقتين وفقاً للمثال التالي:

مثال (1): زجاجة حمض كبريت كتب عليها: النسبة المئوية 98% وزناً والكثافة 1.8 غ/مل.
احسب نظرية ومولية هذا الحمض، ثم حضر محلولاً منه حجمه (1) ليتر وتركيزه (1N).

الحل: 1- الطريقة الأولى:

$$d = \frac{W}{V}$$

النظرية والمولية تعبر عن عدد الغرامات من المادة المنحلة بالليتر (مل 1000) ($V=1000$)

$$1.8 = \frac{W}{1000} \rightarrow W = 1800 \text{ g}$$

$$M_{H_2SO_4} = \frac{W \times 98}{100 \times 98} = 18 \text{ mol/l}$$

$$N_{H_2SO_4} = \frac{W \times 98}{100 \times 49} = 36 \text{ mol/l}$$

حيث: يمثل 98: الوزن الجزيئي لحمض الكبريت.

49: الوزن المكافئ لحمض الكبريت.

$$N = nM$$

$$N = 18 \times 2 = 36 \text{ eq/l} \quad \text{أو}$$

2- الطريقة الثانية:

النسبة المئوية الوزنية هي عدد الغرامات المنحلة في 100 غ من محلول أي أن: 100 غ من محلول يحتوي على 98 غ حمض الكبريت النقى بينما النظرية والمولية تعتمد على عدد غرامات المادة المنحلة في ليتر من محلول. لذلك نحوال من الوزن إلى الحجم.

$$d = \frac{W}{V} \rightarrow V = \frac{W}{d}$$

$$\text{كل } \frac{100}{1.8} \text{ مل من محلول يحتوي على 98 غ من الحمض النقى}$$

كل 1000 مل (ليتر) من محلول يحتوي على X غ من الحمض النقى (عدد الغرامات في ليتر من محلول).

$$X = \frac{\frac{98 \times 1000}{100}}{1.8} = 1764 \text{ g/l}$$

$$M = \frac{C(g/l)}{M_w} = \frac{1764}{98} = 18 \text{ mol/l}$$

$$N = nM = 2 \times 18 = 36 \text{ eq/l}$$

2- لتحضير حمض حجمه (لتر) وتركيزه (1N).

الحجم قبل التمديد $N_1 V_1 = N_2 V_2$ الحجم بعد التمديد

$$36 \times V_1 = 1 \times 1000$$

$$V_1 = \frac{1000}{36} = 27.77 \text{ ml} =$$

يؤخذ 27.77 مل من الحمض المعيناً في الزجاجة ثم يكمل بالماء المقطر حتى حجم 1 لتر.

مثال (2):

ما هي وزن حمض كلور الماء الموجودة في 500 مل من محلول تركيزه 10.2%

وزناً وكثافته مساوية إلى 1.05 g/cm^3 .

الحل: نحسب أولاً كتلة 500 مل من محلول:

$$d = \frac{W}{V} \Rightarrow W = d \cdot v = 1.05 \times 500 = 525 \text{ g}$$

لحساب كتلة حمض كلور الماء من تعريف النسبة المئوية الوزنية:

كل 100 غ محلول تحوي 10.2 غ من HCl

$$X \quad \text{غ} \quad 525 \quad \text{غ}$$

$$X = \frac{525 \times 10.2}{100} = 53.55 \text{ g}$$



الفصل التاسع

الكهرليات Electrolytes

٩- المقدمة:

تجري معظم التفاعلات الكيميائية في الوسط المائي، حيث يتأين قسم من المواد تأيناً كاملاً في الوسط المائي مثل الحموض والأسّس القوية في حين يتأين القسم الثاني تأيناً جزئياً مثل الحموض والأسّس الضعيفة. تصنف الكهرليات حسب درجة تأينها (α) إلى فئتين وهما الكهرليات القوية والكهرليات الضعيفة:

$$\alpha = \frac{X}{n}$$

X : عدد الجزيئات الغرامية للكهرليت الموجودة في المحلول على شكل أيونات.

n : عدد الجزيئات الغرامية للكهرليت الموجودة في المحلول على شكل أيونات وجزيئات غير متأينة.

٩-١-١- الكهرليات القوية:

تتميز الكهرليات القوية بأنها تتشرد (تأين) كلّياً في المحاليل المائية وينقل محليلها التيار الكهربائي وتتميز بناقلية مكافئة كبيرة. كما تمتلك درجة تأين أكبر من 3% عند التركيز (0.1N) ودرجة حرارة 22°C مثل الحموض والأسّس القوية ومعظم الأملاح.

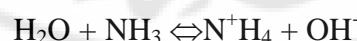


كما يمكن للمركبات القطبية غير المتتجانسة أن تنقل التيار الكهربائي حتى بالحالة

المصورة مثل CaF_2 و NaCl .

٩-١-٢- الكهرليات الضعيفة:

تتميز الكهرليات الضعيفة بأنها تتشرد (تأين) جزئياً إلى أيونات في المحلول. حيث تكون ناقلية محليلها للتيار الكهربائي منخفضة وتمتلك درجة تأين أقل من 3% عند التركيز (0.1N) ودرجة الحرارة 22°C. مثل الحموض والأسّس العضوية الضعيفة.



الجدول (1-9) تصنیف الكهربیات.

الkehربیات القویة	الkehربیات الضعیفة
الحموض اللاعضویة مثل: HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , HBrO ₃	العديد من الحموض اللاعضویة مثل: H ₃ CO ₃ , H ₂ SO ₃ , H ₂ S, H ₃ PO ₄
	معظم الحموض العضویة
هيروکسیدات المعادن القلویة والقلویة الیترابیة	معظم الأسس العضویة والأمونیا
معظم الأملاح	الهالیدات والسيانیدات ونيوسیانید الزئبق، الکادمیوم، التوتیاء

3-1-9 Nonelectrolytes

هي المواد التي لا تنتقل محاليلها التيار الكهربائي حيث لا تتأین هذه المواد بل تبقى بحالتها الجزيئية في محللات القطبیة كالماء. مثل المركبات العضویة أمثل الأغوال والکیتونات والسكريات حيث تمتلك درجة تأین مساویة للصفر.

9-2 الفعالیة Activity

يطلق على التركيز الفعال للشاردة والذی يتواافق مع تأثیرها في إثناء التفاعل الكیمیائی بالفعالیة ويرمز له بـ a . فعلى سبيل المثال عند استخدام حمض کلور الماء ذو التركيز 0.2 مول/لیتر وجد أن تأثیر شاردة الهیدروجين الناتجة عن تأین حمض کلور الماء في التفاعلات الكیمیائیة هو 0.018 مول/لیتر وليس 0.2 مول/لیتر. هذا دلیل على عدم توافق العدد المحسوب للحمض مع العدد النظیر وهذا تماماً ما يحدث أيضاً في حال محاليل الكهربیات القویة (مثل حمض کلور الماء وحمض الآریوت وكlorید الصودیوم) والمحاليل المركزة للكهربیات الضعیفة مثل (حمض الخل والمیتیل أمین)، حيث وجد أن تركیزها أقل من التركيز التوازنی وطالما أن التوازنی الكیمیائی يعتمد على تركيز الكهربیت المضاف، فإن عدم تطابق التركيز الحقيقی مع التركيز التوازنی فهذا يعني أن هناك كمية من أیونات الكهربیت المنحل تبدو وكأنها غير فعالة. لذلك كان لابد من استخدام تعییر الفعالیة لیدل على التركيز الحقيقی للأیونات الموجودة في المحلول. يستخدم معامل الفعالیة A ctivity coefficient الذي يرمز له بـ α للربط بين التركيز الحقيقی (الفعالیة) والتركيز النظیر التوازنی (C) والذي يعكس أيضاً جميع الظواهر الموجودة في جملة ما والتي تؤدي إلى تعییرات في حرکة الشوارد.

$$\alpha = \gamma C$$

حيث: α الفعالية، γ معامل الفعالية، C التركيز التوازني.

نستنتج من القانون:

- 1- إذا كانت قيمة معامل الفعالية مساوية للواحد فهذا يعني أن قيمة الفعالية مساوية للتركيز (السلوك المثالي للمادة)، أي أن تأثير الشاردة في المحلول يتوافق مع تركيزها وهذا لا يتحقق إلا في المحاليل الممددة جداً للكهربائيات القوية ومحاليل الكهربائيات الضعيفة.
- 2- إذا كانت قيمة معامل الفعالية أقل من الواحد فهذا يدل على تباطؤ في حركة الشوارد (الأيونات) في المحلول، كما يدل على انحراف سلبي عن السلوك المثالي للمادة حيث تكون الفعالية أقل من التركيز.
- 3- إذا كانت قيمة معامل الفعالية أكبر من الواحد هذا يدل على أن الفعالية أكبر من التركيز أي أنها أمام انحراف إيجابي عن السلوك المثالي للمادة.

3-9 القوة الأيونية Ionic Strength

تستخدم القوة الأيونية (μ) في قياس التأثير الكهرباسكين بين جميع الأيونات في المحلول. وهي تنتج عن ضغط المادة المنحلة على محل الذي يسعى لتأييدها. تتعلق القوة الأيونية بالفعالية. فكلما زادت القوة الأيونية نقصت فعالية الأيونات:

$$\mu = 0.5 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

حيث إن: C_i التركيز المولى للأيون i شحنة الأيون Z_i

يستخدم قانون ديبيايو هوكل Debye-Hückel في حساب معامل الفعالية اعتماداً على القوة الأيونية كالتالي:

-A إذا كانت القوة الأيونية $\mu > 0.01$

نحسب معامل الفعالية من العلاقة:

$$-\log \gamma_i = \frac{0.51 \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

-B إذا كانت القوة الأيونية $\mu < 0.01$

نحسب معامل الفعالية من العلاقة:

مثال (1)

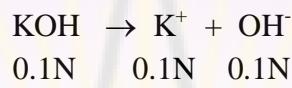
احسب معامل فعالية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1N).

الحل: نحسب أولاً القوة الأيونية:

$$\mu = 0.5 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

$$\mu = 0.5(C_{K^+} Z_{K^+}^2 + C_{OH^-} Z_{OH^-}^2)$$

لدينا ماءات (هيدروكسيد) البوتاسيوم يتكون كالتالي:



حيث: $C_{KOH} = C_{K^+} = C_{OH^-} = 0.1M$

$$\mu = 0.5 (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1M$$

- نحسب معامل الفعالية من علاقة ديبيايوهوكل:

حيث إن قيمة القوة الأيونية $\mu > 0.01$

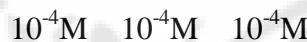
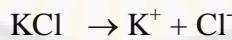
$$-\log \gamma_x = \frac{0.51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{0.5 \cdot Z_x^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}}$$

$$-\log \gamma_{K^+} = -\log \gamma_{OH^-} = \frac{0.5 \cdot 1^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = 0.122$$

مثال 2: احسب فعالية الأيونات في محلول من:

$(10^{-4}M)$ $SbCl_5$ $(10^{-4}M)$ KCl و $(10^{-4}M)$ SnI_4 .

الحل: يحسب أولاً القوة الأيونية بعد كتابة تفاعلات التأين:



$$\mu = 0.5(C_{k^+} \cdot Z_{k^+}^2 + C_{cl^-} \cdot Z_{cl^-}^2 + C_{sb^{+5}} \cdot Z_{sb^{+5}}^2 + C_{Sn^{+4}} \cdot Z_{Sn^{+4}}^2 + C_{I^-} \cdot Z_{I^-}^2)$$

عدد أيونات الكلور في المحلول مساوية لـ 6

$$\mu = 0.5(10^{-4} + 6 \cdot 10^{-4} + 25 \cdot 10^{-4} + 16 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4})$$

$$\mu = 52 \cdot 10^{-4}$$

بما أن قيمة μ أقل من 0.01 لذلك نحسب معاملات الفعالية من القانون التالي:

$$-\log \gamma_x = 0.51 \cdot Z_x^2 \sqrt{\mu}$$

1- فعالية أيونات البوتاسيوم K^+

$$\log \gamma_{k^+} = 0.51 \sqrt{0.0052} = 0.03672$$

$$\gamma_{k^+} = 0.919$$

فعالية البوتاسيوم :

$$a_{K^+} = \gamma_{k^+} \cdot C_{k^+} = 0.919 \cdot 10^{-4} = 9.19 \times 10^{-5} M$$

2- معامل فعالية أيونات الكلور Cl^-

$$-\log \gamma_{cl^-} = 0.51 \cdot Z_{cl^-}^2 \sqrt{\mu} = 0.51 \sqrt{0.0052} = 0.036$$

$$\gamma_{cl^-} = 0.919$$

فعالية أيونات الكلور :

$$a_{cl^-} = \gamma_{cl^-} \cdot C_{cl^-} = 0.919 \times 6 \times 10^{-4} = 5.514 \times 10^{-4} M$$

3- معامل فعالية أيونات الأنتموان Sb^{+5}

$$-\log \gamma_{Sb^{+5}} = 0.51 \cdot Z_{Sb^{+5}}^2 \sqrt{\mu} = 0.51 \times 25 \times \sqrt{0.0052} = 0.918$$

$$\gamma_{Sb^{+5}} = 0.121$$

فعالية أيونات الأنتموان :

$$a_{Sb^{+5}} = \gamma_{Sb^{+5}} \cdot C_{Sb^{+5}} = 0.121 \times 2510^{-4} = 3.025 \times 10^{-4} M$$

4- معامل فعالية أيونات القصدير Sn^{+4}

$$-\log \gamma_{Sn^{+4}} = 0.51 \cdot Z_{Sn^{+4}}^2 \sqrt{\mu} = 0.51 \times 16 \times \sqrt{0.0052} = 0.58752$$

$$\gamma_{Sn^{+4}} = 0.259$$

فعالية أيونات القصدير:

$$a_{Sn^{+4}} = \gamma_{Sn^{+4}} \cdot C_{Sn^{+4}} = 0.259 \times 16.10^{-4} = 4.144 \times 10^{-4} M$$

5- معامل فعالية أيونات اليود I^- :

$$-\log \lambda_{I^-} = 0.51 Z_{I^-}^2 \sqrt{\mu} = 0.51 \sqrt{0.0052} = 0.0367 \rightarrow \gamma_{I^-} = 0.919$$

فعالية أيونات اليود:

$$a_{I^-} = \gamma_{I^-} \cdot C_{I^-} = 0.919 \times 4 \times 10^{-4} = 3.676 \times 10^{-4} M$$

مثال (3): احسب القوة الأيونية لمحلول كبريتات البوتاسيوم ذي التركيز (0.01 m) يحتوي 0.10N من كلور الصوديوم.



0.1M 0.1M 0.1M

$$\mu = 0.5 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

$$\mu = 0.5 [C_{\text{K}^+} Z_{\text{K}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2]$$

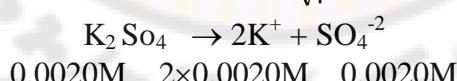
$$\mu = 0.5 [(2 \times 0.010) \times 1^2 + (0.010) \times 2^2 + 0.100 \times 1^2 + 0.100 \times 1^2]$$

$$\mu = 0.13$$

مثال 4: احسب معامل الفعالية لأيونات محلول كبريتات البوتاسيوم 0.0020N علمًا أن القوة الأيونية له 0.0060.

الحل: طالما أن القوة الأيونية 0.01 μ لذلك تحسب معاملات الفعالية من القانون:

$$-\log \gamma_i = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$



1- معاملة فعالية أيون البوتاسيوم:

$$-\log \gamma_{\text{K}^+} = \frac{0.51 \times 1^2 \sqrt{0.0060}}{1 + \sqrt{0.0060}} = 0.037 \rightarrow \gamma_{\text{K}^+} = 0.918$$

2- معامل فعالية أيون الكبريتات:

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0.51 \times 2^2 \sqrt{0.0060}}{1 + \sqrt{0.0060}} = 0.147 \rightarrow \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.713$$

الفصل العاشر

المحاليل

1- المقدمة:

تتألف المحاليل Solution من محل (solvent) ومادة منحلة (solute). هناك أنواع مختلفة من المحاليل تبعاً لمكوناته (المحل، المنحل)، وهذا واضح في الجدول (10-1) الآتي:
الجدول (1-10) أنواع المحاليل.

النوع	المحلول الناتج	المحل	المادة المنحلة
الهواء	غاز	غاز	غاز
محلول الصودا (غاز CO_2 المنحل في الماء)	سائل	سائل	غاز
غاز H_2 في البلاديوم	صلب	صلب	غاز
الإيتانول في الماء	سائل	سائل	سائل
كلور الصوديوم في الماء	سائل	سائل	صلب
سبائك (Sn/Pb)	صلب	صلب	صلب

إن كل أنواع المحاليل الناتجة يجب أن تتصف بصفتين أساسيتين:

- 1- التجانس: حيث يجب أن يحتوي محلول في أي جزء منه على النسبة نفسها من المادة المنحلة والمحل.
- 2- عدم حدوث تفاعل كيميائي بين المادة المنحلة والمحل، في حين يمكن أن يكون للمحل أثر فيزيائي على المادة المنحلة.

تشكل المحاليل في خطوتين، حيث يتم في الخطوة الأولى انفصال جزيئات المادة المنحلة وجزيئات محلل معاً. أما في الخطوة الثانية تمتزج جزيئات المادة المنحلة والمحل معاً. تحتاج الخطوة الأولى إلى تقديم الطاقة في حين تحرر طاقة عن الخطوة الثانية. يُعد التفاعل ناشراً للحرارة إذا كانت كمية الطاقة في الخطوة الأولى أكبر منها في الخطوة الثانية، أما إذا كانت أقل فالتفاعل ماص للحرارة. يعبر عن حرارة محلول الناتج بـ ΔH_{soln} (الجدول 10-2)

$$\Delta H_{\text{soln}} = H_{\text{soln}} - H_{\text{components}}$$

حيث: H_{soln} : الطاقة التي يمتلكها محلول بعد تكوينه.

$H_{\text{components}}$: الطاقة التي كانت تمتلكها مكونات محلول قبل المزج.

عندما تكون: $\Delta H < 0$ عملية الانحلال ناشرة للحرارة

$\Delta H > 0$ عملية الانحلال ماصة للحرارة

الجدول (10-2) حرارة محلول الناتج عن اتحال أملاح مختلفة في الماء.

ال المادة المنحلة	حرارة محلول Kcal/mol
KCl	4.25
KI	4.86
LiCl	-8.85
AlCl ₃	-76.8

2- آلية الاحمال:

عند اتحال مادة في مادة أخرى يجب أن توزع جسيمات المادة المنحلة (المذابة) خلال محلل سواء كانت هذه الجسيمات جزيئات أو أيونات. وتعتمد سهولة إزاحة جسيمات المادة المذابة لجزيئات المذيب (المحلل) على قوى التجاذب بين جزيئات المذيب وقوى التجاذب بين جسيمات المذاب وقوية التجاذب بين جسيمات المذاب والمحلل، وهذا يخضع لقاعدة الشبيه يحل شبيهاً. أي أن المواد الاقطبية قابلة للانحلال في المذيبات الاقطبية في حين المركبات القطبية قابلة للانحلال في المذيبات القطبية (الشكل 10-1).

2-1 حالة محلول سائل – سائل

ندرس محلول المشكّل من البنزن ورباعي كلور الكربون، إن كلا المادتين غير قطبية، وقوى التجاذب الاقطبية بين جزيئات كلٌّ من البنزن ورباعي كلور الكربون مساوياً لقوى التجاذب الاقطبى بين الجزيئات داخل كلٌّ منها لذلك تحل جزيئات البنزن (المادة المنحلة) بسهولة محل جزيئات رباعي كلور الكربون (المحلل) وبهذا تمتزج المادتان مع بعضهما بكافة النسب وهذا ما يحدث أيضاً في حالة محلول الماء مع الكحول الإيثيلي.

أما في حال مزج الماء مع رباعي كلور الكربون فإن قوى التجاذب بين جزيئات الماء

هي قوى الرابطة الهيدروجينية والتي تكون أقوى من قوة التجاذب الاقطبى بين جزيئات رباعي كلور الكربون، لذلك إذا حاولنا حل الماء في رباعي كلور الكربون فإن جزيئات الماء تجذب بعضها بعضاً بصورة أكثر قوة مما تفعله جزيئات المذيب مما ينجم عنه تشكّل طورين مختلفين، يتّألف الطور الأول من الماء مع كمية صغيرة جداً من رباعي كلور الكربون والطور الثاني من رباعي كلور الكربون مع كمية صغيرة جداً من الماء (الشكل 10-1).



الشكل (10-1)

محلول الماء مع رباعي كلور الكربون.

10-2-2- محلول صلب في سائل:

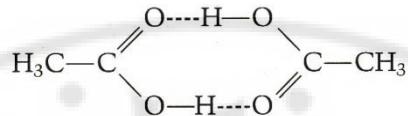
البنية البلورية للمركبات الصلبة إما أيونات كما في حالة كلوريد الصوديوم (مركب لاعضوي) أو جزيئات كما في حالة حمض البنزويك (مركب عضوي).

إن قوى التجاذب بين أيونات المركبات الصلبة في البنية البلورية من نمط قوى التجاذب الكهربائي الساكن القوية في حين تكون قوى التجاذب بين الجزيئات في البنية البلورية ضعيفة وهي من نمط قوى التجاذب القطبي أو اللاقطيبي، لذلك تتحل المواد الصلبة التي تكون قوى التجاذب بين جزيئاتها ضعيفة في محلات اللاقطبية في حين تتحل المواد الصلبة التي قوى التجاذب قوية بين أيوناتها في محلات القطبية، وهذا ما يفسر احلال السكر والملح واتيلن غليكول في الماء بينما ينحل الكبريت S_8 في محل شائي كبريت الكربون CS_2 . تستطيع جزيئات السكر والاتيلي، الإيتيلين غليكول تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء مما يساعد على احلالها فيه. أما في حالة ملح كلوريد الصوديوم فعدن إذابة الملح في الماء يتشكل أيونات الصوديوم والكلور (الإماهة).



حيث تستطيع جزيئات الماء تمزيق الشبكة البلورية للملح بحيث تكون أيونات الصوديوم الموجبة محاطة بجزيئات الماء من قبل النهايات السالبة لثائي القطب في حين تحيط النهايات الموجبة لجزيئات الماء بأيونات الكلور السالبة (الإماهة) وهذا يؤدي لتعديل شحنة أيونات الصوديوم والكلور وهذا بدوره يمنع الأيونات المتعاكسة الشحنة من جذب بعضها بعضاً بقوة خلال مسافات بعيدة في محلول، ولذلك لا تستطيع المذيبات اللاقطبية تمزيق الشبكة البلورية أو أن تمنع الأيونات من التجاذب فيما بينها من جديد لذلك تتجمع الأيونات في المذيبات اللاقطبية وتتفصل في محلول على شكل جسم صلب.

يتميز حمض الخل أنه ينحل في المذيبات القطبية (الماء) واللاقطبية (رباعي كلور الكربون أو البنزن) ولتفسير ذلك: حمض الخل ينحل بكافة النسب في الماء حيث تتشكل جزيئات حمض الخل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء مماثلة في قوتها للروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء وحمض الخل في بنية كل منها. إلا أن حمض الخل لو أضيف إلى محل لاقطيبي مثل رباعي كلور الكربون أو البنزن فإن جزيئات حمض الخل تتشكل دимер (dimers) فيما بينها حيث يرتبط كل جزيئين معاً بروابط هيدروجينية. الدимер الناتج له قطبية أقل من حمض الخل مما يسبب احلاليته في محلات اللاقطبية (الشكل 10-2).



الشكل (10-2) دимер حمض الخل

10-3- حدود الانحلال:

إن إضافة أي مادة مُحللة إلى محلل قد توصلنا إلى مرحلة لن يتغير فيها تركيز المادة المنحللة في المحلول وستؤدي أي إضافة جديدة للمنحل إلى تشكيل طور جديد غير منحل (الراسب) من المادة المنحللة، عندها نقول إن المحلول وصل لحد الإشباع عند درجة حرارة ثابتة. يمكن التعبير عن كمية المادة المنحللة التي توصل المحلول لحد الإشباع بالإنحلالية. يُعبر عن الإنحلالية غالباً بعدد غرامات المادة المنحللة في 100g من محلل عند درجة حرارة معينة للمواد جيدة الإنحلال مثل كلوريد الصوديوم أما المواد ضعيفة الإنحلال مثل كبريتات الكالسيوم فيعبر عن الإنحلالية بعدد الجزيئات الغرامية (عدد المولات) من المادة المنحللة في ليتر من المحلول (التركيز المولي). يوضح الجدول انحلالية بعض الأملاح معبراً عن عدد الغرامات المادة المنحللة في 100g من الماء عند درجة الحرارة 25°C (الجدول 10-3).

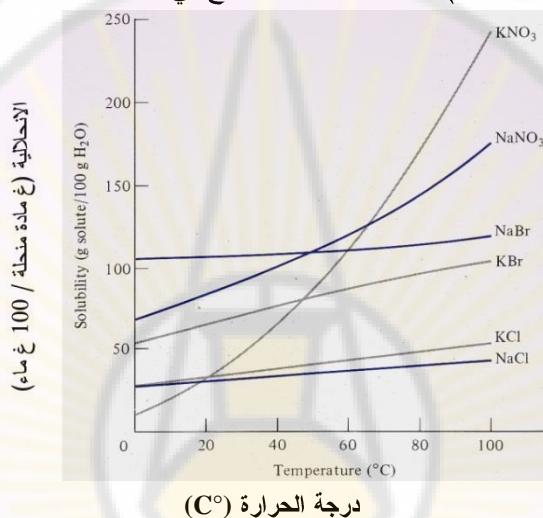
الجدول (3-10) جدول الإنحلالية.

الانحلال غ/100g	الملح
36.1	NaCl
48.6	NaBr
22.5	Na ₂ CO ₃
2.0×10^{-4}	Hg ₂ Cl ₂
1.53×10^{-3}	CaCO ₃

تتأثر الإنحلالية بدرجة الحرارة فهناك بعض المواد الصلبة السائلة تزداد انحلاليتها بارتفاع درجة الحرارة مثل كلوريد الصوديوم ونترات البوتاسيوم في حين تتحفظ انحلالية الغازات وبعض المواد الصلبة بارتفاع درجة الحرارة مثل ماءات الكالسيوم وكبريتات الصوديوم. تبعاً لذلك يمكننا التمييز بين أنواع مختلفة من المحاليل. المحلول المشبع Saturated solution وهو المحلول الذي يحتوي على أكبر كمية من المادة المنحللة في درجة حرارة معينة، المحلول غير المشبع Unsaturated solution هو المحلول الذي يحوي كمية من المادة المنحللة أقل من المحلول المشبع وبالتالي يمكن إضافة كميات جديدة من

المادة المنحلة له. أما المحلول فوق الإشباع Supers Saturated فهو المحلول الذي يحتوي كمية أكبر من المادة المنحلة مما هي عليه في المحلول المشبّع، إلا أن هذه الحالة غير ثابتة حيث يؤدي خفض درجة الحرارة أو تماستها مع الطور الصلب عند خضها إلى تبلور كمية المادة المنحلة الإضافية (الفائضة) وترسيبها من جديد وهكذا يتحوّل المحلول فوق المشبّع إلى محلول مشبّع.

يوضح (الشكل 10-3) احتلاطية بعض الأملاح في الماء عند درجات حرارة مختلفة.



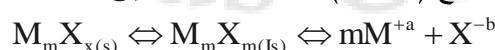
الشكل (3-10) احتلاطية بعض الأملاح في الماء.

4-4-10 دراسة التوازنات في المحاليل غير المتتجانسة

4-4-10-1 جداء الانحلال Solubility product

تقسم الجمل في الكيمياء إلى جمل متتجانسة Homogeneous systems وجمل غير متتجانسة Heterogeneous systems. تدعى الجمل التي تتكون من طور واحد بالجمل المتتجانسة، مثل محليل الأملاح والحموض والأسنس. أما الجمل التي تتكون من طورين أو أكثر بالجمل غير المتتجانسة، مثل محليل الغازات في السوائل ومحلول صلب وسائل وخلائط الأجسام الصلبة.

يُدرس جداء الانحلال في المحاليل غير المتتجانسة (صلب مع سائل) وعلى الكهربيليات القليلة الانحلال. فعند إضافة ملح (كهربيليت) ضعيف الانحلال إلى الماء يحدث التوازن التالي:



يعطى ثابت التوازن من العلاقة:

$$K_a = \frac{[M^{+a}]^m [X^{-b}]^x}{[M_m X_x]_{is}}$$

$$K_{sp} = K_{eq} [M_m X_s]_{is} = [M^{+a}]^m [X^{-b}]^x$$

يمكن التعبير عن جداء الانحلال بدالة الانحلالية:

$$K_{sp} = (ms)^m (XS)^x$$

حيث تعبّر الانحلالية (S) عن تركيز المواد المنحلة في المحاليل المشبعة معبراً عنها بواحدة مول/لتر.

$$S = \sqrt[m+x]{\frac{K_{sp}}{m^m X^x}}$$

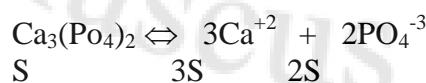
يطبق جداء الانحلال في المحاليل المشبعة فقط عند درجة حرارة ثابتة وهو يعبر عن الانحلالية شريطة أن الأيونات المتشكلة لاتتفاعل مع الماء (لحمة أو تعقيد)، يوضح الجدول (4-10) علاقة جداء الانحلال بالانحلالية.

الجدول (4-10) علاقة جداء الانحلالية K_{sp} بالانحلالية S

المركب	علاقة K_{sp}	كاثيون	أنيون	العلاقة بين S و K_{sp}
AgCl	$[Ag^+] [Cl^-]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
BaSO ₄	$[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
Ag ₂ CO ₃	$[Ag^+]^2 [CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF ₂	$[Pb^{2+}] [F^-]^2$	s	$2s$	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
Al(OH) ₃	$[Al^{3+}] [OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

مثال (1): احسب انحلالية فوسفات الكالسيوم في محلول مشبع له علمًا أن جداء الانحلال: $K_p = 1.0 \times 10^{-25}$

الحل:



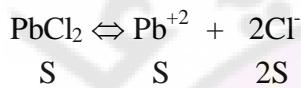
$$K_{sp} = [Ca^{+2}]^{-3} [Po_4^{3-}]^{-2} = 9S^3 4S^2 = 108S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108}} = M$$

مثال (2): احسب انحلالية $PbCl_2$ معتبراً عنها بـ $\text{غ}/\text{ل}$ إذا علمت أن جداء الانحلال

$$K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9}$$

الحل:



$$K_{sp} = [Pb^{+2}] [Cl^-]^2 = S 4S^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 1.2 \times 10^{-3} M$$

نحسب الانحلالية لـ $\text{غ}/\text{لتر}$ من العلاقة المولية:

$$M = \frac{g/1}{M_w}$$

$$\Rightarrow g/l = M \times M_w = 1.2 \times 10^{-3} \times 461 = 0.55 \text{ g/l}$$

$$\text{حيث: } M_w(PbCl_2) = 461 \text{ g/mol}$$

يوضح الجدول (10-5) قيم جداء الانحلال لبعض الأملاح قليلة الانحلال عند درجة الحرارة 20°C.

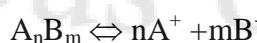
الجدول (10-5) قيم جداء الانحلال لبعض الأملاح عند درجة الحرارة 20°C.

الملح	جداء الانحلال
$Fe(OH)_2$	1.10^{-28}
FeS	1.10^{-22}
CaF_3	4.10^{-11}
$BaCO_3$	5.10^{-9}
Ag_2S	1.10^{-15}
PbS	1.10^{-28}

يستخدم جداء الانحلال في التنبؤ عن إمكانية تشكيل راسب أو انحلاله على النحو

التالي:

إذا كان لدينا ملح قليل الانحلال :



يدعى $[A]^n[B]^m$ بالجذاء الأيوني ويرمز له بـ Q

إذا كان: $K_{sp} > [A]^n[B]^m$

$$K_{sp} > Q$$

يكون المحلول غير مشبع:

$$K_{sp} = [A]^n[B]^m = Q$$

يكون المحلول مشبع:

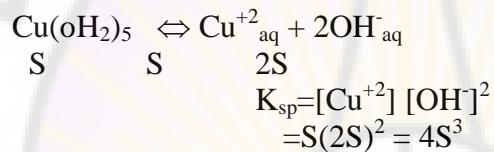
$$K_{sp} < [A]^n[B]^m$$

$K_{sp} < Q$ يكون المحلول فوق مشبع وعنه يبدأ تشكيل الراسب.

مثال (3): احسب انحلالية هيدروكسيد النحاس معتبراً عنها بـ غ/لتر حيث أن

$$K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20}$$

الحل:



$$S^3 = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{4} = 5.5 \times 10^{-21} \rightarrow S = 177.7 \times 10^{-7} M$$

نحسب الانحلالية بـ غ/لتر.

$$M = \frac{g/l}{M_w} \Rightarrow g/l = M \times M_w = 1.8 \times 10^{-7} \times 97.57 = 172.7 \times 10^{-7} g/l$$

مثال (4):

أضيف 200 مل من محلول كلوريد الباريوم 0.0040 مولي إلى 600 مل من محلول كبريتات البوتاسيوم 0.0080 مولي. هل يتشكل راسب كبريتات الباريوم أم لا؟ علماً أن جداء انحلال كبريتات الباريوم $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$.

الحل:

الحجم الكلي للمحلول هو $V = 200 + 600 = 800 \text{ ml}$

لذلك تحسب البيراكير لكلٌ من كلوريد الباريوم وكبريتات البوتاسيوم في الحجم الجديد.

1- تركيز كلوريد الباريوم.

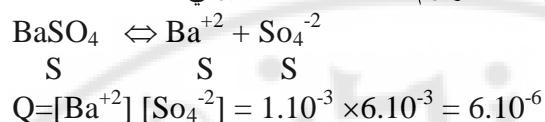
$$MV = M' V' \quad \text{حسب قانون التمدد}$$

$$0.0040 \times 200 = M' \times 800 \rightarrow M' = 1.10^{-3} \text{ mol/l}$$

2- تركيز كبريتات البوتاسيوم

$$0.0080 \times 600 = M'' \times 800 \rightarrow M'' = 6.10^{-3} \text{ mol/l}$$

للمعرفة إمكانية تشكيل راسب كبريتات الباريوم نحسب الجداء الأيوني:



$$Q > K_{sp}$$
$$6.10^{-6} > 1.10^{-10}$$

نلاحظ أن الجداء الأيوني أكبر من جداء الانحلال، لذلك يتشكل محلول فوق مشبع من كبريتات الباريوم وبهذا يترسب جزء من كبريتات الباريوم حتى يصبح الجداء الأيوني مساوياً لقيمة K_{sp} .

$$[\text{Ba}^{+2}] [\text{So}_4^{-2}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

10-4-2- العوامل المؤثرة على جداء الانحلال:

1- تأثير درجة الحرارة:

يدرس تأثير درجة الحرارة في جداء الانحلال تبعاً لنوع تفاعل الانحلال هل هو ماص أو ناشر للحرارة.

أ- إذا كان تفاعل الانحلال ماص للحرارة فإن زيادة درجة الحرارة حسب قاعدة لوشاولية تؤدي إلى انزياح التفاعل نحو التقليل من ازدياد الحرارة أي نحو التفاعل الماص للحرارة (انحلال) لذلك تزداد الانحلالية ويزداد معها جداء الانحلال مثل انحلالية كلور الصوديوم.

ب- إذا كان التفاعل ناشر للحرارة فإن زيادة درجة الحرارة ستزيح التفاعل حسب لوشاوليه نحو التفاعل الماص للحرارة مما يؤدي إلى نقص الانحلالية وانخفاض جداء الانحلال مثل انحلالية كبريتات الصوديوم، لذلك تختلف قيمة جداء الانحلال باختلاف درجة الحرارة.

2- تأثير الضغط:

تتميز المحاليل بالمسافات القليلة وقوى التجاذب العالية بين جزيئاتها مقارنة بالغازات لذلك فهي غير قابلة للانضغاط، لذلك يعتبر تأثير هذا العامل مهم على جداء الانحلال.

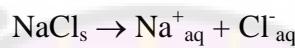
3- تأثير التركيز:

لا يتأثر جداء الانحلال بتغيير التركيز حيث يتشكل حالة توازن جديدة مع تغير التركيز.

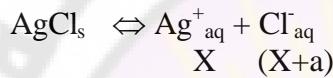
4- تأثير الأيون المشترك:

تؤدي إضافة الأيون المشترك إلى نقصان الانحلالية حيث ينزاح التفاعل حسب لوشاتولييه إلى اليسار نحو تشكيل الراسب.

مثال: إذا كان لدينا ملح قليل الانحلال مثل كلوريد الفضة وأضفنا محلول ملح كلوريد الصوديوم إليه يحدث مايلي: يُعد كلوريد الصوديوم كهربائياً قوياً لذلك يتفكك تماماً.



هذا يؤدي إلى زيادة شوارد الكلور في محلول:



a: تركيز أيونات الكلور الناتجة من تفكك ملح كلوريد الصوديوم.

$$K_{sp} = [\text{Ag}^{+}] [\text{Cl}^{-}] = X (a+X)$$

تهمل قيمة X فيصبح جداء الانحلال:

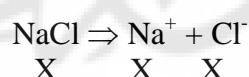
$$K_{sp} = ax \rightarrow x = \frac{K_{sp}}{a} \text{ mol/l}$$

إن أي زيادة في تركيز أيونات الكلور تؤدي إلى انخفاض في تركيز أيونات الفضة بحيث تبقى قيمة جداء الانحلال ثابتة دوماً.

5- تأثير المحلول:

كل محللات تمتلك ثابت عزل كهربائي إلا أن الماء يمتلك ثابت عزل كهربائي كبير لذلك نجد عند استبدال الماء بأي محلل آخر مثل الأيتانول فإن انحلالية الملح سوف تتناقص، لذلك ينحل كلوريد الصوديوم في الماء في حين تتناقص انحلالية في الأيتانول (ثابت العزل الكهربائي صغير مقارنة بالماء).

مثال (1): ما هي قيمة التركيز الذي يجب إضافته من أيونات الفضة لمحلول كلوريد الصوديوم 1.10^{-3} M حتى يتشكل راسب كلوريد الفضة علماً أن جداً انحلال كلوريد الفضة $.K_{sp}=1.10^{-10}$.



$$[\text{Cl}^{-}] = X = 1.10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^{+}] [\text{Cl}^{-}]$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^{+}] [X]$$

$$[\text{Ag}^{+}] = \frac{1.10^{-10}}{1.10^{-3}} = 1.010^{-7} \text{ M}$$

لذلك يجب أن يكون تركيز أيونات الفضة أكبر من 10^{-7} حتى يبدأ اليترسيب.

مثال (2): محلول كبريتات الكالسيوم أضيف إليه 0.1M من أيونات الكبريتات.

1- احسب انحلالية كبريتات الكالسيوم قبل إضافة الأيون المشترك (SO_4^{2-}).

2- احسب الانحلالية بعد إضافة الأيون المشترك علماً أن $K_{sp} = 1.5 \times 10^{-9}$.

الحل: الانحلالية قبل إضافة الأيون المشترك (SO_4^{2-}).



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.5 \times 10^{-9}} = 3.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] = S = 3.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

2- الانحلالية بعد إضافة أيون الكبريتات:

$$[\text{Ba}^{+2}] = 3.9 \times 10^{-5} \text{ M} = S$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = S + 0.1 = 3.9 \times 10^{-5} + 0.1$$

تُهمَل قيمة S في تركيز أيون الكبريتات أمام 0.1 M .

$$K_{sp} = S \times 0.1 \Rightarrow S = \frac{K_{sp}}{0.1} = \frac{1.5 \times 10^{-9}}{0.1} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

نلاحظ انخفاض الانحلالية عند وجود أيون الكبريتات المشتركة حيث انخفضت الانحلالية من القيمة $3.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ إلى القيمة $1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$.

ملاحظة: عند مقارنة الأملاح فإن الملح الذي يتربّس أولاً هو الذي له جداء انحلال أقل. إذا كان للملحين الصيغة الكيميائية نفسها. ولا تطبق هذه القاعدة لدى مقارنة الأملاح التي تمتلك صيغ كيميائية مختلفة، مثل ذلك: AgCl و AgCrO_4



الفصل الحادي عشر

التفاعلات الكيميائية

1-1- المقدمة:

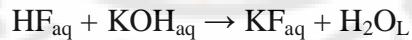
يعرف التفاعل الكيميائي بأنه العمليات الكيميائية التي تستخدم لفصل العناصر والكشف عنها وتقدير كميتها. حيث يستدل على حدوث تفاعل كيميائي بظهور أثر خارجي (انحلال راسب، تشكل راسب، انطلاق غاز، تغير لون). يشترط في التفاعلات الكيميائية التي تستخدم في الكيمياء التحليلية بما يلي:

- 1- أن يحدث التفاعل الكيميائي بشكل سريع منعاً لتشكل تفاعلات جانبية أخرى غير مرغوبة مثل أكسدة المواد المتفاعلة بأكسجين الهواء.
- 2- أن يتم التفاعل بنسبة مولية محددة وفقاً لمعادلة التفاعل بحيث يمكن حساب كمية المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل.
- 3- أن تكون نسبة حدوث التفاعل لائق عن 99.9% تجنبأً لحدوث أخطاء في نتائج التحليل.
- 4- يجب اختيار التفاعل الكيميائي الذي يمكن معه تحديد نقطة نهاية التفاعل بدقة كما في استخدام المشعرات في المعايرات بأنواعها.

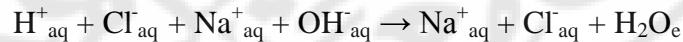
تصنف التفاعلات الكيميائية بشكل رئيسي إلى أربعة أنواع:

1-1-1- تفاعلات حمض - أساس (تفاعلات التعديل): وتشمل التفاعلات الآتية:

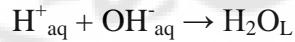
A- تفاعل الحموض مع الأسس مشكلة الأملاح التي تمتلك خواص حمضية أو أساسية ولها قيمة pH تختلف حسب قوة الحمض والأساس المتفاعلين، كما تتميز العمليات بانتقال البروتون.



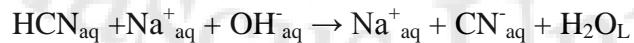
تُعد الحموض والأسس القوية كهربليات قوية لذلك تتأين بشكل تام:



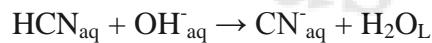
لذلك يمكن التعبير عن التفاعل بتقاضي التأين:



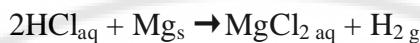
في حين يتفاعل حمض سيان الهيدروجين الضعيف مع هيدروكسيد الصوديوم:



ويعبر عن التفاعل كالتالي:



- تفاعل الحمض مع المعادن: B



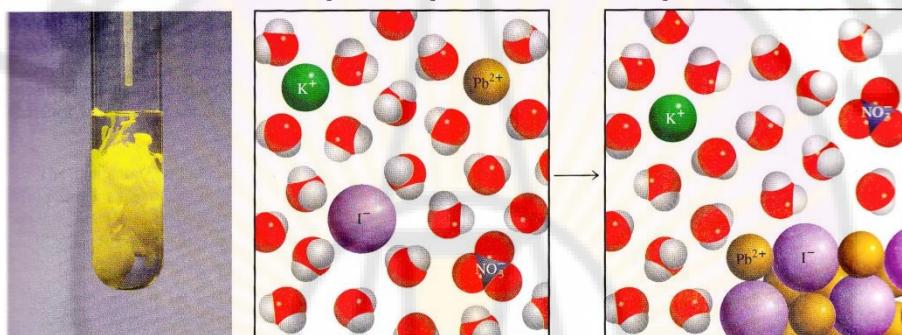
- تفاعل الحمض مع الكربونات أو الكربونات الحامضية: C



1-1-2- تفاعلات البيرسيب:

هي التفاعلات التي تؤدي إلى تشكيل راسب قليل الانحلال، ويستخدم جداء الانحلال

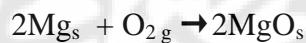
للتمييز بين هذه الرواسب يوضح الشكل (1-11) تشكيل راسب يود الرصاص.

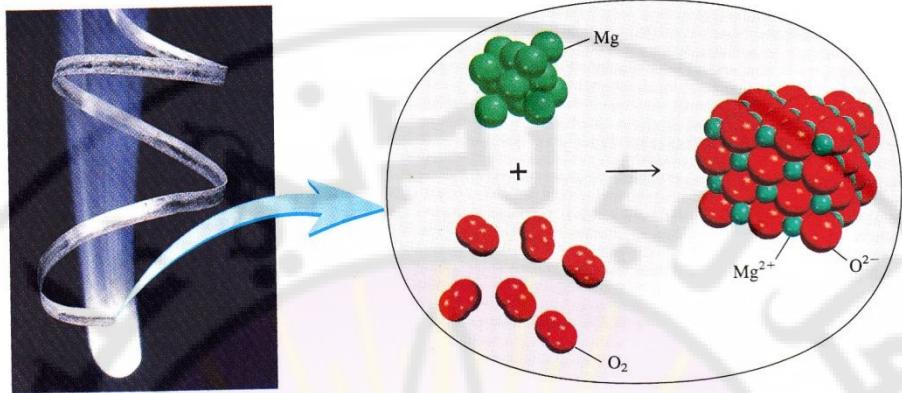


الشكل (1-11) تشكيل راسب يود الرصاص.

1-1-3- تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

هي التفاعلات التي يتم فيها انتقال الألكترونات بين مادة مؤكسدة ومادة مرجعة. إن تفاعلات الأكسدة والإرجاع تشكل جزءاً كبيراً من العالم الذي يحيط بنا بدءاً من احتراق الوقود إلى فعل مقصرات اللون (تببيض) المستخدمة في المنازل. معظم تفاعلات الأكسدة والإرجاع تجري في الماء، أما تفاعلات الأكسدة والإرجاع في الأوساط غير المائية قليلة لذلك ستكون دراستنا مقتصرة على المحاليل المائية يوضح الشكل (2-11) تفاعل الأكسدة والإرجاع للمغنيزيوم مع غاز الأوكسجين.

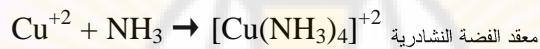




الشكل (2-11) تفاعل الأكسدة والإرجاع للمغنيزيوم مع غاز الأوكسجين

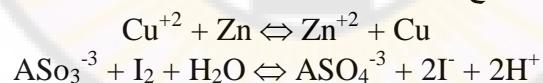
1-4-1-4- تفاعلات التعقيد:

هي التفاعلات التي تترافق بتشكيل معقدات تحتوي على روابط مشتركة أو تساندية أو كليهما معاً.



هذه الأنواع الأربع من التفاعلات يمكن أن تكون تفاعلات عكوسية أو تفاعلات لا عكوسية (تفاعل تام) حسب مايلي:

- التفاعلات العكوسية هي التفاعلات التي تجري بالاتجاهين المباشر والعكسى بشكل متساوى مثل تفاعلات الأكسدة والإرجاع



كما تتفاعل الحموض الضعيفة قليلة التأين مع الأسس القوية :



تتحدد المواد الناتجة من التفاعل من جديد لتشكيل المواد المتفاعلة، وهذا أيضاً يتحقق عندما لا تتحقق حالات التفاعل اللاعكوسية.

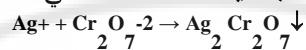
- التفاعلات اللاعكوسية (التفاعلات التامة).

تحدث التفاعلات اللاعكوسية عندما يجري التفاعلات باتجاه واحد فقط وهذا يتحقق في الحالات التالية:

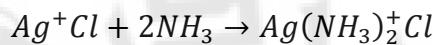
1- إذا كان التفاعل يؤدي لتشكل غاز كما في تفاعل الحموض مع المعادن.



2- إذا كان التفاعل يؤدي لتشكل راسب قليل الانحلال كما في تفاعلات اليترسب:



3- إذا كان التفاعل يؤدي لتشكل معقد شديد الثبات.



4- إذا كان التفاعل يؤدي لتشكل كهرليت ضعيف مثل الماء:



11-2- نظريات الحمض - الأساس

قديماً كانت تميز الحموض والأسس من خلال عدة مفاهيم. فالحموض تملك طعمًا حامضاً Asourtaste فالخل طعمه عائد لحمض الخل والليمون والفاكه الحامضة يعود طعمها لحمض الليمون، كما أن الحموض تسبب تغيرات لونية في أصبغة النبات فهي تغير لون عباد الشمس من الأزرق للأحمر. كما تتفاعل الحموض مع المعادن مثل التوتيناء والحديد ليتحرر غاز الهيدروجين في حين تتفاعل مع الكربونات والكربونات الحامضية لتحرير غاز ثاني أكسيد الكربون محاليل الحموض تنقل التيار الكهربائي.

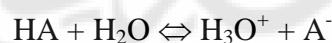


أما الأساس تملك مذاقاً لاذعاً (مراً) كما أن الأساس تغير لون الأصبغة البنائية مثل عباد الشمس من الأحمر للأزرق، وتنتقل محاليلها التيار الكهربائي. تطورت مفاهيم الحموض والأسس حتى وضع العالم أرينوس نظريته عام 1849. حيث أمكن دراسة نظريات الحمض - الأساس في المحاليل المتتجانسة التي تحوي على طور واحد فقط والتي لا يمكن التمييز فيها بين المادة المنحللة والمُحلل.

11-2-1- نظرية أرينوس Arhenius Theory

حصل أرينوس على جائزة نوبل عام 1894 بعد أن قدم نظريته التي تتصل على أن الحمض هو كل مادة تتأين جزئياً أو كلياً في الماء لإعطاء أيونات الهيدروجين (بروتون حر)،

أما الأساس يتتأين في الماء ليعطي أيونات هيدروكسيد



لكن هذه النظرية قُوبلت بالكثير من الاعتراضات منها:

أ- عرف أرينوس الحموض والأسس في الماء فقط وأغفل المحاليل غير المائية مثل تفسير حموضة HCl في محل البنزن.

بـ- يرى أريوس أن الأساس هو الذي يعطي أيونات الهيدروكسيد لذلك لا يمكن لنظريته تفسير الخواص الأساسية للمركبات التي لا تحتوي أيون الهيدروكسيد مثل النشادر NH_3 .

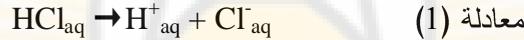
جـ- يُعد الماء محلّاً قطبياً تحوي جزيئته على أكثر من زوج إلكتروني حر، في حين البروتون يحوي مداراً شاغراً وبالتالي يتشكل البروتون المميه H_3O^+ الناتج من ارتباط البروتون بجزيئه الماء وبالتالي لا يمكن للبروتون أن يكون حرّاً في المحلول المائي.

دـ- لا تستطيع نظرية أريوس تفسير الخواص الحمضية لبعض الأملاح مثل كلوريد الحديد لذلك فسرت الخواص الحمضية لهذه الأملاح من خلال تفاعل الحلمهة الذي ينجم عنه حموض تضفي الصفة الحمضية لهذه الأملاح وهذا غير صحيح.



11-2-2- نظرية برونسيد لوري Bronsted-Lowry theory

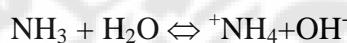
تستخدم في الوقت الحاضر نظرية برونسيد لوري التي عرفت الحموض والأسas منذ عام 1932 والتي تعرف بالنظرية البروتوليتية. حيث إن الحمض يقدم بروتون وأساس يستقبل بروتون وهذا دوره لا يقتصر على تعريف الحموض وأساس فقط في المحاليل المائية مثل نظرية أريوس.



إن أيون الهيدروجين H^+ هو ذرة هيدروجين فاقدة لإلكتروناتها لذلك هو مجرد بروتون، كما أن حجم البروتون حوالي 10^{-15}m مقارنة بقطر أيون أي ذرة 10^{-10}m لذلك لا يمكن لجزيئات صغيرة جداً أن توجد في المحلول وحدها. حيث يوجد البروتون بشكله المميه نتيجة لتفاعلاته مع القطب السالب في جزيء الماء (ذرة الأكسجين). ويدعى البروتون المميه بأيون الهيدرونيوم H_3O^+ وعليه تكتب المعادلة (1) على النحو التالي:



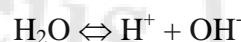
وتفاعل النشادر كأساس:



حيث يقدم الحمض HCl حسب برونسيد البروتون إلى أساس برونسيد وهو الماء.

تُعد جزيئه الماء مركباً مذبذباً حيث يسلك سلوك الحمض وأساساً معاً، فعندما تمنج

جزيئه الماء البروتون تسلك سلوك الحمض



وعندما تستقبل البروتون تسلك سلوك الأساس:



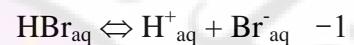
ويمكن كتابة التفاعل على النحو التالي:



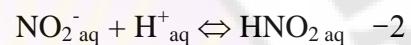
ويدعى هذا التفاعل بتفاعل التفكك الذاتي للماء.

مثال (1): صنف المركبات التالية في المحاليل المائية وفق برونسيد لوري، NO_2^- ، HBr ، HCO_3^- .

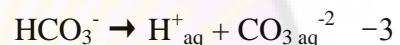
الحل:



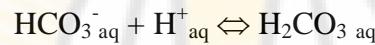
هو حمض حسب برونسيد لوري لأنه يفقد بروتون.



هو أساس حسب برونسيد لوري لأنه يثبت بروتون.



هو حمض حسب برونسيد لوري لأنه يفقد بروتون وأيضاً هو أساس لأنه يثبت بروتون معطياً حمض الكربون.



لذلك يسمى أيون HCO_3^- بالمدبذب.

أخيراً حسب برونسيد لوري يقوم الحمض بمنح بروتون مشكلاً الأساس المرافق ويستقبل الأساس البروتون مشكلاً الحمض المرافق وهذه الآلية يطلق عليها الآلية البروتوليتية (الجدول 11-1 و 11-2).

الجدول (1-11) الحموض والأسس المرافق

الحمض	الصيغة	البنية	K_a	الأساس المرافق	K_b
Hydrofluoric acid	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}
Nitrous acid	HNO_2	O=N—O—H	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}
Acetylsalicylic acid (aspirin)	$C_9H_8O_4$		3.0×10^{-4}	$C_9H_7O_4^-$	3.3×10^{-11}
Formic acid	$HCOOH$		1.7×10^{-4}	$HCOO^-$	5.9×10^{-11}
Ascorbic acid*	$C_6H_8O_6$		8.0×10^{-5}	$C_6H_7O_6^-$	1.3×10^{-10}
Benzoic acid	C_6H_5COOH		6.5×10^{-5}	$C_6H_5COO^-$	1.5×10^{-10}
Acetic acid	CH_3COOH		1.8×10^{-5}	CH_3COO^-	5.6×10^{-10}
Hydrocyanic acid	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN^-	2.0×10^{-5}
Phenol	C_6H_5OH		1.3×10^{-10}	$C_6H_5O^-$	7.7×10^{-5}

الجدول (2-11) الأساس والحموض المترافق

الأساس	الصيغة	البنية	K_b	الحمض المرافق	K_a
Ammonia	NH_3		1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Aniline	$C_6H_5NH_2$		3.8×10^{-10}	$C_6H_5NH_3^+$	2.6×10^{-5}
Caffeine	$C_8H_{10}N_4O_2$		4.1×10^{-4}	$C_8H_{11}N_4O_2^+$	2.4×10^{-12}
Ethylamine	$C_2H_5NH_2$		5.6×10^{-4}	$C_2H_5NH_3^+$	1.8×10^{-11}
Methylamine	CH_3NH_2		4.4×10^{-4}	$CH_3NH_3^+$	2.3×10^{-11}
Pyridine	C_5H_5N		1.7×10^{-9}	$C_5H_5NH^+$	5.9×10^{-6}
Urea	N_2H_4CO		1.5×10^{-14}	$H_2NCONH_3^+$	0.67

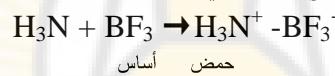
:مثال (2)



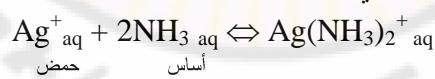
3-2-3- نظرية لويس:

نظرية برونستد لوري لم تستطع تفسير سلوك الحمض والأساس في بعض التفاعلات الكيميائية كتفاعل ثلاثي فلور البورون (BF_3) مع النشادر (NH_3) الذي يحدث دون انتقال بروتونات. هذا دفع العالم لويس عام 1938 إلى وضع نظريته في الحمض والأساس والتي تنص على أن:

الحمض: هو كل مادة كيميائية قادرة على استقبال زوج إلكتروني أو أكثر، أما الأساس: هو كل مادة كيميائية قادرة على منح زوج إلكتروني أو أكثر.



وهذا يفسر تفاعل ثلاثي فلور البور مع النشادر حيث يقوم النشادر بدور أساس لويس ويقدم زوج إلكتروني إلى ذرة البير التي تقوم بدور حمض لويس. كما يتفاعل أيون الفضة مع النشادر حيث يقدم ذرة الأروت الزوج الإلكتروني (أساس لويس) وينشئ معقد الفضة النشادي المنحل.



مثال:

حدد حمض وأساس لويس في الأمثلة التالية:

- a) $\text{SnCl}_4 \text{s} + 2\text{Cl}^-_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{SnCl}_6^{2-} \text{aq}$
- b) $\text{Hg}^{+2} \text{aq} + 4\text{CN}^-_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} \text{aq}$
- c) $\text{Co}^{+3} \text{aq} + 6\text{NH}_3 \text{aq} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3} \text{aq}$

حموض لويس: $\text{NH}_3, \text{CN}^-, \text{Co}^{+3}, \text{Hg}^{+2}, \text{SnCl}_4$ أما أساس لويس:

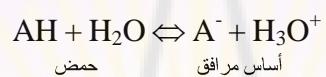
3-11 قوة الحمض والأساس

توجد معايير تحدد قوة الحمض والأساس وهذه المعايير هي ثابت التأين وقيمة PH.

11-3-1- ثابت التأين:

يُعد الحمض قوياً وفقاً لنظرية برونستد لوري كلما كانت قدرته كبيرة على منح بروتونات في حين يُعد الأساس قوياً إذا كانت قدرته كبيرة على تثبيت البروتون. يحسب ثابت تأين الحمض والأساس على النحو التالي:

يُعد الماء مركباً قياسياً في قياس قوة الحموض والأسّس لذلك يمكن كتابة التفاعل على النحو التالي لحساب ثابت التوازن:



$$K = \frac{[A^-]}{[AH]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_2O]}$$

حيث K ثابت التوازن.

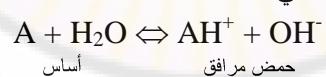
إن قيمة H_2O كبيرة وثابتة لذلك تدخل في قيمة ثابت التوازن وبالتالي يعبر عن ثابت

تأين الحمض كالتالي:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

يحسب ثابت تأين الأساس من:

يمكن التعبير عن المعادلة الأولى كالتالي:



$$K_b = \frac{[AH^+][OH^-]}{[A^-]}$$

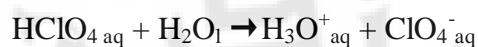
يُحسب ثابت الجداء الأيوني K_w

$$K_b \times K_a = \frac{[A^-] [H_3O^+]}{[AH] [A^-]}$$

$$\equiv [H_3O^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_w = K_+ \times K_-$$

يصنف حمض كلور الماء وحمض الآزوت وفوق كلور الماء (HClO_4) وحمض الكبريت على أنها حموض قوية وأيضاً كهربائيات قوية تتأين بشكل تام في محلول:



هذا الأمر ذاته بالنسبة للأسas حيث تصنف هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم على أنها أسas قوية وكهربائيات قوية تتأين بشكل تام في محلول:



تعتمد قوة الحمض والأسas أيضاً على قيم ثوابt التأين فكلما كانت قيمة K_a أو K_b أكبر كلما كان الحمض الضعيف أو الأسas الضعيف أكثر قوة بالمقارنة مع حمض ضعيف أوأسas ضعيف آخر. إذا كان $\text{PK}_a = 4$ فهو حمض متوسط القوة أما إذا كان $\text{PK}_a = 10$ فهو حمض ضعيف. يوضح الجدول التالي قيم PK_a حسب برونست - لوري.

الجدول (3-11) قيمة PK_a حسب برونستد - لوري

الحمض وصيغته	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_3$	$\text{p}K_4$
acetic <chem>CH3COOH</chem>	4.76			
ammonium <chem>NH4+</chem>	9.25			
chloracetic <chem>CH2ClCOOH</chem>	2.86			
diethanolammonium <chem>NH2(CH2CH2OH)2</chem>	9.00			
ethanolammonium <chem>NH3(CH2CH2OH)+</chem>	9.49			
ethylenediaminetetraacetic (EDTA) <chem>(HOOCCH2)2N-CH2-CH2-N(CH2COOH)2</chem>	2.0	2.67	6.16	10.27
formic <chem>HCOOH</chem>	3.75			
hydrocyanic <chem>HCN</chem>	9.22			
nitric <chem>HNO3</chem>	-1.4			
nitrilotriacetic (NTA) <chem>N(CH2COOH)3</chem>	1.66	2.95	10.28	
nitrous <chem>HNO2</chem>	3.29			
phenol <chem>C6H5OH</chem>	9.98			
phosphoric <chem>H3PO4</chem>	2.17	7.21	12.36	
sulphuric <chem>H2SO4</chem>	-1.96			
sulphurous <chem>H2SO3</chem>	1.76	7.21		

يعبر عن درجة التأين بنسبة عدد المولات التي تتأين من المادة المنحلة إلى العدد

الكلي للمولات المنحلة في المحلول المائي غالباً يرمز لها بـ α (ألفا).

أو بتعبير آخر هي نسبة تركيز الحمض المتأين أو الأساس المتأين عند التوازن إلى

تركيز الحمض أو الأساس الأبدائي مضروباً بالمئة.

$$\alpha = \frac{\text{تركيز الحمض المتأين عند التوازن}}{\text{تركيز المحلول المائي}} \times 100$$

$$\alpha = \frac{\text{تركيز الأساس المتأين عند التوازن}}{\text{تركيز المحلول المائي}} \times 100$$

الحموض والأسس القوية لها درجة تأين أكبر من 30% أما الحموض والأسس

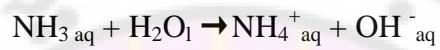
الضعيفة لها درجة تأين أقل من 5% في حين الحموض والأسس المتوسطة القوة درجة تأينها

.30-5%

تصنف معظم الحموض على أنها حموض ضعيفة أو متوسطة القوة لأنها تتأين جزئياً

في الماء. على سبيل المثال محلول حمض الخل M 0.1 درجة تأينه في الماء 1.3% هذا

يعني أنه فقط كل 13 جزيئه من أصل 1000 جزيئه تتآثر في الماء عند درجة الحرارة 25°C.
 أما حمض سيان الهيدروجين وحمض فلور الهيدروجين يتآثر كل منهما بنسبة 0.0070 و 8.4% عند درجة حرارة 25°C عند تركيز محلول لهما 0.10M.
 أما الأمونيا يُعد أساساً ضعيفاً يتآثر بنسبة 1.3% أي كل 13 جزيئه من أصل 1000 جزيئه عند درجة الحرارة 25°C عند تركيز 0.10M.



يجب الإشارة إلى أن كل حمض قوي له أساس مترافق ضعيف، في حين كل أساس ضعيف له حمض مترافق قوي، يوضح الجدول التالي قوة الحموض والأسas المترافق (4-11).

الجدول (4-11) قوة الحموض والأسas المترافق.

الحمض		الأساس المترافق
HClO ₄		ClO ₄ ⁻
HI		I ⁻
HBr		Br ⁻
HCl	Assumed to be 100 percent ionized in aqueous solution.	Cl ⁻
H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻
HNO ₃		NO ₃ ⁻
H ₃ O ⁺		H ₂ O
HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻
HCOOH	Weak acids.	HCOO ⁻
HNO ₂	At equilibrium, there is a mixture of nonionized acid	NO ₂ ⁻
HF	molecules, as well as the H ⁺ ions and the conjugate base.	F ⁻
CH ₃ COOH		CH ₃ COO ⁻
NH ₄ ⁺		NH ₃
HCN		CN ⁻
H ₂ O		OH ⁻
NH ₃		NH ₂ ⁺

إن أيون الهيدرونيوم له حموضة عالية جداً ذلك يلاحظ من الجدول أن الحموض الأكثر قوة من أيون الهيدرونيوم تتفاعل مع الماء بشكل تام وتعطى أيون الهيدرونيوم والأساس المترافق مثل HBr أما الحموض الأضعف من أيون الهيدرونيوم يتفاعل مع الماء بنسبة منخفضة جزئياً وتعطى أيون الهيدرونيوم والأساس المترافق مثل حمض HF.



أما بالنسبة للأسـس يُعدـ أيـونـ الهـيدـروـكـسـيدـ أـسـاسـاًـ قـوـيـاًـ جـداًـ لـذـلـكـ الأـسـسـ الـأـقـوـيـ مـنـهـ تـنـفـاعـ مـعـ المـاءـ بـشـكـلـ تـامـ لـتـعـطـيـ أيـونـ الهـيدـروـكـسـيدـ وـالـحـمـضـ الـمـرـاقـقـ مـثـلـ أيـونـ الأمـيدـ (NH₂⁻) لـهـذـاـ السـبـبـ لـاـ يـوجـدـ أيـونـ الأمـيدـ فـيـ الـمـحـالـلـ الـمـائـيـةـ.



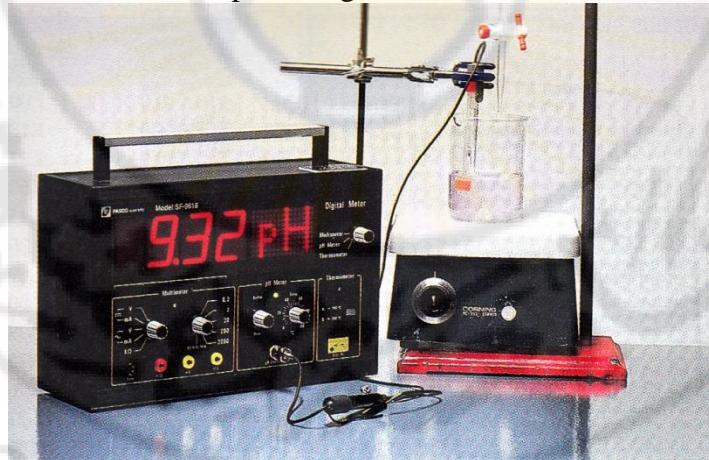
تـأـئـينـ الـحـمـوـضـ وـالـأـسـسـ الـقـوـيـةـ فـيـ الـمـحـالـلـ بـشـكـلـ تـامـ بـيـنـماـ الـصـعـيـفـةـ مـنـهـ تـنـأـيـهـاـ بـالـيـترـاـكـيـزـ الـابـدـائـيـةـ.ـ أـيـضاًـ تـنـمـيـزـ الـمـحـالـلـ الـمـمـدـدـةـ لـلـحـمـوـضـ الـصـعـيـفـةـ بـدـرـجـةـ تـأـئـينـ عـالـيـةـ فـعـنـدـمـاـ يـنـخـفـضـ التـرـكـيـزـ فـيـ الـمـحـالـلـ الـمـمـدـدـةـ،ـ سـوـفـ يـنـزـاحـ التـواـزنـ عـنـ عـدـدـ الـجـزـيـئـاتـ الـأـكـبـرـ (ـالـتـرـكـيـزـ الـأـعـلـىـ)ـ حـسـبـ قـاـعـدـةـ لـوـشـاتـوـلـيـةـ أـيـ بـنـزـاحـ التـفـاعـلـ مـنـ الـطـرـفـ الـذـيـ يـحـتـويـ عـلـىـ الـجـزـيـئـاتـ غـيرـ الـمـتـأـيـنةـ (ـجـزـيـءـ وـاحـدـ)ـ إـلـىـ الـطـرـفـ الـذـيـ يـحـوـيـ الـأـيـوـنـاتـ (H⁺)ـ وـالـأـسـاسـ الـمـرـاقـقـ (ـجـزـيـئـينـ)ـ وـبـالـتـالـيـ يـزـدـادـ تـأـئـينـ الـحـمـضـ.



pH = 2-3-11

إنـ تـرـكـيـزـ أـيـوـنـاتـ الـهـيدـروـجـينـ H⁺ـ وـالـهـيدـروـكـسـيدـ OH⁻ـ فـيـ الـمـحـالـلـ الـمـائـيـةـ منـخـفـضـةـ للـغاـيـةـ لـذـلـكـ يـصـعـبـ استـخـدـامـهـاـ فـيـ الـعـلـمـ مـنـ هـنـاـ اـفـتـرـحـ الـعـالـمـ Soren Sorensen عامـ 1959ـ اـسـتـخـدـامـ pHـ الشـكـلـ (3-11)ـ

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$



الشكل (3-11) مقياس pH

حيث يعبر عن تركيز أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ مول/لتر. يستخدم pH للتعبير عن قوة الحموض والأسس كالتالي:

$\text{pH} = 0 - 2$ حمض قوي

$\text{pH} = 3 - 6$ حمض ضعيف

$\text{pH} = 7$ حمض معتدل او سط معتمد

$\text{pH} = 8 - 11$ أساس ضعيف

$\text{pH} = 12 - 14$ أساس قوي

يوضح الجدول التالي (5-11) قيم pH لبعض المواد السائلة الشائعة.

الجدول (5-11) قيم pH لبعض المواد السائلة الشائعة

المادة	قيمة pH
Gastric juice in the stomach	1.0–2.0
Lemon juice	2.4
Vinegar	3.0
Grapefruit juice	3.2
Orange juice	3.5
Urine	4.8–7.5
Water exposed to air	5.5
Saliva	6.4–6.9
Milk	6.5
Pure water	7.0
Blood	7.35–7.45
Tears	7.4
Milk of magnesia	10.6
Household ammonia	11.5

مثال: إذا كان تركيز أيون الهيدروكسيد OH^- في مسحوق التنظيف المنزلي الحاوي الأمونيا مساوياً 0.0025M . احسب تركيز أيون الهيدروجين وقيمة pH .

الحل:

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.10^{-14}}{0.0025} = 4.0 \times 10^{-12}\text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log[4.0 \cdot 10^{-12}] = 11.60$$

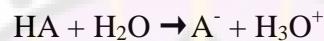
الفصل الثاني عشر

حساب درجة حموضة pH محاليل الحموض والأسنس

12-1- محاليل الحموض القوية أحادية الوظيفة:

تتأين الحموض القوية مثل حمض كلور الماء كما ذكرنا سابقاً بشكل تام لذلك تكتب

معادلة التأين كالتالي:

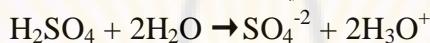


$$C_{HA} = C_{H_3O^+}$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log C_{HA}$$

12-2- محاليل حمض قوي ثانوي الوظيفة:

يتتألف حمض الكبريت ثانوي الوظيفة كالتالي:



$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log 2C_{H_2SO_4}$$

12-3- محاليل الأسنس القوية أحادية الوظيفة:

تتأين الأسنس القوية بشكل تام في محاليلها لتعطي أيونات الهيدروكسيد وتضم

البروتونات:



$$C_{OH^-} = C_{B^-}$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log C_{B^-}$$

لكن: $pH + pOH = 14$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log C_{B^-}$$

كما يمكن حساب قيمة درجة الحموضة بالاعتماد على الجداء الأيوني:

$$C_{H_3O^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \frac{K_w}{C_{B^-}}$$

نأخذ لوغارتم الطرفين:

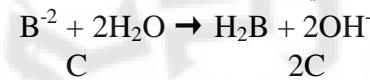
$$-\log C_{H_3O^+} = -\log \frac{K_w}{C_{OH^-}} = -\log \frac{K_w}{C_{B^-}}$$

$$pH = PK_w + \log C_{B^-}$$

وحيث إن $PK_w = 14 + \log C_{B^-}$ تصبح العلاقة:

12-4- محليل الأسس القوية ثنائية الوظيفة:

إذا كان الأساس يحتوي على وظيفتين قويتين مثل هيدروكسيد النحاس فإنه يتكون بشكل تام مثل ماءات النحاس على النحو الآتي:



$$C_{OH^-} = 2C_{B^{2-}}$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log 2C_{B^{2-}}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log 2C_{B^{2-}}$$

12-5- محليل الحموض الضعيفة:

تتأين الحموض الضعيفة في محليلها بشكل جزئي مثل حمض الخل وحمض النمل وسيان الهيدروجين.



$$K_a = \frac{C_{A^-} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{HA} - C_{H_3O^+}}$$

حيث $C_{A^-} - C_{H_3O^+}$ تركيز الحمض الضعيف غير المتأين.

$$K_a = \frac{C_{H_3O^+}^2}{C_{HA} - C_{H_3O^+}}$$

لحساب pH نحسب أولاً قيمة $\frac{C}{K_a}$ فإذا كانت أكبر أو تساوي 400 ($\frac{C}{K_a} \geq 400$)

أي درجة تأين الحمض أقل أو تساوي 5%. عندها يمكن إهمال تركيز أيونات الهيدروجين في المقام.

$$K_a = \frac{C_{H_3O^+}^2}{C_a} \Rightarrow C_{H_3O^+} = \sqrt{K_a C_a}$$

$$pH = \frac{1}{2}(P_{k_a} + P_{c_a}) \quad \text{أو} \quad pH = \frac{1}{2}(P_{k_a} - \log c)$$

12-6- محليل الأسس الضعيفة:

تتأين الأسس الضعيفة مثل الحموض الضعيفة في محليل المائية تأيناً جزئياً على النحو التالي:



حيث إن: $C_{HB} = CoH^-$

$$K_b = \frac{C_{HA} \cdot C_{OH^-}}{C_A - C_{OH^-}} = \frac{C_{OH^-}^2}{C_{HA} - C_{OH^-}}$$

إذا كانت قيمة $\frac{C}{K_a} \geq 400$ أي درجة تأين الأساس أقل أو تساوي 5%. يمكن إهمال تركيز

أيونات الهيدروكسيد في المقام

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_b C_b}$$

تحسب قيمة pH بدلالة الجداء الأيوني:

$$K_w = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-}$$

$$C_{H_3O^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C_b}}$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log \left(\frac{K_w}{\sqrt{K_b C_b}} \right)$$

$$pH = pK_w - \frac{1}{2}(pK_b + pC_b)$$

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_b C_b} \Rightarrow -\log C_{OH^-} = -\log(\sqrt{K_b C_b})$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b + pC_b) \quad \text{أو}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + pC_b)$$

مثال (1): احسب pH محلول هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه 0.1M علماً أن ثابت التأين يساوي 1.79×10^{-5} .

الحل: نحسب أولاً القيمة $\frac{C}{K_b}$

$$\frac{C}{K_b} = \frac{0.1}{1.79 \times 10^{-5}} = 5586.6$$

نلاحظ إن قيمة $\frac{C}{K_b} \geq 400$ لذلك يمكن حساب تركيز أيونات الهيدروكسيد من العلاقة:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_b C_b}$$

$$POH = -\log [OH^-] = -\log (\sqrt{K_b C_b}) = \frac{1}{2} (PK_b + PC_b)$$

$$pH + POH = 14$$

$$pH = 14 - POH$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (PK_b + PC_b) = 11.12$$

هيدروكسيد الأمونيوم قلوي ضعيف لأن ($pH=8-11$) .

مثال (2): لديك محلول حمض النمل تركيز 0.10m مولي و $pH=2.39$ احسب قيمة ثابت تأينه K_a .

الحل: إن قيمة درجة الحموضة:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$2.39 = -\log [H_3O^+] \rightarrow [H_3O^+] = 4.11 \times 10^{-3} M$$

نكتب معادلة تأين حمض النمل على النحو التالي:



بحسب قيمة ثابت التأين من المعادلة:

$$K_a = \frac{[H^+] [HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

: أو :



$$K_a = \frac{[H_3O^+] [HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

إن تركيز الحمض عند التوازن مساوٍ لـ:

$$[\text{HCOOH}] = 0.10 - 4.1 \times 10^{-3} M$$

حيث إن: $[H_3O^+] = [HCOO^-] = 4.1 \times 10^{-3} M$

$$K_a = \frac{(4.1 \times 10^{-3})(4.1 \times 10^{-3})}{(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})} = 1.8 \times 10^{-4}$$

أو يحسب من المعادلة كالتالي:

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$		
التركيز الابتدائي	0.10	0	0
	$-4.1 \cdot 10^{-3}$	$+4.1 \cdot 10^{-3}$	$+4.1 \cdot 10^{-3}$
التوزن	$(0.10 - 4.1 \cdot 10^{-3})$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$

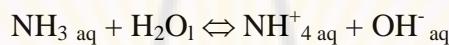
نوضع من جديد في K_a فنحصل على ذات القيمة.

مثال (3):

احسب pH محلول الأمونيا تركيزه 0.40 m ودرجة تأينه $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

الحل:

نكتب معادلة تأين الأمونيا في وسط مائي:



	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
التركيز الابتدائي	0.40	x	x
	-x	x	x
عند التوازن	$0.40 - x$	x	x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40 - x}$$

حيث تركيز الأمونيا عند التوازن: $[\text{NH}_3] = 0.40 - x$

أما تركيز الأيونات الناتجة $[\text{OH}^-] [\text{NH}_4^+] = x$

بالعودة لحساب قيمة x:

$$1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40 - x}$$

إن قيمة x صغيرة جداً أمام قيمة 0.40 لذلك تهمل.

$$1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40}$$

$$x = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

ونحسب درجة التأين:

$$a = \frac{\frac{\text{المقدار المتأين من الأساس عند التوازن}}{\text{التركيز الابتدائي للأساس}} \times 100}{\frac{2.7 \times 10^{-3}}{0.40}} \times 100 = 0.681\%$$

إن درجة التأين أقل من 5% لذلك يمكن اعتبار قيمة تركيز أيونات الهيدروكسيد:

$$[\text{oH}] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{POH} = -\log [\text{oH}^-] = 2.57$$

ونحسب درجة الحموضة:

$$\text{pH} = 14 - \text{POH} = 14 - 2.57 = 11.43$$

أو يمكن حساب pH على النحو التالي للأساس الضعيف:

$$K_b = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_A - C_{\text{OH}^-}}$$

وحيث إن درجة التأين أقل من 5% يمكن إهمال أيونات الهيدروكسيد في المقام أو نحسب:

$$\frac{C}{K_b} = \frac{0.40}{1.8 \times 10^{-5}} = 22222 > 400$$

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_b C_b}$$

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_w}{C_{\text{OH}}} = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C_b}}$$

$$\text{pH} = \text{Pk}_w - \frac{1}{2}(\text{Pk}_b + \text{Pc}_b) = 11.43$$

الفصل الثالث عشر

الأملاح

قديماً فعرفت الأملاح على أنها مواد كيميائية تنتج من تفاعل الحمض مع الأسas. أما حديثاً فعرفت على أنها مواد كيميائية صلبة ذات طبيعة أيونية تتتألف من كاتيون يتصف بخواص حمضية وأنيون يتصف بخواص أساسية، لذلك تصنف الأملاح إلى أربعة أنواع: أملاح ناتجة عن حمض وأساس قوي، أملاح ناتجة من حمض ضعيف وأساس قوي وأملاح ناتجة من حمض قوي وأساس ضعيف وأملاح ناتجة من حمض وأساس ضعيف.

عند دراسة تعين قيمة درجة الحموضة لمحاليل الأملاح بجميع أنواعها لابد من كتابة معادلة حممهة هذا الملح في الماء. تعين درجة حموضة الأملاح pH على النحو التالي:

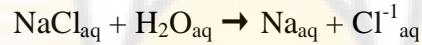
1-13- ملح ناتج من حمض قوي وأساس قوي:

تشمل هذه الأملاح المعادن القلوية والقلوية البيرابيرية ماعدا البيرليوم (Be^{+2})، حيث

تشكل من تفاعل حمض قوي مع أساس قوي.



يتحلله الملح في الماء بشكل كامل إلى أيونات الصوديوم والكلور.



إلا أن أيونات الصوديوم والكلور الناتجة لاتتفاعل مجدداً مع الماء، حيث إن أيونات الصوديوم قادمة من أساس قوي (NaOH) وأيونات الكلور قادمة من حمض قوي (HCl) لذلك لاتتفاعل هذه الأيونات مع الماء، ويبقى ملح NaCl في محلول مما يكسبه الوسط المعادل (pH=7).

2-13- ملح ناتج من حمض ضعيف وأساس قوي:

معظم الأملاح تُعد كهربائيات قوية لذلك تنفصل في الماء بشكل كامل إلى أيوناتها المشكلة لها.

إن خلات الصوديوم ملح ناتج من حمض ضعيف (حمض الخل) وأساس قوي (هيدروكسيد الصوديوم).



أيون الصوديوم قادم من أساس قوي لذلك كما ذكرنا سابقاً لاتتفاعل مع الماء (حلمها) في حين يُعدّ أيون الخلات أساساً مرافقاً لحمض ضعيف لذلك يمكنه أن يتفاعل مع أيونات الهيدروجين (ضم بروتون حسب برونيستيد لوري) لذلك يكتب تفاعل الحلمها كالتالي:



أيونات الهيدروكسيد الناتجة تكسب الوسط صفة أساسية لذلك درجة حموضة محلول

خلات الصوديوم $\text{pH} > 7$

يكتب ثابت تأين الأساس للمعادلة الثانية (2) على النحو الآتي:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{CooH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{Coo}^-]} = \frac{C_{\text{HA}} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{Ac}^-} C_{\text{OH}^-}}$$

حيث C_{HA} تركيز حمض الخل.

تركيز أيون الخلات.

إذا كان درجة تأين الحمض أقل من 5% فيمكن أن نهمل أيونات الهيدروكسيد في

المقام.

$$K_b = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{AC}^-}}$$

حيث $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{HA}}$

وبما أن $C_{\text{AC}^-} = C_s$

حيث C_s تركيز الملح

$$K_b = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_s} \Rightarrow C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_b C_s}$$

لدينا سابقاً: $K_w = K_b \cdot K_a$

$$C_s C_{\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}} C_s$$

$$POH = \frac{1}{2} PK_w + \frac{1}{2} (PC_s - PK_a)$$

ولحساب درجة الحموضة pH .

$$\text{pH} = 14 - POH$$

وبتعويض قيمة $Pk_w=14$ تصبح قيمة pH و pOH على النحو التالي:

$$pOH = 7 + \frac{1}{2}(PC_s - PK_a)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(PK_a - PC_s)$$

تحسب نسبة الحلمهة من العلاقة:

$$\% \text{hydrolysis} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{hydrolyzed}}}{[CH_3COO^-]_{\text{initial}}} \times 100$$

$$[CH_3COO^-]_{\text{hydrolyzed}} = [OH^-]_{\text{equilibrium}}$$

تصبح نسبة الحلمهة مساوية إلى:

$$\% \text{hydrolysis} = \frac{[OH^-]_{\text{equilibrium}}}{[CH_3COO^-]_{\text{initial}}}$$

مثال (1): احسب pH محلول خلات الصوديوم تركيزه 0.15 مولي. ثم احسب نسبة الحلمهة

$$K_b = 5.6 \times 10^{-10}$$

الحل:

خلات الصوديوم ملح لحمض ضعيف وأساس قوي لذلك تكتب معادلة الحلمهة لأيون

الخلات فقط:



الابتدائي	0.15	0	0
	x	x	x
عند التوازن	0.15 - x	x	x

يحسب ثابت التأين للأساس من علاقة التوازن كالتالي:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0.15 - x}$$

تهمل X أمام 0.15 في المقام.

$$K_b = \frac{X^2}{0.15} \Rightarrow X = \sqrt{0.15 \times 5.6 \times 10^{-10}} = 9.2 \times 10^{-6} M$$

$$[OH^-] = X = 9.2 \times 10^{-6} M$$

$$pOH = -\log(9.2 \times 10^{-6}) = 5.04$$

$$pH = 14 - 5.04 = 8.96$$

الوسط قلوي حيث $pH > 7$

$$\% \text{ hydrolysis} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{hydrolyzed}}}{[CH_3COO^-]_{\text{initial}}} \times 100$$

نحسب نسبة الحلمة من القانون:

$$\% \text{ hydrolysis} = \frac{9.2 \times 10^{-6}}{0.15} \times 100 = 0.0061\%$$

يمكن معرفة قيمة pH من العلاقة:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(P_{k_a} - P_{C_s})$$

$$C_s = C_{CH_3COO^-} = 0.1 M \quad \text{حيث:}$$

$$P_{C_s} = -\log C_s$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(4.74 + \log 0.1) = 8.96$$

13-3- ملح ناتج من حمض قوي وأساس ضعيف:

كلور الأمونيوم ملح ناتج من حمض قوي (حمض كلور الماء) وأساس ضعيف (هيدروكسيد الأمونيوم).



أيون الكلور القادر من حمض قوي في حين أيون الأمونيوم حمض مرافق لأساس ضعيف لذلك يمكنه الحلمة في الماء.



أو تكتب المعادلة:



إن تشكل أيونات الهيدرونيوم تكسب الوسط خاصة حمضية $pH < 7$ يكتب ثابت التأين

للتفاعل الثالث على النحو التالي:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

أو يمكن التعبير عن ثابت التأين:

$$K_a = \frac{C_{NH_3} C_{H^+}}{C_{NH_4^+}} = \frac{C_{NH_3} C_{H^+}}{C_s - C_{H_3O^+}}$$

إذا كانت الكمية المتائية أقل من 5% يمكن إهمال تركيز أيونات الهيدرونيوم في

المقام.

$$K_a = \frac{C_{H^+}^2}{C_s}$$

$$\begin{aligned} C_{NH_3} &= C_{H^+} \\ C_{NH_4^+} &= C_s \end{aligned}$$

$$C_{H^+} = \sqrt{K_a C_s}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_s)$$

مثال: احسب pH محلول كلور الأمونيوم تركيز 0.10 مولي ونسبة الحلمة علماً أن ثابت تأين الحمض $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$

تكتب معادلة حلمة ملح كلور الأمونيوم في الماء:



NH_4^+ aq	\leftrightarrow	NH_3 aq	$+ H^+$ aq
0.10M	0	0	
عند التوازن	X	X	

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\frac{X^2}{0.10 - X} = 5.6 \times 10^{-10}$$

نهمل X أمام قيمة 0.10 فنحصل على قيمة X :

$$\begin{aligned} X &= 7.5 \times 10^{-6} \text{ M} \\ pH &= -\log[H^+] = -\log[H_3O^+] \\ &= \log[7.5 \cdot 10^{-6}] = 5.42 \end{aligned}$$

الوسط حمض لأن $pH < 7$

نحسب نسبة الحلمة من القانون:

$$\% \text{hydrolysis} = \frac{[NH_3] \times 100}{[NH_4^+]} = \frac{7.5 \cdot 10^{-6}}{0.10} \times 100 = 0.0075\%$$

أو يمكن حساب درجة الحموضة pH من العلاقة:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(PK_a + PC_s) = 5.12$$

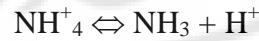
حيث إن:

$$\begin{aligned} PK_a &= -\log k_a = -\log(5.5 \cdot 10^{-10}) \\ PC_s &= -\log C_s = -\log(0.10) \end{aligned}$$

4-4- ملح ناتج من أساس وحمض ضعيف:

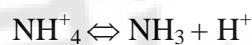
إن الأيون الناتج عن الحمض الضعيف والكاتيون الناتج عن الأساس الضعيف هنا يمكنها الحلمة في الماء لذلك فإن محلول الناتج يمكن أن يكون حامضاً أو قلواياً أو معتدلاً وهذا تبعاً لقوية كل من الأساس والحمض لذلك علينا هنا أن نناقش الحالات التالية:

1- إذا كان $k_b > k_a$: إذا كان k_b للأساس المرافق أكبر من k_a للحمض المرافق فإن محلول سيكون قلواياً. لأن الأيون القادر من الحمض الضعيف سوف يتحلله بشكل أكبر من الكاتيون القادر من الأساس الضعيف وبالتالي عند التوازن ستكون كمية أيونات OH^- أكبر من أيونات H^+ . وهذا ما يحدث في حالة ملح سيانيد الأمونيوم، حيث أيونات الأمونيوم NH_4^+ الحمض المرافق للأساس الضعيف النشار NH_3 ، وأيون السيانيد CN^- هو الأساس المرافق للحمض الضعيف HCN لذلك تكتب معادلة الحلمة على النحو التالي:



نجد أن: $K_b = 2.0 \cdot 10^{-5} > K_a = 5.6 \cdot 10^{-10}$

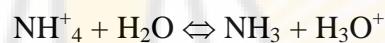
- إذا كان $K_b < K_a$: ملح نتریت الأمونیم (NH_4NO_2) يتخلمه الكاتیون (NH_4^+) بشكل أكبر من الأنیون (NO_2^-) لذلك نجد الوسط حامضیاً، لذلك تكتب معادلة الخلمة على النحو:



$$K_b = 2.2 \times 10^{-11} < K_a = 4.5 \times 10^{-4}$$

- إذا كان $K_a \approx K_b$

كما في ملح خلات الأمونیوم حيث يكون الوسط قریباً من الاعتدال (من المعتدل).



تحسب درجة الحموضة pH من العلاقة:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(PK_a - PC_s) = 7 + \frac{1}{2}(PK_a + \log C_s)$$



الفصل الرابع عشر

المحاليل الموقية Buffer solutions

المحاليل الموقية هي محلول حمض ضعيف مع ملحة أو أساس ضعيف مع ملحة. تتميز هذه المحاليل بقدرتها على مقاومة تغيرات pH عند إضافة كميات صغيرة من الحمض أو الأساس القوي. المحاليل الموقية لها أهمية في النظام البيولوجي والكيميائي فعلى سبيل المثال pH الدم تقريباً 7.4، في حين pH العصارة المعدية في المعدة تقريباً 1.5، هذه القيم تبقى ثابتة في جسم الإنسان وذلك من خلال احتواء الدم على منظمات تدعى بالمحاليل الموقية.

المحلول الموقي يجب أن يحوي حمضاً ليتفاعل مع أيون OH^- المضاف، كما يجب أن يحتوي على أساس ليتفاعل مع الأيونات H^+ المضاف، كما يتشرط أن لا يدخل الجزء الحمضي أو الأساسي من محلول الموقى في تفاعلات التعديل. هذا يتحقق من خلال الأزواج المترافقه حمض - أساس (الحمض الضعيف وأساسه المرافق أو الأساس الضعيف وحمضه المرافق)، لذلك هناك نوعان للمحاليل الموقية:

- 1- حمض ضعيف مع أحد أملاحه وهذا محلول يحافظ على قيمة pH محلول في المجال الحمضي مثل حمض الخل مع خلات الصوديوم، حمض الكربون مع بيكربونات الصوديوم.
- 2- أساس ضعيف مع أحد أملاحه وهي تحافظ على قيمة pH محلول في المجال الأساسي مثل محلول هيدروكسيد الأمونيوم مع كلوريد الأمونيوم.

1-4 سعة محلول الموقى:

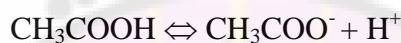
سعه محلول الموقى تمثل عدد مولات الأساس أو الحمض القوي اللازم لحصول زيادة واحدة من pH أو نقصانها في لیتر واحد من محلول الموقى. ومن أجل الحصول على سعة كبيرة يجب أن يتحقق مايلي:

- 1- أن يكون محلول الموقى محضراً من مكونات تراكيزها كبيرة.
- 2- أن يكون تركيز الحمض أو الأساس الضعيف مساوياً لتركيز ملحه.

14-2- آلة عمل المحاليل الموقية:

14-2-1- محلول موفي مؤلف من الحمض الضعيف مع ملحه:

ليكن لدينا محلول الموفي خلات الصوديوم مع حمض الخل:



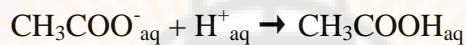
الوسط يحوي على أيونات H^+ , Na^+ , CH_3COO^- .

- عمل محلول الموفي عند إضافة الحمض.

إذا أضفنا حمضاً قوياً مثل HCl فإن الحمض يتأين بشكل تام:



يتفاعل أيونات H^+ مع الأساس المرافق للمحلول الموفي على النحو الآتي:

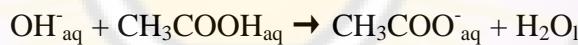


- عمل محلول الموفي عند إضافة الأساس:

إذا أضفنا أساساً قوياً مثل KOH فإن الأساس يتأين بشكل تام.



يتفاعل أيونات OH^- مع الحمض الموجود في محلول الموفي:



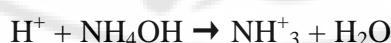
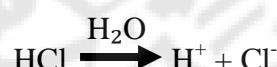
إن الماء وخلات البوتاسيوم لا يغيران من قيمة pH للمحلول الموفي.

14-2-2- محلول موفي مؤلف من أساس ضعيف مع ملحه:

ليكن لدينا محلول موفي من هيدروكسيد الأمونيوم مع كلوريد الأمونيوم.

- عند إضافة حمض قوي مثل HCl.

يتفاعل أيونات H^+ مع الأساس المرافق للمحلول الموفي



إن الماء وكلوريد الأمونيوم لا يغيران من قيمة pH للمحلول الموفي.

B- عند إضافة أساس قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم.

يتفاعل أيون الهيدروكسيد الناتج عن تأين الأساس مع الحمض المرافق للمحلول الموقيء.

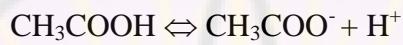


إن هيدروكسيد الأمونيوم المتشكل ضعيف التأين لذلك لا يغير من قيمة pH للمحلول الموقيء.

14-3- حساب pH المحاليل الموقية:

14-3-1- محلول موقيء مؤلف من حمض ضعيف مع ملحه.

مثال: حمض الخل مع ملحه خلات الصوديوم.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

حيث إن: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a$

تأين خلات الصوديوم بشكل تام إلى:



إن تركيز الملح $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s$

نعرض في علاقة ثابت التأين k_a فنجد أن:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] C_s}{C_a}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

نأخذ لوغاريتم الطرفين:

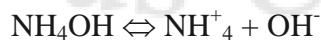
$$\text{pH} = Pk_a + \log \frac{C_s}{C_a} = Pk_a + \log \frac{[\text{الأساس المرافق}]}{[\text{الحمض}]}$$

تعرف هذه العلاقة بعلاقة هندرسون هايزلباخ وتستخدم لحساب قيمة pH لمحلول موقيء حمضي.

14-3-2- محلول موقيء مؤلف من الأساس الضعيف مع ملحه.

مثال: محلول يتكون من هيدروكسيد الأمونيوم مع كلوريد الأمونيوم.

يكتب تأين الأساس الضعيف:



$$K_b = \frac{[NH_4][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

إذا كان تركيز الأساس مساوياً إلى C_b وتركيز الملح C_s .
 $[^+NH_4] = C_s$ ، $[NH_4OH] = C_b$

نعرض في علاقة ثابت التأين:

$$K_b = \frac{C_s[OH^-]}{C_b}$$

يمكن حساب ثابت التأين من خلال K_w حيث إن:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$K_b = \frac{C_s K_w}{C_b [H^+]}$$

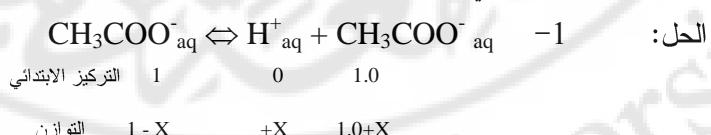
$$[H^+] = \frac{K_w C_s}{K_b C_b}$$

نأخذ لوغارتم الطرفين:

$$pH = 14 - Pk_b - \log \frac{C_s}{C_b} = 14 - Pk_b - \log \frac{[الحمض المترافق]}{[الأساس]}$$

نحسب من العلاقة السابقة قيمة pH محلول موقيأساسي.

مثال (1): احسب pH محلول موقي مؤلف من حمض الخل تركيزه 1 مولي و خلات الصوديوم تركيزه 1 مولي. ما هي قيمة pH المحلول الموقيء بعد إضافة محلول حمض كلور الماء تركيزه 0.1 مولي. علماً أن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.



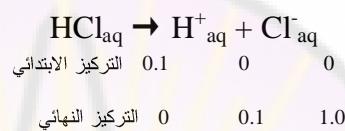
$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(1.0+x)}{(1.0-x)}$$

نهمل X أمام 1.0 فتصبح العلاقة:

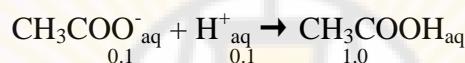
$$1.810^{-5} = \frac{x(1.0)}{1} \Rightarrow X = [H^+] = 1.810^{-5} M$$

$$pH = -\log [H^+] = 4.74$$

- عند إضافة حمض كلور الماء فإنه يتآين بشكل تام كالتالي:



حيث يتفاعل أيونات الهيدروجين الناتجة من حمض كلور الماء بشكل كامل مع الأساس المرافق CH_3COO^- للمحلول الموقعي.



لذلك فإن عدد مولات حمض الخل والخلات الموجودة في المحلول هي:

$$CH_3COOH = 1 + 0.1 = 1.1 \text{ mol}$$

$$CH_3COO^- = 1.0 - 0.1 = 0.90 \text{ mol}$$

وبما أن حجم المحلول (1) لิتر.

تحسب تركيز أيونات الهيدروجين من العلاقة:

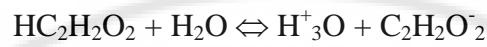
$$[H^+] = \frac{k_a [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{1.810^{-5} \times 1.1}{0.90} = 2.210^{-5} M$$

$$pH = -\log[H^+] = 4.66$$

نلاحظ أن تغيراً طفيفاً طرأ على قيمة pH للمحلول الموقعي وهذا دليل عدم تأثر المحلول الموقعي بإضافة الحمض أو الأساس القوي.

مثال (2): احسب تركيز أيونات الهيدرلينيوم وقيمة pH من أجل محلول موقعي محضر من 0.10 مول من CH_3COOH و 0.10 مول من CH_3COONa وممدد إلى لتر من المحلول علماً أن: $K_a = 1.7610^{-5}$.

الحل:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}][\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_2\text{O}_2]}$$

حيث إن:

$$[\text{HC}_2\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2^-] = 0.1 \text{ M}$$

ولذلك تحسب K_a كالتالي:

$$K_a 1.76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]}{1} \Rightarrow [\text{H}_3^+\text{O}] = 1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3^+\text{O}] = 4.75$$

الفصل الخامس عشر

المعاييرات

المعاييرات: هي عملية إضافة مادة A ذات تركيز معروف إلى حجم محدد من مادة أخرى B مجهولة التركيز وذلك بهدف تعيين تركيزها. نستمر بإضافة المادة A إلى المادة B حتى يصبح عدد المكافئات الغرامية للمادتين متساوياً.

1-15-1- نقطة التكافؤ: Equivalence Point

هي النقطة التي يتساوى عندها عدد المكافئات الغرامية للمادة المدروسة المجهولة مع عدد المكافئات الغرامية للمادة المعلومة نظرياً. وبما أننا لا نستطيع تحديد نقطة التكافؤ علمياً بالضبط إلا عند استخدام المعاييرات الآلية، لذلك تعين نقطة نهاية المعايرة (End point) وتكون قريبة جداً من نقطة التكافؤ النظرية. يدعى الفرق بين الحجم اللازم لتعيين نقطة التكافؤ والحجم اللازم لتعيين نقطة نهاية المعايرة بخطأ المعايرة ويتوقف على:

1- دقة إجراء المعايرة.

2- الدقة في اختيار المشعر المناسب.

3- التفاعلات معظمها غير عكوسه لذلك لا تجري حتى النهاية.

تعين نقطة نهاية المعايرة End Point باستخدام أحد الطرائق التالية:

1- تغير لون المشعر المستخدم.

2- تغير لون إحدى المواد المستخدمة في المعايرة.

3- استخدام الطرائق الآلية الفизيائية - الكيميائية مثل الناقلة الكهربائية والكمون الكهربائي وقياس pH.

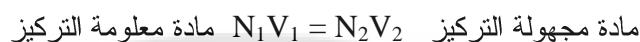
15-2- المعايرات المستخدمة في التحليل الحجمي:

المعاييرات المستخدمة في التحليل الحجمي بأنواعها (معاييرات حمض - أساس، معايرات البيرسيب، معايرات التعقید، معايرات الأكسدة والإرجاع)، تعتمد على ثلات طرائق وهي:

15-2-1- طريقة المعايرة المباشرة Direct Titration

يعاير محلول المادة المدروسة مجهولة التركيز (1) بمحلول المادة المعلومة التركيز

(2) ويستدل على نقطة نهاية المعايرة باستخدام أحد طرائق تعيين نقطة نهاية المعايرة المذكورة سابقاً، بحيث يكون عدد مكافئات المادة الأولى مساوياً لعدد مكافئات المادة الثانية.



15-2-2- طريقة المعايرة العكسية (الرجعية) Back Titration

يُضاف فائض من كمية المادة المعلومة التركيز (1) إلى المادة المدروسة المجهولة التركيز (2) ثم يُعاير الفائض بمادة أخرى معلومة التركيز أيضاً (3). يجب أن يكون معد مكافئات المادة الأولى مساوياً لمجموع عدد مكافئات المادة الثانية والثالثة.



تستخدم هذه الطريقة في الحالات التالية:

A - إذا كانت المادة المدروسة قليلة الانحلال في الماء مثل الحوار (كربونات الكالسيوم). تذاب المادة بكمية فائضة من الحمض أو الأساس ثم يُعاير الفائض بمادة أخرى كما في معايرات حمض - أساس.

B - عندما لا يمكن تعين نقطة نهاية المعايرة بدقة وذلك بسبب عدم وجود المشعر المناسب أو أن التغير اللوني للمشعر غير واضح. مثل تعين كلوريد الصوديوم في ملح الطعام في معايرات البيرسبيب.

C - إذا كان التفاعل بطيناً جداً بين المادة المدروسة والمادة المستخدمة في المعايرة مثل تعين الألمنيوم باستخدام معايرات التعقيد.

15-2-3- طريقة المعايرة غير المباشرة Indirect Titration

يستخدم عندما لا يمكن معايرة المادة مباشرة. حيث تتفاعل المادة المدروسة المجهولة التركيز (1) مع مادة معلومة التركيز (2) أو ينتج عنها مادة يتم معايراتها بمادة أخرى معلومة التركيز أيضاً (3) (هذه المادة لا يمكن استخدامها مباشرة في معايرة المادة المدروسة منذ البداية). بحيث تكون عدد مكافئات المادة (1) مساوياً لعدد مكافئات المادة الثانية والثالثة.



مثل ذلك المعايرات اليودية، فعند تعين هيبوكلوريد الصوديوم NaOCl في مساحيق التنظيف، يُضاف أيون اليود إلى محلول هيبوكلوريد الصوديوم فيتحرر اليود بكمية مكافئة لهيبوكلوريد الصوديوم الموجود في العينة ثم يُعاير اليود المتحرر بمحلول قياسي من تيوكربيريات الصوديوم بوجود مشعر مطبوخ النشاء.

15-3-الشروط الواجب توافرها في التفاعلات المستخدمة في المعايرات:

1- يحدث التفاعل بشكل تام دون حدوث أي تفاعل جانبي.

2- أن يتم التفاعل بشكل سريع بحيث يمكن الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة سريعاً.

3- وضوح نقطة نهاية المعايرة وذلك باستخدام تغير لون المشعر أو الطرائق الآلية،

نستخدم العلاقة التالية في المعايرات:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

حيث: $N_1 V_1$: نظرية وحجم المادة المعايرة (titrant added).

$N_2 V_2$: نظرية وحجم المادة المراد معايرتها (analyte titrated).

تدعى NV : عدد المكافئات (eqs) إذا كان الحجم المأخوذ بالليتر، أما إذا الحجم المأخوذ بـ مل فيعبر عنها بعدد الميلي مكافئات (meq) كما يمكن استبدال النظرية بالمولية M (عدد المولات في الليتر).

15-4-معاييرات (حمض-أساس) (التعديل)

Acid-Base Titration (Neutralization)

معاييرات الحمض - أساس تعتمد على تغيرات قيمة pH محلول بدلةة حجم محلول المستخدم في المعايرة (Titrant) حيث يتفاعل الحمض مع كمية مكافئة له من الأساس وتدعى هذه التفاعلات بتفاعلات التعديل (Neutralization). تغير أيونات الهيدروجينوم في محلول بأيونات الهيدروكسيد أو بالعكس.



تشمل معايرات التعديل الأنواع التالية من المعايرات:

1- معايرات حمض قوي - أساس قوي.

2- معايرات أساس قوي - أساس ضعيف.

3- معايرات أساس قوي - حمض ضعيف.

4- معايرات أملاح الحموض الضعيفة.

5- معايرات أملاح الأساس الضعيفة.

6- معايرات مزاج الحموض.

15-1-مفهوم التقيس:

هناك مواد كيميائية لايمكن استخدامها مباشرة في تعين تركيز المواد المدروسة المجهولة التركيز وذلك لأن تركيزها يتغير مع الزمن وذلك لعدة أسباب منها: أن المادة تتآثر

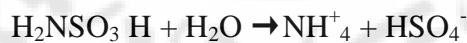
بالضوء مثل نترات الفضة أو المادة المصنوع منها عبوات التخزين مثل برمزنغات البوتاسيوم، الرطوبة مثل حمض السلفاميك وماءات الصوديوم، تمتص غاز ثاني أكسيد الكربون مثل هيدروكسيد الصوديوم، أو قد تكون غازاً منحلاً بالماء لذلك يتغير تركيزها مع الزمن عند فتح العبوة مثل حمض كلور الماء وهيدروكسيد الأمونيوم. لذلك وجب تعين تركيز هذه المواد بدقة قبل استخدامها في المعايرات باستخدام مواد قياسية معلومة التركيز (النقيس).

يمكن تعين تركيز المادة المدروسة المجهولة بمعاييرتها مباشرة بمادة قياسية أولية أو باستخدام مادة قياسية ثانوية (secondary staudrad) تم تقسيمها مسبقاً باستخدام مادة قياسية أولية. هناك مواد قياسية أولية حمضية تستخدم لتقسيم المحاليل الأساسية ومواد قياسية أولية أساسية تستخدم لتقسيم المحاليل الحمضية، يوضح الجدول التالي بعض هذه المواد مع صيغها.

الجدول (1-15) المواد القياسية الأولية الحمضية والأساسية

الصيغة	المادة القياسية الأساسية الأولية	الصيغة	المادة القياسية الحمضية الأولية
Na_2CO_3	كربونات الصوديوم عالية النقاوة	KHP	فتالات البوتاسيوم الحامضية
CaCO_3	كربونات الكالسيوم	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	حمض السلفاميك
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	البوراكس	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	بيودات هيدروجين البوتاسيوم
NaHCO_3	بيكربونات الصوديوم	$\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}$	حمض البنزوئيك

تُعد فتالات البوتاسيوم الحامضية KHP من أكثر المواد القياسية الأولية الحمضية استخداماً حيث تتوافر فيها كافة متطلبات المادة القياسية الأولية في حين يعتبر كربونات الصوديوم من أكثر المواد القياسية الأولية الأساسية استخداماً. يستخدم حمض السلفاميك كمادة قياسية أولية حمضية حيث يتحلله إلى أيون HSO_4^- الذي يقوم بدور الحمض.



أيضاً يستخدم البوراكس وتترا بورات البوتاسيوم في مجال واسع لكن يجب توخي الحذر عند استخدامهما بسبب إمكانية فقدانهما ماء التبلور. يمكن استخدام مادة THAM في المحاليل المائية والعضوية ولضبط pH التفاعلات الحيوية والحيوية كيميائية.

15-4-2- مشعرات الحمض - أساس Indicators

المشعرات هي مواد عضوية معقدة التركيب، ذات وزن جزيئي كبير تسلك سلوك الحموض أو الأسس الضعيفة لها ثابت تأين ضعيف. يتميز المشعر بلونين مختلفين حسب pH

الوسط، حيث يرمز للشكل الحمض (الشكل الجزيئي) بـ HIn في حين يرمز للشكل الأساسي (الشكل الأيوني) In^- .

أنواع المشعرات المستخدمة في معايرات حمض – أساس:

يستخدم ستة مشعرات في معايرات حمض – أساس تبعاً لنوع الاستعمال المطلوب وهي:

1- المشعرات المفردة: هي التي تستخدم بشكل إفرادي في المعايرات (الجدول 15-2)

الجدول (15-2) المشعرات الحمضية الأساسية

المشر	اللون في الوسط الأساسي	اللون في الوسط الحمضي	pH مجال
Thymol blue	Red	Yellow	1.2–2.8
Bromophenol blue	Yellow	Bluish purple	3.0–4.6
Methyl orange	Orange	Yellow	3.1–4.4
Methyl red	Red	Yellow	4.2–6.3
Chlorophenol blue	Yellow	Red	4.8–6.4
Bromothymol blue	Yellow	Blue	6.0–7.6
Cresol red	Yellow	Red	7.2–8.8
Phenolphthalein	Colorless	Reddish pink	8.3–10.0

2- المشعرات الممتزجة: يستخدم مزيج من مشعرين أو أكثر في المعايرات لتعيين نقطة النهاية المعايرة بدقة عندما تكون نقطة نهاية المعايرة صغيرة جداً (الجدول 15-3).

الجدول (15-3) المشعرات الممتزجة

المشر	pH	نغير اللون في الوسط الحمضي – القلوبي	ال التركيب
برنتالي الميتيل + أخضر البروموكربنول	4.8	برنتالي إلى الأزرق المخضر	0.01 غ من برنتالي الميتيل + 0.05 غ من أخضر البروموكربنول في 100 مل ماء مطر
أحمر الكلورفينول + أخضر البروموكربنول	6.1	أحمر باهت إلى أزرق بنفسجي	0.06 غ من أحمر الكلورفينول + 0.05 غ من أخضر البروموكربنول في 100 مل ماء مطر
الأحمر المعتمد + أزرق البروموتيمول	7.3	زهر وردي إلى الأخضر	0.05 غ من الأحمر المعتمد + 0.05 غ من أزرق البروموتيمول في 100 مل إيثانول
أحمر الفينول + أزرق البروموتيمول	7.5	أصفر إلى البنفسجي	0.05 غ من الأحمر الفينول + 0.05 غ من أزرق البروموتيمول في 100 مل إيثانول
أزرق التيمول + فينول فتالينين	9.0	أصفر إلى البنفسجي	0.025 غ من أزرق التيمول + 0.075 غ من الفينول في 100 مل إيثانول %50
فينول فتالينين + تيمول الفتالينين	9.9	عدم اللون إلى البنفسجي	0.05 غ من الفينول فتالينين + 0.05 غ من التيمول فتالينين في 100 مل إيثانول

3- مشعرات التألق أو البريق: هي المشعرات التي تتلقى في الضوء فوق البنفسجي وتغير لونها أو تفقد بريقها عند تغيير قيمة pH ، في حين لا يلاحظ تغيير لوني لها في الضوء العادي (الجدول 15-4).

الجدول (4-15) مشعرات التألق.

المشعر	pH مجال	تغير اللون في الوسط (الحمضي – القلوي)
أيوسين	4.5-2.5	عديم اللون إلى الأخضر
فلوروسين	6.0-4.0	عديم اللون إلى الأخضر
ثنائي كلور الفلوروسين	6.5-4.0	عديم اللون إلى الأخضر
الاكريدين	6.6-5.2	الأخضر إلى البنفسجي
بيتا النافتو	9.5-8.5	عديم اللون إلى الأزرق

4- مشعرات العكر: هي المشعرات التي تنتج عكراً عند نقطة نهاية المعايرة بدلاً عن التغيير اللوني مثل أملاح التوتياة والألمنيوم، لكن هذه المشعرات لاتعطي دقة في العمل لذلك قيد استخدامها في الوقت الحاضر.

5- مشعرات التألق الكيميائي: تصدر ضوءاً عند نقطة نهاية المعايرة إذا أجريت المعايرة في مكان مظلم مثل مشعر اللوفين واللوسيجنين.

6- المشعرات المحجوبة: يضاف صباح إلى المشعر وذلك لحجب مقدار كبير من الضوء الصادر. إن المادة الصباغية التي تقوم بفعل الحجب لاتغير لونها في مجال pH المفروض وبالتالي نحصل على تأثير لوني جمعي من كليهما (الجدول 4-15)، مثل ذلك: يحجب مشعر برنتالي المتيل بصباغ كزيلين سيانول فـ.ف حيث يتغير لون برنتالي المتيل المحجوب من أخضر إلى أحمر قرمزي ماراً باللون الرمادي، في حين كان تغير لونه قبل الحجب من الأصفر إلى الأحمر.

يفسر لون برنتالي المتيل المحجوب بأن صبغة كزيلين سيانول فـ.ف تعطي امتصاصاً قوياً في منطقتى البرتقالي والأصفر من الطيف فهو لا يصدر إلا الأحمر والأخضر والأزرق والبنفسجي لذلك محلوله أزرق اللون.

الجدول (5-15) المشعرات المحجوبة.

المشغر	pH مجال	تغير اللون في الوسط (الحمضي - القلوي)	اليتركيب
أحمر الميتيل أزرق الميتيلين	6.3-4.2	أحمر بنفسجي إلى الأخضر	0.1 غ من أحمر الميتيل + 0.05 غ من أزرق الميتيلين في 100 مل إيثانول
أحمر الكلوروفينول أزرق الائيلين	6.6-5	الأخضر إلى البنفسجي	+ 0.05 غ من أحمر كلوروفينول + 0.05 غ من أزرق الائيلين في 100 مل ماء قطر
الأحمر المعتمد أزرق الميتيلين	8.5-6.8	الأزرق البنفسجي إلى الأخضر	+ 0.05 غ من الأحمر المعتمد + 0.05 غ من أزرق الميتيلين في 100 مل إيثانول
فينول الفتاليين أخضر الميتيل	9.8-8	الأخضر إلى البنفسجي	+ 0.033 غ من الفينول فتاليين + 0.066 غ من أخضر الميتيل في 100 مل إيثانول

أ- أساس 15-4-3- آلة عمل المشعر حمض

توجد ثلاثة نظريات لتفسير آلية عمل المشعر حمض - أساس اعتماداً على قيمة pH وسط وهي: النظرية الأيونية والنظرية البنوية والنظرية البنوية الأيونية.

- النظرية الأيونية:

تغير المشعرات لونها تبعاً ليتركيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد الموجودة في محلول، حيث تتأين المشعرات الحمضية على النحو التالي:



عند إضافة حمض إلى وسط التفاعل تزداد تركيز أيونات الهيدروجين لذلك ينزاح التوازن حسب لوشاتولييه نحو اليسار فيكتسب محلول لون المشعر بالشكل الجزيئي الحمضي HIn . أما عند إضافة الأساس فإن أيونات الهيدروكسيد المضافة يتفاعل مع أيونات الهيدروجين فينقص تركيزها لذلك يتجه التفاعل حسب لوشاتولييه نحو اليمين فيكتسب محلول لون الشكل المتأين (الأساسي).

تتأين المشعرات الأساسية على النحو التالي:

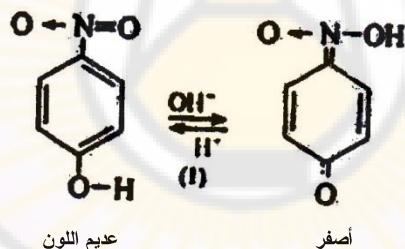


عند إضافة حمض إلى الوسط فإن أيونات الهيدروجين تتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد فينقص تركيزها لذلك يتجه التفاعل حسب لوشاتوليه نحو اليمين فيكتسب محلول لون الشكل المتأين (الحمضي)، أما عند إضافة الأساس فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد يزداد لذلك يتجه التفاعل نحو اليسار حسب لوشاتوليه ويكتسب محلول لون الشكل الجزيئي غير المتأين (الأساسي).

B- النظرية البنوية:

يتغير لون المشعر عند تغيير pH الوسط نتيجة التغير التماكيبي العكوس في بنيته بسبب تغيير التوزع الفراغي لذرات جزيئات المشعر.

مثال ذلك تتغير لون المشعر البارانتروفينول نتيجة التغير التماكيبي في بنيته. ففي الوسط الحمضي يكون عديم اللون بسبب الحلقة البرينية أما في الوسط الأساسي فيتبين باللون الأصفر يتجه تحول الحلقة البرينية إلى حلقة كينونية (الشكل 15-1).



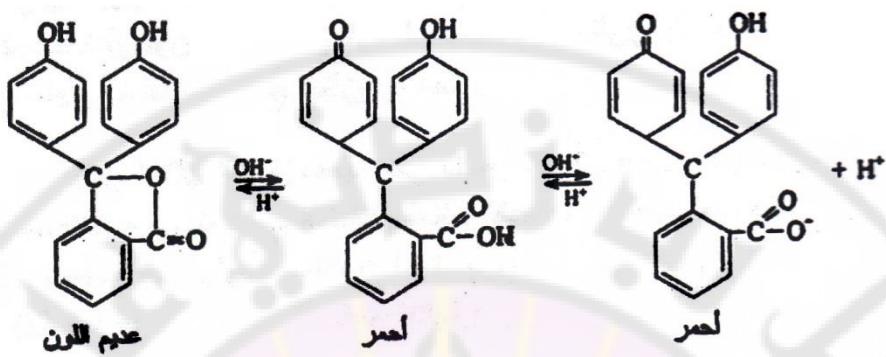
الشكل 15-1) تغير لون مشعر البارانتروفينول.

C- النظرية البنوية الأيونية:

يمكن جمع النظرية البنوية والأيونية لتفصير آلية عمل المشعر في الوسط الحمضي والأساسي من خلال الأمثلة التالية:

1- مشعر الفينول فتاليين:

في الوسط الحمضي ينراوح التفاعل نحو اليسار حسب لوشاتوليه ويكون محلول عديم اللون (الشكل الجزيء الحمضي)، أما في الوسط القلوي فسوف تتفاعل أيونات الهيدروكسيد المضافة مع أيونات الهيدروجين الناتجة عن تأين المشعر ولذلك ينراوح التفاعل نحو اليمين فيكتسب محلول اللون الأحمر (الشكل المتأين الأساسي).

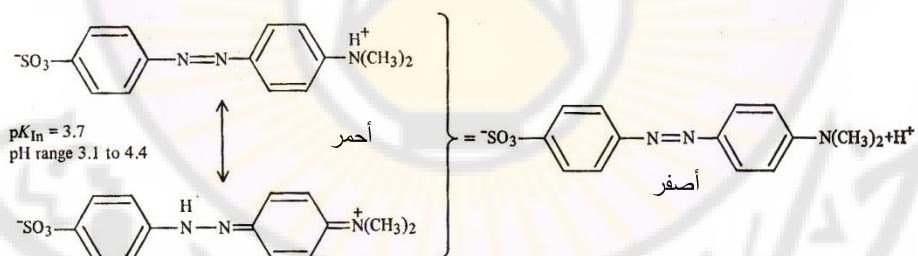


فينول فتالين

الشكل (15-2) آلية عمل مشعر الفينول فتالين.

2- مشعر برتقالي الميتييل (الهليانتين):

ينزاح التوازن في الوسط الحمضي نحو اليسار حسب لوشاتولييه (الشكل الجزيئي الحمضي) فيكتسب محلول اللون الأحمر في حين يزاح القاعول نحو اليمين في الوسط الأساسي حسب لوشاتولييه بسبب تفاعل أيونات الهيدروكسيد المضافة مع أيونات الهيدروجين الناتجة عن تأين المشعر فيكتسب محلول اللون الأصفر البرتقالي (الشكل المتأين الأساسي للمشعر).



الشكل (3-15) آلية عمل مشعر برتقالي الميتييل

4-4-4-15- مجال المشعر حمض - أساس

ذكرنا سابقاً أن المشعر يغير لونه تبعاً لقيمة pH الوسط لذلك سندرس ما هو المجال الذي يغير المشعر لونه فيه.

1- مجال المشعر الحمضي:

يتأين المشعر الحمض في الوسط إلى:



$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

يكتب ثابت التأين للمشعر:

$$pH = PK_a - \log \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

يأخذ لغاريتم الطرفين:

حتى تستطيع العين رؤية لون كلا الصيغتين الحمضية والأساسية يجب أن يتحقق

مايلي:

لرؤيه لون الصيغة الحمضية بوضوح:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}$$

نعرض في علاقة ثابت التأين:

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$K_a = \frac{[H^+] \times 1}{10} \Rightarrow [H^+] = 10 \times K_a$$

نأخذ لغاريتم الطرفين فينتج: (1)

ولرؤيه لون الصيغة الأساسية بوضوح:

نعرض في علاقة ثابت التأين فينتج:

$$K_a = \frac{[H^+] \times 10}{1} \Rightarrow K_a = 10[H^+]$$

نأخذ لغاريتم الطرفين: (2)

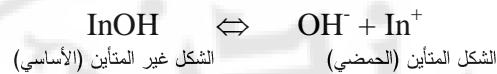
عند دمج العلاقة (1) و (2) نجد أن:

وهذا يدل على أن المشعر يغير لونه في مجال وحدتين من وحدات pH وذلك

بالاستعانة بقيمة PK_a .

2- مجال المشعر الأساسي:

يتأين المشعر الأساسي في الوسط كالتالي:



يكتب ثابت التأين للمعادلة السابقة على النحو التالي:

$$K_b = \frac{[\text{In}^+][\text{OH}^-]}{[\text{InOH}]}$$

ندرس حالة رؤية لون الصيغة الحمضية والأسالية كما في حالة المشعر الأساسي.

فمن أجل رؤية الصيغة الأساسية للمشعر يجب أن يكون:

$$\frac{[\text{InOH}]}{[\text{In}^+]} \geq \frac{10}{1}$$

نعرض في علاقة ثابت التأين فنجد أن:

$$K_b = \frac{1 \times [\text{OH}^-]}{[\text{InOH}]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = K_b \times 10$$

نأخذ لغاريتم الطرفين فينتج: (1)

أما لرؤية لون الصيغة الحمضية للمشعر يجب أن يكون:

$$\frac{[\text{InOH}]}{[\text{In}^+]} \leq \frac{1}{10}$$

نعرض في ثابت التأين فينتج: (2)

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b}{10}$$

نأخذ لغاريتم الطرفين فينتج: (2)

عند دمج العلاقة (1) و (2) نجد أن:

حيث يغير المشعر لونه في مجال وحدتين من واحات pOH وذلك بالاستعانة بقيمة P_k_b .

كما يمكن تغيير لونه تبعاً لقيمة pH كالتالي:

$$\begin{aligned} \text{pOH} + \text{pH} &= K_w \\ \text{pH} &= P_k_w - \text{pH} \end{aligned}$$

وبتعويض قيمة pOH في المعادلة الأخيرة يصبح:

$$\text{pH} = P_k_w - P_k_b \pm 1$$

إذا اعتبرنا أن: $Pk_w - Pk_b = Pk$

تصبح المعادلة: $pH = PK \pm 1$

و هذه العلاقة مماثلة للعلاقة السابقة للمشغر الحمضي لذلك يمكن القول إن المشعرات الحمضية أو الأساسية تغير لونها ضمن وحدتين من وحدات pH وذلك بالاستعانة بقيمة ثابت التأين لكل منها.

مثال: مشعر الفينول فتالين يمتلك ثابت تأين $K_a = 10^{-9}$ لذلك يمكننا حساب مجال تغير لون المشعر كالتالي:

$$pH = PK_a \pm 1$$

$$pH = -\log 10^{-9} \pm 1 \Rightarrow pH = 9 \pm 1$$

أي أن مشعر فينول فتالين يغير لونه ضمن المجال (8-10).

يعتبر المشعر لونه عند نقطة منتصف مجاله تقريباً وتعرف هذه النقطة بقرينة المشعر ويرمز لها pT وهي تقع عند تداخل لوني المشعر تقريباً. تبلغ قيمة قرينة مشعر الفينول فتالين $pT = 9$.

ويمكن اعتبار أن $pK = pT$ عندما لا تتوافق قيمة لقرينة المشعر ويقال عندها أن قيمة قرينة المشعر واقعة في منتصف مجال تغير لونه.

15-4-5- العوامل المؤثرة في معايرات حمض – أساس باستخدام المشعرات:

1- الاختيار المناسب للمشعر:

يختار المشعر المناسب بحيث تقع قيمة pH نقطة التكافؤ ضمن مجال عمل المشعر أو بقرينه. وكلما كانت قيمة قرينة المشعر pT أقرب لقيمة pH نقطة التكافؤ كانت نتائج المعايرة أصح. فإذا انقلب لون المشعر قبل قيمة pH نقطة التكافؤ أي كانت نقطة نهاية المعايرة قبل نقطة التكافؤ فيكون محلول تحت معاير، أما إذا انقلب لون المشعر بعد قيمة pH نقطة التكافؤ أي نقطة نهاية المعايرة كانت بعد نقطة التكافؤ فيكون محلول فوق معاير.

مثال: يستخدم مشعر فينوفتالين أو برنتالي المينيل في معايرة حمض قوي بأساس قوي في حين لا يستخدم مشعر أزرق الثيمول Thymol blue.

2- انقلاب لون المشعر:

يصعب لبعض الأشخاص تمييز الألوان عند نقطة نهاية المعايرة عند انقلاب لون المشعر لذلك ينصح بتحضير محلول مقارن وذلك بأخذ حجم من الماء المقطر مساوٍ لحجم محلول المراد معايرته ويضاف له كمية المشعر ذاتها المضافة للمعايرة ثم تضاف له

قطرتان فقط من محلول المعايرة فيتلون محلول بلون محدد. وعند تمايز لون محلول عند المعايرة مع هذا اللون المحدد تكون قد وصلنا لنقطة نهاية المعايرة.

3- كمية المشعر:

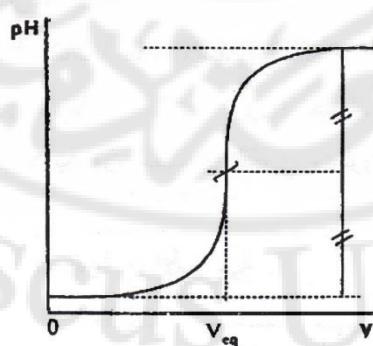
عرفنا سابقاً أن المشعرات هي حموض أو أنسس ضعيفة لذلك فإن إضافة كمية كبيرة منها إلى وسط التفاعل تؤدي لزيادة أو نقصان حموضة الوسط مما يؤثر في نتائج المعايرة، كما أن إضافة كميات كبيرة من المشعر تؤدي إلى زيادة شدة اللون مما يؤدي بدوره إلى صعوبة تعين نقطة نهاية المعايرة. لذلك يستعمل قطرتان من المشعر لكل 20 مل من حجم محلول المراد معايرته.

4- درجة حرارة محلول:

المشعرات حموض وأنسس لها ثابت تأين يتغير بتغيير درجة الحرارة، لذلك تجرى المعايرة غالباً في درجة حرارة الغرفة. أما في الحالات التي يبقى فيها إجراء المعايرة في درجات حرارة مختلفة فيجب عندها العودة إلى حدول قيم ثابت التأين بدلاً من درجة الحرارة.

4-6- منحنى المعايرة حمض - أساس

تعتمد دراسة منحنى المعايرة حمض - أساس على مراقبة تغير قيم pH باستخدام جهاز pH كتابع لحجم محلول المعاير والتي تمثل رياضياً بالشكل $\text{pH} = f(V)$ ، حيث نحصل على شكل حرف S ولتحديد نقطة التكافؤ يتم إنشاء مماسين متوازيين لجزئي المنحنى الذين يمثلان بعمود يرسم من منتصف خط مواز للمماسين السابقين. إن نقطة تقاطع هذا الخط مع محور السينات يحدد الحجم اللازم من محلول المعاير للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة ونقطة تقاطعه مع محور العينات تحدد قيمة pH عند نقطة نهاية المعايرة (الشكل 4-15).



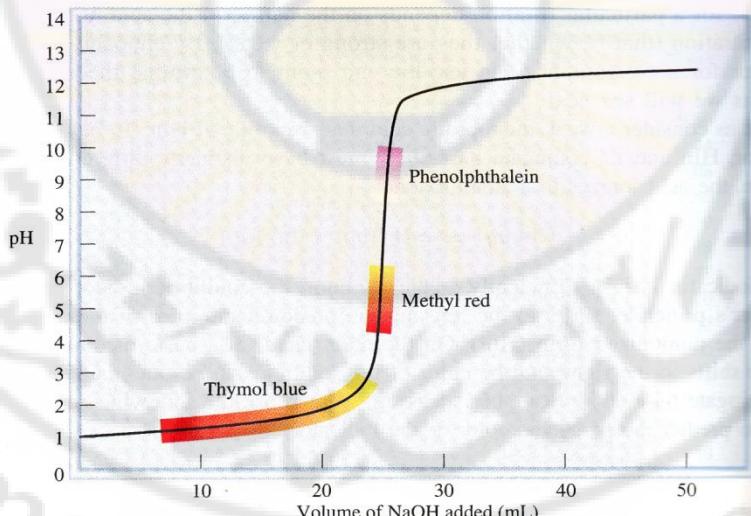
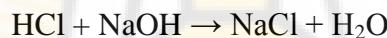
الشكل (4-15) منحنى معايرة حمض بأساس

يتعلق مقدار كبر القفره pH المرافق لنقطة التكافؤ لتركيز المواد المتفاعلة حيث تزداد بازديادها، لذلك يفضل استخدام محليل تركيزها مرتفعة بغية زيادة مجال القفرة وزيادة المشعرات المستخدمة.

مثال: عند معايرة حمض كلور الماء 0.1N بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1N يكون مجال القفرة ($3.3-10.7$) pH يمكن استخدام مشعر فينول فتالين وبرنالي الميتييل. أما إذا كان تركيز كلورها 0.001N فإن مجال القفرة ($4.3-9.7$) pH وعندها لا يمكن استخدام سوى مشعر فينول فتالين لأن قرينة مشعر برنالي الميتييل تقع خارج مجال القفرة.

١- معايرة أساس قوي بحمض قوي:

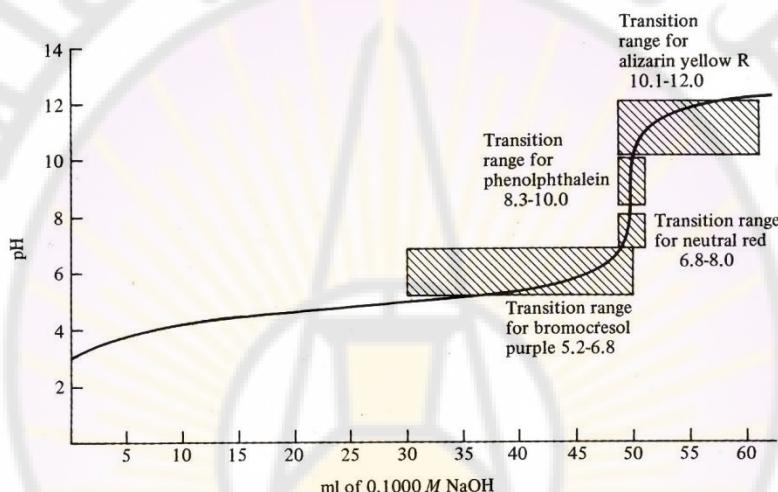
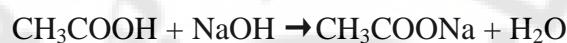
عند معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم بحمض كلور الماء فإن القفرة تمتد من $\text{pH}(3.3-10.7)$ لذلك يمكن استخدام مشعر برنالي الميتييل حيث تبلغ قرينته $\text{pT}=4$ وقرينة الفينوفتالين $\text{pT}=9$ وقرينة كل منهما تقع ضمن مجال القفرة، إلا أن قرينة مشعر الفينوفتالين أقرب لنقطة التكافؤ لذلك نسبة الخطأ أقل وكذلك الأمر عند معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم (الشكل ٥-١٥).



الشكل (٥-١٥) معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم 0.1N

2- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

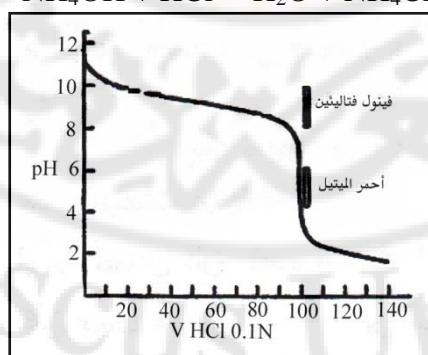
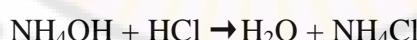
تقع نقطة التكافؤ في الوسط الأساسي ويستخدم مشعر الفينولفاتلين حيث يقع مجال تغير اللون ضمن القفزة. كما في معايرة حمض الخل ($\text{PK}_a=4.73$) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيز كل منها 0.1 مولي (الشكل 6-15).



الشكل (6-15) معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم 0.1M

3- معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:

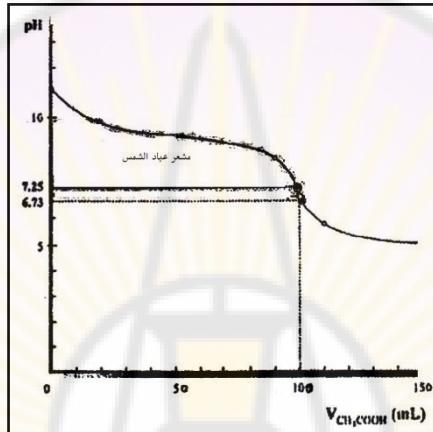
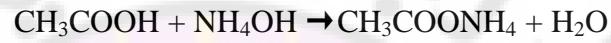
عند معايرة أساس ضعيف بحمض قوي نحصل على قفزة (pH 4-6.2) المشعر المناسب هنا هو برتقالي الميتييل.



الشكل (7-15) معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بحمض الكلور الماء 0.1N.

4- معايرة أساس ضعيف بحمض ضعيف:

عند معايرة حمض ضعيف مثل حمض الخل تركيزه 0.1 مولي ($Pk_a=4.1$) بهيدروكسيد الأمونيوم تركيزه 0.1 مولي ($Pk_b=4.75$) نلاحظ أن القفزة تكون صغيرة جداً لذلك لا يمكن استخدام مشعر الفينول وبرتقالى الميتيل. في حين يمكن استخدام مشعر عباد الشمس حيث تقع قرينة ($PT=7$) ضمن مجال تغير ($pH(5-8)$).

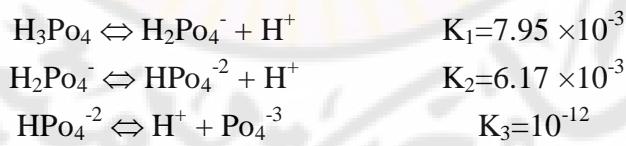


الشكل (7-15) منحني معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بحمض الخل 0.1M

4-7- تطبيقات معايرة حمض - أساس قوي

معايرة حمض الفسفور بأساس قوي:

حمض الفسفور حمض ثلاثي الوظيفة إلا أن ثابت التأين للوظيفة الثالثة صغير جداً لذلك تعاير الوظيفة الأولى والثانية فقط للحمض:

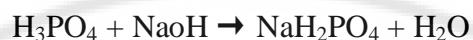


حيث إن:

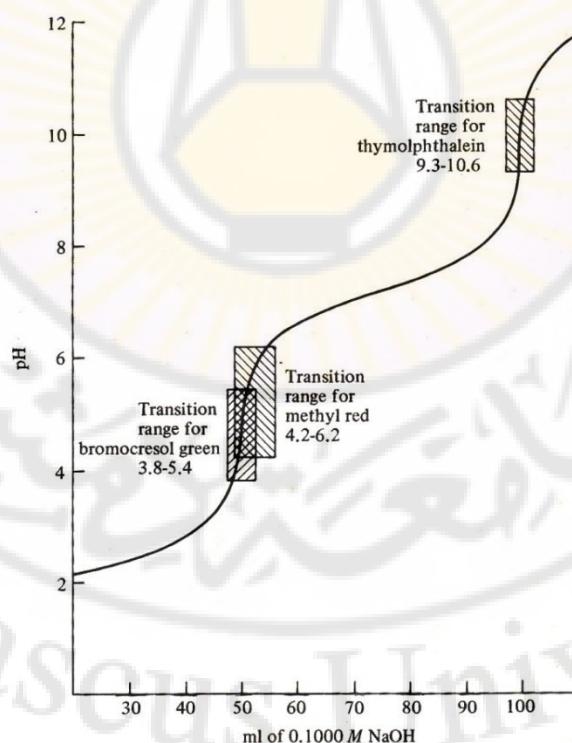
$$\Delta Pk = Pk_2 - Pk_1 = 7.21 - 2.12 = 5.09 > 4$$

وعلى الرغم من أن الفرق بين الوظيفة الثانية والثالثة أيضاً أكبر من 4 إلا أنه لا يمكن معايرة الوظيفة الثالثة نظراً لصغر ثابت التأين لها كما ذكرنا سابقاً.

نكتب معادلات تعديل حمض الفسفور بماءات الصوديوم على النحو التالي:



إن الحجم اللازم لمعايرة الوظيفة الأولى مساوٍ للحجم اللازم لمعايرة الوظيفة الثانية لذلك يمكن القول إن الحجم اللازم لمعايرة حمض الفسفور بوظائفه الثلاثة هو ثلاثة أضعاف الحجم اللازم لمعايرة الوظيفة الأولى. تقع الفقرة الأولى لمعايرة الوظيفة الأولى لحمض الفسفور (4.12-5.21) pH لذلك يستخدم مشعر البرموكريزول الأخضر حيث تقع قرينته $\text{pT}=4.6$ ضمن مجال الفقرة وهو أفضل من مشعر برنالي الميتيل. أما الفقرة الثانية لمعايرة الوظيفة الثانية لحمض الفسفور (9.21-10) pH فيستخدم مشعر الفينول فتالينين حيث تقع قرينته $\text{pT}=9.9$ ضمن مجال الفقرة.



الشكل (8-15) منحني معايرة حمض الفسفور بهيدروكسيد الصوديوم 0.1N.

مثال (1): عينة مجهولة تحوي كربونات الصوديوم وزنها (1g) حُلت في 100 مل من الماء المقطر، ثم عُوبرت بحمض كلور الماء تركيزه (0.1N) فاستهلك 100 مل من الحمض حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة باستخدام مشعر برتقالي الميتيل. احسب نظمية كربونات الصوديوم والسبة المئوية له في العينة علماً أن $O=16$, $C=12$, $Na=23$

الحل: تحسب كمية كربونات الصوديوم النقية المستخدمة في المعايرة:

$$\frac{NV}{1000} = \frac{X}{E_{Na_2CO_3}}$$

$$\frac{0.1 \times 100}{1000} = \frac{X}{\frac{106}{2}} \Rightarrow X = 0.53g$$

السبة المئوية للكربونات النقية في العينة:

كل 1g عينة تحوي 0.53g

تحوي 100g Y

$$Y = \frac{100 \times 0.53}{1} = 53\%$$

تحسب نظمية الكربونات من العلاقة:



$$0.1 \times 100 = N_2 \times 100$$

$$N_2 = 0.1N \text{ (eq.g/l)}$$

الفصل السادس عشر

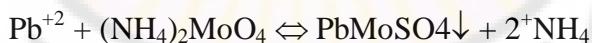
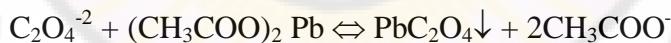
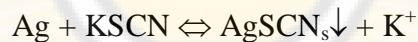
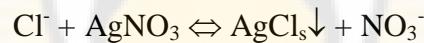
معاييرات البيرسيب Precipitation titrations

تعد معايرات البيرسيب من مجموعة المعايرات التي تقوم على أساس تشكيل راسب أو ملح قليل الانحلال في أثناء المعايرة، لكن يتوجب لتفاعلات البيرسيب المدروسة أن تتحقق شرطًا مختلفاً حتى يمكن إدراجهما ضمن المعايرات الحجمية وهذه الشروط هي:

- 1- حدوث التوازن لتفاعل البيرسيب بعد كل إضافة من المادة المعايرة بشكل سريع.
- 2- عدم حدوث تفاعلات جانبية (تدخلات) *occlurion* للأيونات الغريبة، امتراز، تخثر.
- 3- يمكن تعين نقطة نهاية المعايرة (نقطة التكافؤ) باستخدام الكاشف بدقة ووضوح.

هناك عدد قليل من طرائق البيرسيب المستخدمة في المعايرات الحجمية مقارنة بالطرق الأخرى المستخدمة في معايرات التعديل ومعاييرات الأكسدة والإرجاع ومعاييرات التعقيد. من أقدم هذه الطرق وأكثرها تطبيقاً إلى اليوم هي معايرات الهايليدات: أيونات الكلور والبروم واليود مع أيون الفضة والتي تدعى المعايرات الفضية *argentometric* والتي عرفت من قبل العالم غاي لوساك.

من أمثلة تفاعلات البيرسيب والتي تتضمن البيرسيب مع أيونات الفضة ماليبي:



لدراسة إمكانية تشكيل راسب لابد من العودة إلى دراسة ثابت جداء الانحلال، كما ذكرنا سابقاً أن شرط تشكيل الراسب هو أن يكون ثابت جداء الانحلال أصغر من الجاء الأيوني.

تستخدم عدة طرائق في تعين نقطة نهاية المعايرة ومن هذه الطرق استخدام المشعارات والتي بدورها تؤدي إلى:

- 1- تشكيل راسب ثانوي (له لون واضح) ما بين المادة المعايرة والمشعر المستخدم عند أو قرب نقطة نهاية المعايرة.

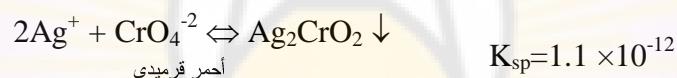
- 2- تشكل تغيير لوني نتيجة الامتاز على سطح الراسب عند أو قرب نقطة نهاية المعايرة.
- 3- تشكل معقد ملون منحل مع المادة المعايرة قرب أو عند نقطة نهاية المعايرة.
- 4- تحدث تغيرات لونية متراقة مع تغير في كمون محلول عند نقطة أو قرب من نقطة نهاية المعايرة (مشعرات الأكسدة والإرجاع).

16-1- الطرائق التي تعتمد على تعين نقطة نهاية المعايرة باستخدام المشعر:

توجد ثلاثة طرائق تتوافر فيها الشروط السابقة عند تعين نقطة نهاية المعايرة باستخدام المشعر في معايرات اليترسيب وهي: طريقة مور Mohr وطريقة فولهارد Volhard وطريقة فاجان Fajan.

16-1-1- طريقة مور: طريقة مور هي معايرة مباشرة تعتمد على تشكيل راسب أحمر قرميدي من كرومات الفضة (الراسب الثاني) عند أو قرب نقطة نهاية المعايرة وذلك بعد ترسيب أيونات الهاليد مع الفضة. تحدث المعايرة في وسط معتدل أو ضعيف القلوية.

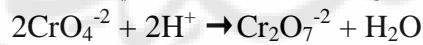
مثال: ترسيب أيون الكلور



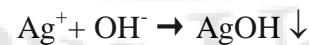
نلاحظ من التفاعلين السابقين أن ثابت جداء اتحلال كلوريد الفضة أكبر (ذلك نقول أن اتحلالية كلوريد الفضة أقل من اتحلالية كرومات الفضة لذلك يتشكل راسب كلوريد الفضة أولاً). على الرغم من بساطة طريقة مور إلا أنها محدودة الاستخدام وذلك لعدة أسباب:

1- تستخدم في تقدير الكلوريدات والبروميدات فقط بينما لا تستخدم في تقدير اليودات بسبب عدم وضوح نقطة نهاية المعايرة.

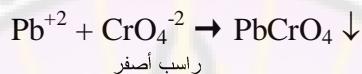
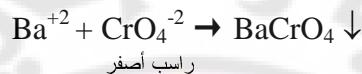
2- لا تستخدم الطريقة في الوسط الحمضي القوي بسبب تحول الكرومات إلى ثاني الكرومات والذي يشكل راسباً أحمر مع أيونات الفضة منحلاً في الحمض.



3- لا تستخدم الطريقة في الوسط القلوي بسبب تشكيل راسب أكسيد الفضة Ag_2O .

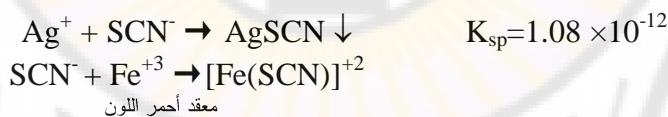


- 4- تجري المعايرة بعيداً عن ضوء الشمس لأن راسب كلوريد الفضة الأبيض يسود عند تعرضه للضوء مما تسبب عدم وضوح نقطة نهاية المعايرة.
- 5- حدوث تفاعلات جانبية عند وجود أيونات الباريوم والرصاص مما يعيق تعين نقطة نهاية المعايرة.



1-2- طريقة فولهارد:

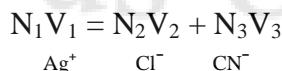
طريقة فولهارد نوع من المعايرات العكسية التي تعتمد على تشكيل معقد أحمر من تيوسيانات البوتاسيوم والحديد لثلاثي (شب الحديد) $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$ عند نقطة نهاية المعايرة في وسط حمض ضعيف. حيث تضاف في البدء كمية فائضة معروفة التركيز من محلول قياسي لأيونات الفضة إلى محلول العينة الحاوي للهاليد المراد تعين تركيزه فيتشكل راسب هاليد الفضة، ثم يُعاير محلول أيون الفضة المتبقى بوساطة محلول قياسي لأيونات تيوسيانور (SCN^-) باستعمال شب الحديد كمشعر فيتشكل معقد أحمر اللون كما هو واضح في المعادلات التالية:



تفوق طريقة فولهارد على طريقة مور بعدة أمور:

- يمكن استخدامها في الوسط الحمضي حيث لا ينحل راسب تيوسيانات الفضة في الوسط الحمضي، إلا أنها لا تستخدم في الأوساط القلوية لمنع تشكيل أكسيد الفضة وهيدروكسيد الحديد.
- عدم حدوث تفاعلات جانبية عند وجود أيونات الباريوم أو الرصاص.
- تستخدم في تعين أيونات الكلوريدات والبروميدات واليودات.

يحسب تركيز أيون الهاليد نتيجة المعايرة العكسية نترات الفضة من العلاقة:



عدد ميلي مكاففات نترات الفضة = عدد ميلي مكاففات تيوسيانات البوتاسيوم + عدد ميلي مكاففات ملح الهاليد.

على الرغم من تفوق طريقة فولارد على طريقة مور إلا أن لها مساوى تؤدي إلى أخطاء في المعايرة، هذه المساوى تحدث لدى معايرة ملح يحوي أيونات الكلور حيث يلاحظ أن ثابت جداء انحلال كلوريد الفضة $K_{sp}=1.8 \times 10^{-10}$ وهو أكبر من ثابت جداء انحلال تيوسيانات الفضة $K_{sp}=1.08 \times 10^{-12}$ هذا يؤدي إلى انحلال قسم من راسب كلوريد الفضة ليشكل راسب تيوسيانات الفضة وهذا يؤدي إلى أخطاء في المعايرة، إلا أن هذا الأمر لا يحدث عند معايرة أيونات البروميد واليوديد حيث إن ثابت جداء انحلال بروميد الفضة 5.2×10^{-13} وثابت جداء انحلال يوديد الفضة 8.3×10^{-17} كليهما أقل من ثابت جداء انحلال تيوسيانات الفضة $K_{sp}=1 \times 10^{-12}$. يمكن تجنب انحلال راسب كلوريد الفضة باستخدام عدة طرائق:

1- ترشيح راسب كلوريد الفضة قبل متابعة معايرة أيونات الفضة الفائضة مع تيوسيانات البوتاسيوم إلا أن هذا يؤدي لضياع في كمية الراسب.

2- إضافة مادة عضوية مثل نترو البنزن تشكل غلافاً يحيط براسب كلوريد الفضة بحيث يمنع تسرب أيونات تيوسيانات إليه وبالتالي يمكن متابعة المعايرة وكأن الراسب قد رشح أو غير موجود.

3- استخدام فائض من شب الحديد (0.7M)، فعند وجود تركيز كبير جداً من أيونات الحديد الثلاثي، تجد أيونات التيوسيانات نفسها في تناقض على تفاعلين:

أ - إذابة راسب كلوريد الفضة لتشكل راسب تيوسيانات الفضة.

ب - تشكل معقد مع أيونات الحديد الثلاثي.

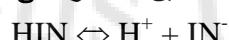
ولكن يحدث التفاعل الثاني نظراً لتركيز الحديد الثلاثي الكبير في المحلول.

نستخدم طريقة فولارد في تعين أيونات CN^- , الأوكسالات $C_2O_4^{2-}$, السلفيد S^{2-} ,

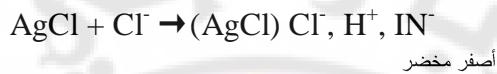
الكرومات CrO_4^{2-} , والكربونات CO_3^{2-}

3-1-16- طريقة فاجان:

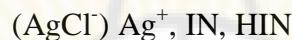
تعتمد تعين نقطة نهاية المعايرة على التغيرات اللونية الحادثة نتيجة امتصاص المشعر على سطح الراسب المتشكل، تحدث هذه المعايرة في وسط معتدل أو ضعيف القلوية - ويستخدم مشعر الفلوريستين في معايرة أيونات الكلوريدات ومشعر الأيوزين في معايرة أيونات البروميدات واليودات، تكتب معادلة تأين المشعر على النحو التالي:



عند دراسة معايرة أيونات الكلوريدات بمحلول نترات الفضة باستخدام مشعر الفلوريسين وقبل الوصول إلى نقطة التكافؤ يكون هناك فائض من أيونات الكلوريدات السالبة في المحلول لذلك تمتاز أيونات الهيدروجين الموجبة الناتجة عن تأين المشعر على سطح الراسب فيتلون المحلول بلون أيونات IN^- ذات اللون الأصفر المخضر.



عند نقطة التكافؤ تتساوى أيونات الفضة مع أيونات الكلور لذلك يتربس كلوريد الفضة بشكل كامل ولا يوجد امتراز على سطحه أما عند احتياز نقطة التكافؤ فإن المحلول يحتوي على فائض من أيونات الفضة الموجبة لذلك تمتاز على سطحه أيونات المشعر IN^- فيتلون المحلول باللون الأحمر العائد للشكل غير المتأين للمشعر HIN والذي يدل على نقطة نهاية المعايرة.



طالما أن طريقة فاجان تعتمد على الامتراز لذلك يجب أن تكون دقائق الراسب صغيرة ومتغيرة، لهذا يضاف عادة الديكسترين لمنع تكتل الراسب وسهولة امتراز المشعر على سطح الراسب ، يوضح الجدول (16-1) مشعرات الامتراز المستخدمة في معايرات اليترسيب.

الجدول (16) مشعرات الامتراز المستخدمة في معايرات اليترسيب.

المُشعّر	المادة المعايرة	الشاردة المراد معايرتها
	AgNO_3	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$
	NaCl	Ag^+
	Eosin	$\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$

2-16- دراسة منحنيات معايرة اليترسيب:

ندرس منحنيات معايرة اليترسيب تغير لوغاريتم التركيز المولي لأحد مكونات الراسب بدالة حجم المادة المضافة المرسبة خلال المعايرة. على سبيل المثال ندرس تغير لوغاريتم التركيز المولي لأيون الكلور بدالة حجم نترات الفضة المرسبة على النحو التالي:

$$p\text{Cl} = F(V_{\text{Ag}^+})$$

حيث يعادير 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم تركيزه 0.1M بمحلول نترات

الفضة تركيزه 0.1M ، وتدرس مراحل المعايرة على النحو التالي:

أ- قبل بدء المعايرة:

يُعد ملح كلوريد الصوديوم ملحاً تام التأين لذلك يُعد تركيز أيونات الكلوريد مساوياً لتركيز كلوريد الصوديوم 0.1M ، أما تركيز أيونات الفضة فهي غير موجودة حيث لم تضاف بعد.



$$[\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] = [\text{Na}^+] = 0.1\text{M}$$

$$P_{\text{Cl}} = -\log [\text{Cl}^-] = -\log 0.1 = 1$$

ب- في أثناء المعايرة: عند إضافة 1مل من نترات الفضة (10% من المعايرة).

عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم سوف يتربّس ملح كلوريد الفضة.



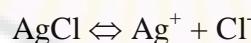
في المرحلة الأولى من المعايرة وعند إضافة 1مل من نترات الفضة يصبح الحجم الكلي للمحلول 11مل وبهذا يبقى 9مل من كلوريد الصوديوم دون تفاعل، يحسب تركيز أيونات الكلور بعد الإضافة من العلاقة:

$$\text{بعد الإضافة } M_1V_1 = M_2V_2$$

$$0.1 \times 9 = M_2 \times 11 \Rightarrow M_2 = \frac{0.1 \times 9}{11} = 8.18 \times 10^{-2}\text{M}$$

$$P_{\text{Cl}^-} = \log [\text{Cl}^-] = -\log 8.18 \times 10^{-2} = 1.09$$

يحسب تركيز أيونات الفضة من علاقة جداء الانحلال:



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

إن قيمة ثابت جداء الانحلال هي: $K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-10}$

نأخذ لوغاريتم الطرفين:

$$PK_{\text{sp}} = P_{\text{Ag}^+} + P_{\text{Cl}^-} = -\log 1.6 \times 10^{-10} = 9.8$$

$$P_{\text{Ag}^+} = 9.8 - 1.09 = 8.71$$

2- عند إضافة 5 مل من نترات الفضة (50% من المعايرة).

يصبح حجم المحلول كلور الصديوم عند إضافة (5) مل من نترات الفضة (15) مل في حين يبقى 5 مل من محلول كلوريد الصوديوم دون تفاعل. يحسب تركيز أيون الكلور في المحلول على النحو التالي:

بعد إضافة $M_1V_1 = M_2V_2$ قبل الإضافة

$$0.1 \times 5 = M_2 \times 5$$

$$\Rightarrow M_2 = \frac{0.1 \times 15}{15} = 3.33 \times 10^{-2} M$$

$$pCl^- = -\log [Cl^-] = -\log 3.33 \times 10^{-2} = 1.48 M$$

ويحسب تركيز أيونات الفضة من علاقة جداء الانحلال أعلاه

$$pAg^+ = 9.8 - pCl^- = 9.8 - 1.48 = 8.32$$

3- عند نقطة التكافؤ.

عند إضافة 10 مل من محلول نترات الفضة إلى محلول كلور الصوديوم تصبح كمية نترات الفضة مكافئة لكمية كلوريد الصوديوم في المحلول وهذا يعني أن تركيز أيونات الفضة مساوية لتركيز أيونات الكلور

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

ومن علاقة جداء الانحلال

$$K_{SP} = [Ag^+][Cl^-]$$

يمكن حساب تركيز أيونات الفضة والكلور عند نقطة التكافؤ

$$P_{Cl^-} = P_{Ag^+} = K_{SP} = 4.9$$

4- بعد تجاوز نقطة التكافؤ (101% من المعايرة)

عند إضافة فائض من محلول نترات الفضة بمقادير 0.1 مل يصبح الحجم الكلي للمحلول 20.1 مل ويحسب تركيز أيونات الفضة الفائضة من القانون

بعد إضافة $M_1V_1 = M_2V_2$ قبل الإضافة

$$0.1 \times 0.1 = M^1 \times 20.1$$

$$[Ag^+] = M_2 = \frac{0.1 \times 0.1}{20.1} = 4.98 \times 10^{-4} M$$

يحسب لوغارتم أيونات الفضة

$$PAg^+ = -\log[Ag^+] = -\log 4.98 \cdot 10^{-4} = 3.30$$

أما لوغارتم أيونات الكلور تحسب من علاقة جداء الانحلال

$$PCl^- = PK_{sp} - P_{Ag^+} = 9.8 - 3.3 = 6.50$$

يتضح من خلال الدراسة السابقة الجدول) أن تركيز أيونات الكلور يتناقض خلال

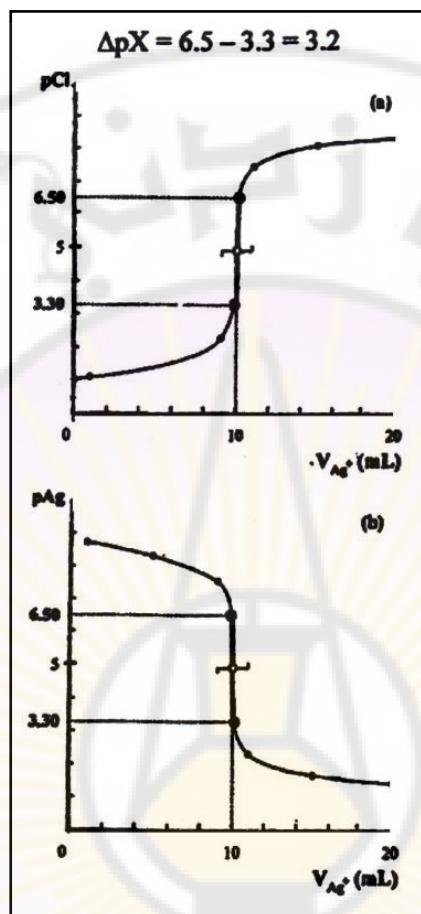
المعايرة في حين يزداد تركيز أيونات الفضة (وبعبارة أخرى عند زيادة P_{Cl^-} في المحلول) يتناقض P_{Ag^+} في حين يتساوى تركيز أيوني الفضة والكلور عند نقطة التكافؤ (الشكل 1-16)

$$P_{Cl^-} = P_{Ag^+} = 4.9$$

الجدول (2-16) نتائج معايرة 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم تركيزه 0.1M

بمحلول نترات الفضة تركيزه 0.1M

P_{Ag^+}	P_{Cl^-}	حجم محلول كلور الصوديوم الفائض بعد الإضافة (مل)	حجم نترات الفضة المضاف (مل)
-	1	10	0
8.71	1.0g	9	1
8.32	1.38	5	5
4.90	4.90	0	10
3.30	6.50	0	10.1



الشكل (1-16) منحى معاليرة (10) مل محلول كلوريد الصوديوم تركيزه 0.1M بمحلول نترات الفضة تركيزه 0.1 M . وبالعكس (a).



الفصل السابع عشر

معاييرات التعقيد

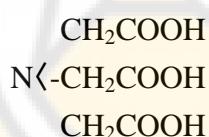
Complex metric titrations

تعتمد معايرات التعقيد على تفاعلات ينجم عنها تشكيل معقد ويعرف المعقد بأنه المادة التي تتشكل من ارتباط مادتين أو أكثر تدعى المادة الأولى بالمرتبطة أو العوامل اللاقطة Chelating agents أما المادة الثانية فهي أيونات موجبة هناك أنواع مختلفة من المعقدات منها المشحونة $\text{Cd}(\text{CN}^-)_4$ وغير المشحونة $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ والتساندية ClO_4^- المخلبية والتي تتشكل مع مرکبات عضوية تدعى الكومبلكسونات.

الكومبلексونات: هي مشتقات الحموض الأمينية متعددة الكربوكسيل، ويعد أمينو حمض الخل أبسط تلك الحموض



يدعى نتريل حمض الخل (NTA) بالمكمولكسون I ويرمز له بـ Y^-



ويعد الكومبلكسون II (EDTA) أكثر الكومبلексونات أهمية واستخداماً ويرمز لـ H_4Y^- وهو اتيلن ثلثي أمينو رباعي حمض الخل

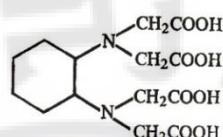


يوضح الجدول التالي (17-1) أمثلة لمرتبطات أمينو حمض الكربوكسيل.

الجدول (1-17) مرتبطات أمينو حمض الكربوكسيل

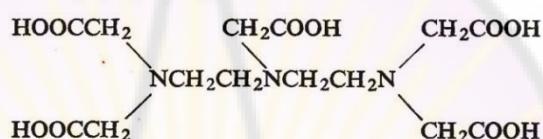
DCTA

1.2 diaminocyclohexane*N,N,N',N'*tetraacetic acid



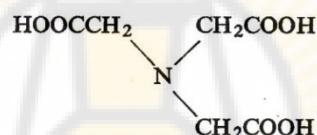
DETPA

diethylenetriamine*N,N,N',N',N'*pentaacetic acid



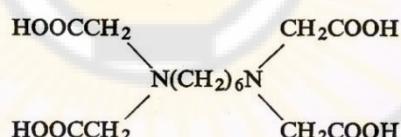
NTA

nitrilotriacetic acid



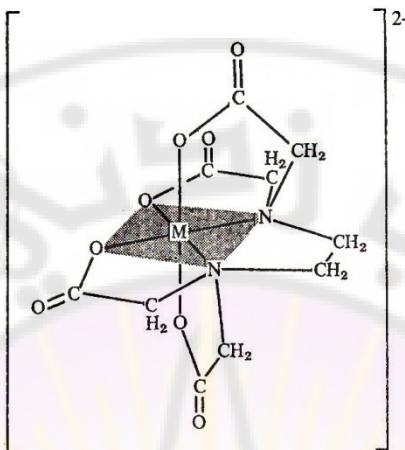
HMDTA

hexamethylene diaminetetraacetic acid



يشكل اليتریاون B (كومبلکسون III) معقدات مع أربع وأربعون أيون موجب. تتكون الأملاح المعقدة داخلياً نتيجة استبدال أيونات المعدن بذرات الهيدروجين الفعالة المرتبطة بالمجموعات الكربوكسيلية بواسطة التكافؤات الرئيسية أو نتيجة التفاعل مع ذرات الأزوت لتشكل روابط تساندية بسبب امتلاك ذرات الأزوت أزواجاً الكترونية حرة.

تكمن أهمية معقدات الكومبلکسون في تشكيل أملاح معقدة داخلياً مع كاتيونات المعدن القلوية اليترابية مثل المغنزيوم والكالسيوم والباريوم والتي يصعب تحويلها بوسائل أخرى إلى مركبات معقدة. يمثل الملح الداخلي لمعقد الكومبلکسون III مع أيون المعدن M بالشكل التالي.



الشكل (1-17) معقد الكومبليكون III مع لون المعدن

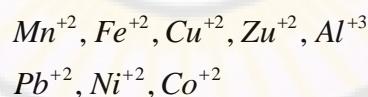
1-17- الأسباب التي جعلت من EDTA محلولاً معايراً عاماً وهي:

1-يشكل EDTA معقدات ثابتة ومنحلة واستكيمترية بنسبة 1:1 مع أيونات المعدن.

2-يمكن الحصول على درجة معينة من الانتقائية بسبب الفروق في ثوابت التشكيل وقيم pH حيث تقسم الشوارد المعدنية وفقاً لثوابت تشكيل معقداتها إلى ثلاثة مجموعات:

المجموعة الأولى: ثوابت التشكيل (7-10) وتعارير في الأوساط القلوية ($\text{pH}=8-11$) وتضم الأيونات الموجبة: Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}

المجموعة الثانية: ثوابت تشكيلها (18-12) وتعارير في الأوساط ($\text{pH}=4-7$) وتضم الأيونات الموجبة:



المجموعة الثالثة: ثوابت التشكيل أكبر من 20 وتعارير في الأوساط الحمضية ($\text{pH}=1-4$) وتضم الأيونات الموجبة:



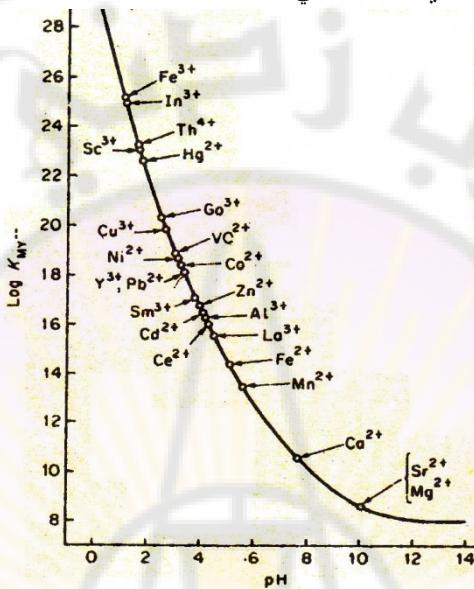
يوضح الشكل (17-2) ثوابت تشكيل المعقدات مع قيم pH الموقعة

3-جميع المعقدات قابلة للانحلال في الماء وتشكل بسرعة.

4-يمكن الكشف عن نقطة النكافه بواسطة طرائق كيميائية رطبة أو طرائق آلية.

5-تصلح المعايرة في مجال التركيز ما بين المكروي ونصف المكروي.

6- يُعد الملح ثانوي الصوديومي لـ EDTA مادة قياسية أولية ($pH=4-5$) وذلك كون الحمض الحر أو ملحة أحدى الصوديومي قليل الانحلال بالماء.



الشكل (2-17) ثوابت تشكيل المعقدات مع قيم pH الموافقة

الشروط الواجب مراعاتها عند معايرات التعقيد:

- 1- انتقاء محلول المعايرة المناسب الذي يتمتع بخواص تمكنه من تشكيل المخلبات.
- 2- مراعاة pH محلول.

3- انتقاء طريقة مناسبة للكشف عن نقطة نهاية المعايرة (نقطة التكافؤ).

17-2- أنواع المعايرات التي تعتمد على تشكيل المعقدات:

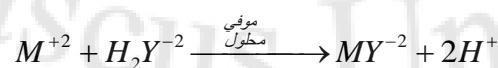
يوجد أربعة أنواع من المعايرات الحجمية التي تعتمد على تشكيل المعقدات مع الملح

الصوديومي لـ EDTA وهي:

17-2-1- المعايرة المباشرة:

يحدث التفاعل مباشره بين أيونات المعدن وأيونات الكومبلكسون III (اليتريلون B)

عند قيمة محددة لـ pH تبعاً لأيون المعدن المدروس وغالباً ما يستخدم محلول موقي ومشعر مناسب.



17-2-2- المعايرات العكسية (Back)

تستخدم فائض من الكومبلكسون حيث تتفاعل كمية مكافئة منه مع أيونات المعدن ومن ثم يُعاير الفائض من الكومبلексون بمحلول مادة قياسية مثل محلول كبريتات الزنك أو كبريتات المغنزيوم تستخدم هذه الطريقة عندما لا يمكن استخدام المعايرة المباشرة وذلك إما لعدم توفر مشعر مناسب أو تشكل المقدد ببطء شديد. تحدد نقطة التكافؤ هنا باستخدام مشعر - معن مثل تعين أيونات الألミニوم في محلول موقعي خلاتي ($pH=5$) كما تستخدم هذه المعايرة في تعين الكاتيونات في الرواسب غير المنحلة في الماء مثل Ca^{+2} في حماسات الكالسيوم CaC_2O_4 .

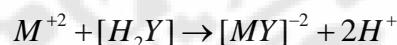
17-2-3- المعايرة بالإزاحة (الاستبدال).

تعتمد هذه المعايرة على التفاعلات بين محلول معدن قادر على تحرير المعدن المراد تحديده من معقده المتشكل مع الكومبلексون، ومن ثم تحديد المعدن المتحرر بالمعايرة مع EDTA. فعلى سبيل المثال: تشكّل أيونات المغنزيوم معقداً أقل ثباتاً مع اليتريلون B (ملح شائي الصوديوم - EDTA) مقارنة بأيونات الكاتيونات الأخرى، لذلك عندما يراد تحديد أيونات الكالسيوم يمزج المعقد المغنزيومي - EDTA مع محلول أيونات الكالسيوم فيتشكل معقد أكثر ثباتاً من الكالسيوم - اليتريلون B وتحرر أيونات المغنزيوم التي يتم معايرتها باليتريلون B بوجود مشعر أسود الأيروكروم.



17-2-4- المعايرة الحمضية الأساسية

ينفّاعلي اليتريلون B مع أيونات المعدن محرراً كمية مكافئة من أيونات الهيدروجين حيث يمكن معايرة أيونات الهيدروجين باستخدام محلول قياسي لأساس قوى بوجود أحد مشعرات الحمض - أساس.



17-3- المشعرات المستخدمة في معايرات التعقيـد:

يمكن استخدام أنواع مختلفة من المشعرات تتبعاً لنوع المعايرة المستخدمة ومن هذه المشعرات:

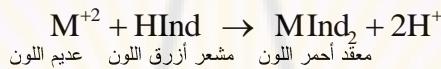
17-3-1- المشعرات الحمض - أساس:

تستخدم المشعرات المستخدمة في معايرات الحمض أساس حيث يتحرر أيونات الهيدروجين عند تشكيل المعقد (كما ذكرنا سابقاً).

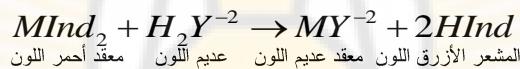
17-3-2- المشعرات النوعية:

هي أصياغ عضوية تكون مع الأيونات الموجبة (الكاتيونات) معقدات ملونة أقل ثباتاً من المعقدات التي تتشكل بين الأيونات الموجبة والمحاليل القياسية لـ EDTA الملح الصوديومي. يختلف لون معقد المشعر مع الأيون الموجب عن لونه الحر مما يساعد في تعين نقطة التكافؤ يمكن توضيح آلية عمل هذه المشعرات على النحو التالي:

يتشكل معقد ملون بين الكاتيون (عديم اللون) والمشعر قبل بدء المعايرة:



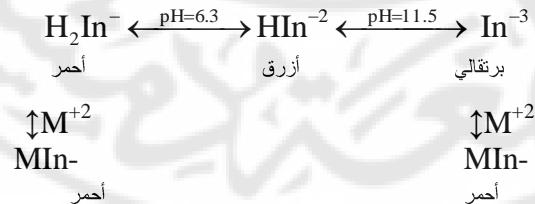
وعند البدء بالمعايرة بمحلول الملح الثنائي الصوديومي لـ EDTA يحرر المشعر أيونات المعدن الموجبة لتشكل معقداً أكثر ثباتاً مع EDTA ويتبادرن المحلول بلون المشعر الحر الأزرق اللون.



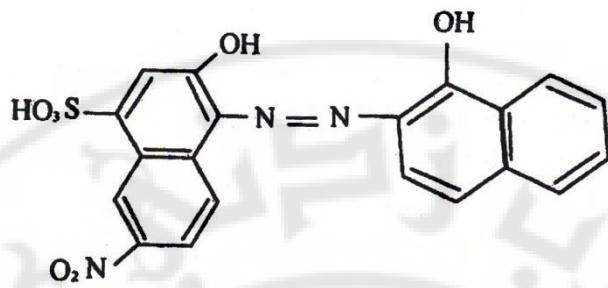
17-4- المشعرات النوعية المستخدمة في معايرات التعقيد:

17-4-1- أسود الأريوکروم Eriochrome blackT

يشكل المشعر معقداً أحمر اللون مع أيونات المعدن ويتمتع المشعر بخواص المشعر الحمض الأساسي. وهو صبغة دي آزو له نقطتا تحول، الأولى عند (pH=6.3) والثانية عند pH=11.5



يندوب أسود الأريوکروم T في الكحولات إلا أن محاليله غير ثابتة لذلك يحضر مزيج جاف من أسود الأريوکروم T مع كلوريد الصوديوم بنسبة (1:200) غ. للمشعر الصيغة التالية:

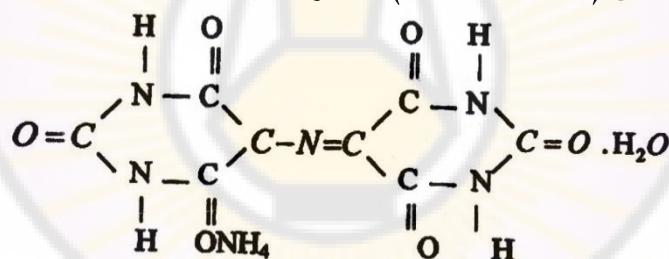


الشكل (3-17) صيغة مشعر اسود الابروكروم T

يستخدم المشعر في المعايرات المباشرة والعكسية أو معايرات الاستبدال في تعين الأيونات المعدنية (Ca, Cd, Sr, Zn, Pb).

4-2-2- الموركسيد :Murexide

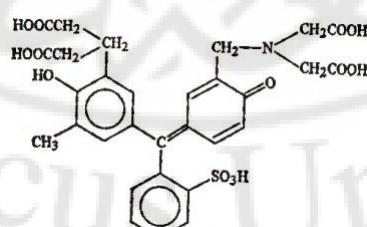
يشكل المشعر معقد أحمر أو أصفر اللون مع المعدن تبعاً لأيون المعدن. محلول المائي للموركسيد غير الثابت كأسود الابروكروم T لذلك يحضر أيضاً مزيج جاف منه مع كلوريد الصوديوم ولكن بنسبة (100:1) غ. يستخدم الموركسيد في المعايرات المباشرة في تعين أيونات المعدن (Ni, Cu, Co, Ca) للمشعر الصيغة التالية:



الشكل (4-17) صيغة مشعر الموركسيد

4-3- برتقالي الكزيلينول :Xylenol Orange

يستخدم المشعر في المعايرة المباشرة في تعين أيونات المعدن (Zn, Th, Sc, Pb, Cd, Bi). يشكّل معقد وردي اللون مع أيونات المعدن وله الصيغة التالية.

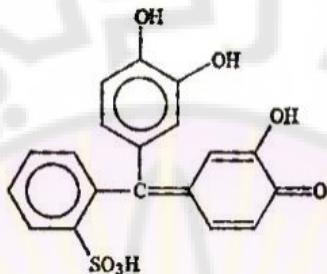


الشكل (5-17) صيغة مشعر برتقالي الكزيلينول

17-4-4-بنفسجي البيروكاتيكول Pyrocatechol Violet

يستخدم في المعايرة المباشرة في تعين أيونات المعادن (Pb, Fe, Ca, Cu, Co, Cd,

(Bi, Al, Mg, Ti, Zn) وله الصيغة التالية:

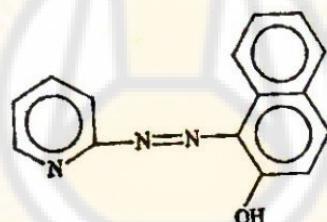


الشكل (6-18) صيغة مشعر بنفسجي البيروكاتيكول

17-5-البيرديل آزونفتول (PAN)

يستخدم في المعايرة المباشرة والعكسية ومعايرة الاستبدال في تعين أيونات المعادن

(Zn, Sc, Cu, Cd) وله الصيغة التالية:



الشكل (7-17) البيرديل آزونفتول

17-5-مزايا طريقة المعايرة بالتعقيد:

تمتلك معايرة التعقيد مزايا جعلتها تتفوق على أنواع المعايرات الأخرى ومن هذه

المزايا:

1. إمكانية معايرة الكاتيونات في وجود كاتيونات أخرى دون اللجوء إلى فصلها عن

بعضها عن بعض.

2. يتفاعل أملاح EDTA مع الكاتيونات بغض النظر عن درجة أكسدتها.

3. يمكن تعين الأيونات (الأيونات السالبة) إلى جانب الكاتيونات مثل أيونات الفوسفات.

4. يستخدم في التحليل الوزني إضافة إلى التحليل الحجمي كونها تستطيع تعقيد الأيونات المعققة دون الحاجة إلى ترسبيها.

5. تستخدم المعققات في طرائق التحليل الكمومية والطيفية والبولاروغرافية.

17- تطبيقات معايرات التعقيد:

تستخدم معايرات التعقيد في تعين قساوة المياه (Hardness of water) والذي ينجم بشكل رئيسي عن وجود أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم بنسبة أعلى من المسموح به عالمياً يدعى عندها الماء بالماء القاسي أو العسر Hard water، هناك نوعان من القساوة هما:
أولاً- القساوة المؤقتة:

تنتج القساوة المؤقتة عند وجود أملاح بيكرbonates الكالسيوم والمغنيزيوم المنحللة في الماء والتي يمكن التخلص منها بغلي الماء، حيث تتحول أملاح البيكرbonates المنحللة إلى أملاح الكربونات الراسية التي تفصل عادةً باليتريشنج أو الإبانة.



ثانياً - القساوة الدائمة:

تنتج القساوة الدائمة عن أملاح الكربونات أو الكبريتات أو الكلوريدات للكالسيوم والمغنيزيوم في الماء، لكن هذه الأملاح لا يمكن التخلص منها بالغليان كما في القساوة المؤقتة وإنما يلجأ لتعيينها باستخدام طرائق كيمائية أو فизيائية.

3- القساوة الكلية وتشمل القساوة الدائمة والمؤقتة وتعين باستخدام معايرات التعقيد في وسط موقعي نشادي من هيدروكسيد وكلوريد الامونيوم ($pH=10$) باستخدام مشعر أسود الأربوركروم T.



الفصل الثامن عشر

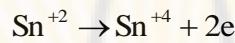
تفاعلات الأكسدة والإرجاع Redox reactions

تدعى العملية التي يتم فيها خسارة الإلكترونات بعملية الأكسدة في حين تدعى العملية التي يتم فيها ربع الإلكترونات بعملية الإرجاع. إن عملية الأكسدة يجب أن تترافق مع عملية الإرجاع أي أنهما عمليتان مترافقتان لذلك تسمى التفاعلات التي تضم هاتين العمليتين بتفاعلات الأكسدة والإرجاع redox reactions، من أمثلة هذه التفاعلات مايلي:

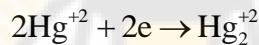
مثال (1)



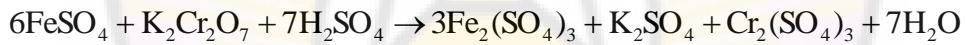
حيث إن تفاعل الأكسدة هو:



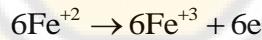
وتفاعل الإرجاع هو:



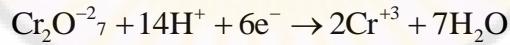
مثال (2)



تفاعل الأكسدة هو:



تفاعل الإرجاع هو:



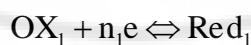
لذلك يمكن بشكل عام التعبير عن تفاعل الاكسدة والارجاع بالمعادلة:



حيث تفاعل الأكسدة يعبر عنه:



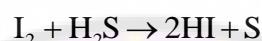
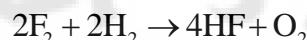
يُعبر عن تفاعل الإرجاع:



١-١٨ - المُوَادِيَةُ وَالْمَرْجِعَةُ:

1-18-المواد المؤكسدة oxidants تعرف المادة المؤكسدة بأنها المادة التي تتسبب الكترونات (توكسد غيرها ويجري عليها إرجاع). ومن أمثلة المواد المؤكسدة:

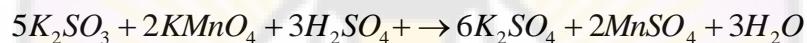
1- العناصر التقليدية غير المعدنية مثل ($F_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2$) وهي في الحالة الحرة حيث يأخذ الأكسجين درجة الأكسدة (-2) في حين أن الهايوجينات تأخذ درجة أكسدة (-1)، إلا أن الخواص المؤكدة للهايوجينات تصعف عند الانتقال من الفلور إلى اليود



2- الحموض الأوكسجينية وأملاحها، حمض الآزوت، والحموض الأوكسجينية للهايوجينات وأملاحها.

أ- برمغات البوتاسيوم:

تمتلك برمغات البوتاسيوم أرقام أكسدة مختلفة تبعاً لحموضة الوسط ففي الوسط الحمضي يتتحول المغنيز ذو درجة الأكسدة (+2) إلى درجة الأكسدة (+7).



إن قيمة الوزن المكافئ تساوي إلى:

$$E_{MnO_4^-} = \frac{M_w}{5}$$

في الوسط المعتدل أو القلوي الضعيف تتغير درجة أكسدة المغنيز إلى (+4) وبحسب الوزن المكافئ كما يلي:

$$E_{MnO_4^-} = \frac{M_w}{3}$$



أما في الوسط القلوي القوي تتغير درجة أكسدة المغنيز إلى (+6) وبحسب الوزن المكافئ كما يلي:

$$E_{MnO_4^-} = \frac{M_w}{1}$$



ب- الكرومات وثنائي الكرومات:

يحدث التوازن بين الكرومات وثنائي الكرومات إلا أن هذا التوازن ينماح نحو اليمين في الوسط الحمضي.



لذا تقوم الكرومات وثنائي الكرومات بدور المؤكسدات في وسط حمضي حيث ترجع إلى شادرة الكروم الثلاثية Cr^{+3} .



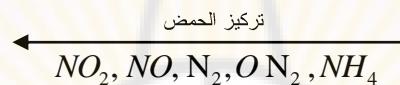
يحسب الوزن المكافئ لثاني الكرومات كالأتي:

$$E_{Cr_2O_7^{-2}} = \frac{M_w}{6}$$

جــ حمض الآزوت:

يمتلك حمض الازوت خواصاً مؤكسدة حيث تبلغ درجة اكسدة الازوت فيه (+5)، إن

القدرة المؤكدة للحمض تتعلق بفعالية المرجع وتركز الحمض على النحو التالي:



المرجع فعالية

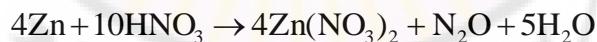
١. عندما يتفاعل حمض الأزوت المركز مع العناصر غير المعدنية أو المعادن غير الفعالة



2. يتفاعل حمض الأزوت الممدد مع المعادن غير الفعالة فينطلق NO



3. يتفاعل حمض الآزوت الممدد مع المعادن الفعالة فيتشكل N_2O أو الآزوت الحر.

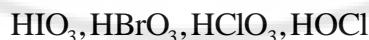


٤. يتفاعل حمض الأزوت الممدد جداً مع المعادن الفعالة مشكلاً شاردة الأمونيوم



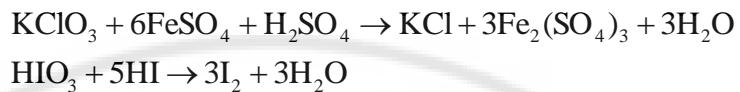
د- الحموض الأوكسجينية للهالوجينات وأملاحها.

مثال:

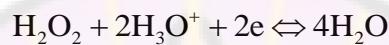


عندما تقوم هذه المؤكسدات بدورها فإنها تُرجم إلى درجة أكسدة الـ^{الهالوجين} (1-) في

حالة الكروم والبروم ودرجة الأكسدة (صفر) في حالة اليود.

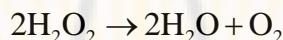


هـ- البيروكسيد (فوق أكسيد الهيدروجين) H_2O_2 يستخدم الماء الأكسجيني كمادة مؤكسدة في الأوساط الحمضية حيث يؤكسد الحديد الثنائي إلى حديد ثلاثي والقصدير الثنائي إلى قصدير رباعي، أما في الأوساط القلوية يؤكسد المنغنيز الثنائي إلى منغنيز رباعي (MnO_2) .



$$E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M_w}{2}$$

كما يجب الانتباه إلى أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى تفكك الماء الأوكسجيني



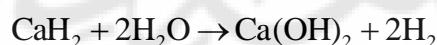
1-18-2- المواد المرجعة :Reductants

تعرف المادة المرجعة بأنها المادة التي تخسر إلكترونات (ترجع غيرها ويجري عليها أكسدة)، من أمثلة المواد المرجعة:

أ. المعادن الفعالة (المعادن القلوية والقلوية اليترباتية، والزنك، الحديد، الألミニوم) والعناصر غير المعدنية مثل الهيدروجين والكربون والفوسفور. حيث تتأكسد المعادن في الوسط الحمضي متغيرة إلى شوارد موجبة في حين يتآكسد الكربون إلى غاز أول أكسيد الكربون(CO) أو غاز ثانوي أكسيد الكربون CO_2 ويتآكسد الفوسفور إلى حمض الفوسفور.

ب. الحموض غير الأوكسجينية مثل H_2S , HCl , حيث تزداد الخواص الأرجاعية عند الانتقال من شارة الكلور إلى شارة اليود.

ج. هيدrides المعادن القلوية والقلوية اليترباتية تتأكسد هذه الهيدrides متغيرة إلى هيدروجين حر.



د. تيوسلفات الصوديوم (تيوكبريتات).

يستخدم تيوسلفات الصوديوم في المعيلات اليودية حيث يتآكسد إلى

$$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$$

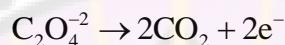
ويحسب الوزن المكافئ:

$$E_{S_2O_3^{2-}} = \frac{M_w}{1}$$

هـ- حمض الأوكساليك (حمض الحماس):

يستخدم حمض الأوكساليك أو ملحه أوكسالات الصوديوم في معايرة البرمنغات حيث

يتآكسد إلى غاز ثانوي أكسيد الكربون

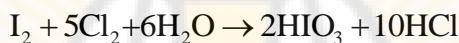


$$E_{C_2O_4^{2-}} = \frac{M_w}{2}$$

3- مواد مؤكسدة ومرجعة:

توجد مواد تتصف بأنها مؤكسدة ومرجعة في آن واحد ومن هذه المواد

أـ- اليود: يُعد اليود مادة مؤكسدة إلا إنه يؤدي دور مادة مرجعة عند تفاعله مع مؤكسدات قوية.



بـ- البيروكسيد (الماء الأكسجين): يلعب الماء الأوكسجيني دور الماء المرجعة عند تفاعله مع مادة مؤكسدة قوية مثل البرمنغات حيث يطلق الأكسجين الحر.



2- حالة أو رقم الأكسدة:

تعبر حالة أو رقم الأكسدة عن الشحنة الظاهرية التي تتوضع على ذرة العنصر نتيجة فقدان أو اكتساب الإلكترونات وهذا العدد قد يكون موجباً أو سالباً أو كسراً.

مثال: رقم أكسدة الأوكسجين في الماء H_2O هو (-2) في حين رقم الأكسدة في الماء الأوكسجيني H_2O_2 هو (-1) أما رقم أكسدته في المركب NaO_2 هو (0.5).

وهنا يجب التمييز بين رقم الأكسدة والتكافؤ حيث يعبر التكافؤ عن عدد الروابط التي يشكلها العنصر في المركب أي أنه عدد لاشحنة له، فعلى سبيل المثال: يبلغ رقم أكسدة الكلور في المركب $FeCl_3$ (-1) أما تكافؤ (1) وأيضاً رقم أكسدة الحديد (+3) أما تكافؤه (3).

يختلف رقم الأكسدة للذرة نفسها تبعاً لمركبها ويمكن إيجاز هذه الحالات فيما يلي:

1- رقم الأكسدة لنرات العنصر مساوية للصفر.

- رقم أكسدة الأكسجين (-2) في جميع مركباته ماعدا في مركبات فوق الأكسيد مثل Na_2O_2 و H_2O_2 فيصبح رقم الأكسدة (-1)
- رقم الأكسدة الهيدروجين (+1) في جميع مركباته ماعدا مركباته مع المعادن والتي تدعى الهيدريد فيصبح رقم الأكسدة (-1)
- رقم أكسدة العناصر القلوية (الفصيلة الأولى) (+1) ورقم أكسدة العناصر القلوية البيرابية (الفصيلة الثانية) (+2)
- رقم أكسدة الهايوجينات (-1) إلا إذا اتحدت مع الأكسجين.
- تحسب أرقام الأكسدة الأخرى من خلال اعتبار المجموع الجيري لحالات الأكسدة للذرات مساوياً للشحنة الموجودة على الجزيئة أو الشاردة.
- مجموع أرقام أكسدة الذرات المشكلة لمركب ما مساوية للصفرا.
- مثال (1): احسب رقم أكسدة المنغنيز في البرمنغات KMnO_4
- الحل:

$$\text{K}(+1) + \text{Mn}(X) + \text{O}(40 - 2) = 0$$

$$1 + \text{Mn}(x) - 8 = 0 \Rightarrow \text{Mn} = +7$$

مثال (2): احسب رقم أكسدة المنغيز في شاردة البرمنغات MnO_4^{-2}

الحل: إن مجموع أرقام أكسدة الذرات مساوياً لـ -2

$$\text{Mn}(x) + \text{O}(4 - 2) = -2$$

$$\text{Mn}(x) - 8 = -2 \rightarrow \text{Mn} = +6$$

مثال (3): احسب رقم أكسدة الكبريت في SO_2

$$\text{S}(X) + \text{O}(-202) = 0$$

$$\text{S}(X) - 4 = 0 \Rightarrow \text{S} = +4$$

مثال (4): احسب رقم أكسدة الكبريت في H_2S

$$\text{H}(201) + \text{S}(X) = 0$$

$$\text{S}(X) + 2 = 0 \Rightarrow \text{S} = -2$$

18-3- طرائق موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

هناك عدة طرائق تستخدم لموازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع ومن هذه الطرائق:

1-3-1 طريقة رقم الأكسدة فهي:

- 1- نكتب المعادلة بصورة صحيحة.
- 2- نتحرى عن العناصر التي تملك أرقام أكسدة مختلفة بين طرفي المعادلة.
- 3- نحسب رقم أكسدة العنصر الذي تأكسد، في الطرف الأول من المعادلة، ونسجل الرقم فوق ذرة العنصر مباشرة مع شارته المناسبة، وكذلك نحسب رقم أكسدة هذا العنصر في الطرف الثاني من المعادلة ونسجل هذا الرقم كما سبق فوق ذرة العنصر مباشرة مع شارته المناسبة.
- 4- نحسب رقم أكسدة العنصر الذي أرجع في الطرف الأول من المعادلة ونسجل هذا الرقم فوق ذرة العنصر مباشرة مع شاردة مناسبة وكذلك نحسب رقم أكسدة هذا العنصر في الطرف الثاني من المعادلة ونسجل هذا الرقم كما سبق فوق ذرة العنصر مباشرة مع شارته المناسبة.
- 5- نحسب تغير رقم أكسدة العنصر الأول.
- 6- نحسب تغير رقم أكسدة العنصر الثاني.
- 7- نضع درجات تغيير العنصر الأول، كأمثال إلى يسار إلى المركب الحاوي الذرة المتغيرة في يمين المعادلة.
- 8- نضع درجات تغيير العنصر الثاني، كأمثال إلى يسار المركب الحاوي الذرة المتغيرة في يمين المعادلة.
- 9- نتحقق من أن عدد الإلكترونات التي خسرها العنصر الأول يساوي عدد الإلكترونات التي ربحها العنصر الثاني.
- 10- نضرب بقية المركبات، بالأمثل المطلوبة، التي تسمح بجعل عدد ذرات كل عنصر بين طرفي المعادلة متماثلاً.
- 11- يجري التحقق من صحة المعادلة، بحساب عدد ذرات الأوكسجين في كل من طرفي المعادلة، إن تساوي هذا العدد في يسار المعادلة ويمينها، يدل على صحتها.

مثال: وازن المعادلة التالية بطريقة رقم الأكسدة.



1- تغير رقم أكسدة الكبريت من القيمة 2- في الطرف الأيسر، إلى صفر وعليه قيمة هذا التغير تساوي 2 (بالقيمة المطلقة).

2- تغير رقم أكسدة الأزوت من القيمة 5+ في الطرف الأيسر، إلى القيمة 2+ وعليه قيمة هذا التغير تساوي 3 (بالقيمة المطلقة).

3- نضرب الكبريت S في العدد 3 ونضرب NO_2 في العدد 2، فتصبح هذه المعادلة بالشكل:



4- بعد أن ثبتت أمثل الكبريت و NO في يمين المعادلة، نوازن أولاً عنصر الكبريت في يسار المعادلة بأن نضرب المركب CdS بالعدد 3 وعليه، يجب أن نجعل أمثل الكادميوم في الطرف الأيمن مساوياً 3، فنضرب المركب $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ بالعدد 3، فتصبح المعادلة بالشكل:



5- نجمع عدد ذرات الأزوت في الطرف الأيمن من المعادلة، فنجد أن هذا العدد يساوي 8، وعليه يجب أن نضرب HNO_3 بالعدد 8 حتى تتساوى عدد ذرات الأزوت في طرفي المعادلة، وهذا طبعاً يؤدي إلى وجود ثمان ذرات هيدروجين في الطرف الأيسر من المعادلة، فلذلك يجب أن نضرب H_2O بالعدد 4، حتى يتتساوى عدد ذرات الهيدروجين بين طرفي المعادلة، وهكذا تصبح المعادلة بشكلها النهائي:



18-3-2 موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع وفق طريقة أنصاف التفاعلات (الطريقة الجزيئية):

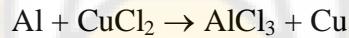
في تفاعلات الأكسدة والإرجاع تنتقل الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد ويكون العدد الكلي للإلكترونات التي يعطيها المرجع مساوياً دائماً العدد الكلي للإلكترونات التي يأخذها المؤكسد.

يراعي البيرتيب التالي عند موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع:

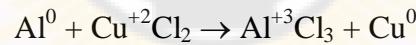
- 1- كتابة معادلة التفاعل غير المتوازنة (مخطط التفاعل) التي تبين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن تفاعل الأكسدة والإرجاع (إذا كانت معادلة التفاعل معطاة ننتقل مباشرة إلى الخطوة الثانية).
- 2- تعين أرقام أكسدة أو درجات أكسدة العناصر التي اشتربت في التفاعل قبل التفاعل وبعده، وتحديد أيٍ من الذرات قد تأكسدت وأيٍ قد أرجعت.
- 3- كتابة المعادلات الشاردية (الإلكترونية) لعملية الأكسدة ولعملية الإرجاع (أنصاف التفاعلات الشاردية) وإيجاد أصغر العوامل (الأمثال) التي يجب أن تضرب بها هاتان المعادلتان ليغدو عدد الإلكترونات واحداً في كلِّيهما والأرقام الناتجة هي أمثل العامل المؤكسد والعامل المرجع. وهي تحدد أيضاً أمثل المواد المتشكلة في التفاعل نتيجة لعملية الأكسدة والإرجاع. وتحدد بعد ذلك أمثل المواد الأخرى التي يمكن أن تدخل في التفاعل بحساب عدد الذرات (الشوارد) في طرفي المعادلة.

مثال: وازن معادلة تفاعل Al مع CuCl₂:

1- نكتب مخطط التفاعل:

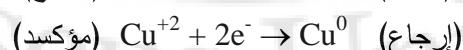
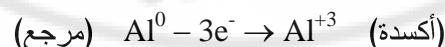


2- نعين العناصر التي تغير فيها رقم الأكسدة، ونكتب قيمة رقم الأكسدة فوق الرموز الموافقة في الطرفين الأيمن والأيسر لمخطط التفاعل:



يظهر من مخطط التفاعل أن تكافؤ الألومنيوم يزداد من الصفر حتى 3+ أما رقم أكسدة النحاس فيتناقص من 2+ حتى الصفر. في هذا التفاعل يعد الألومنيوم مرجعاً لأن ذراته تفقد الإلكترونات، أما كلوريد النحاس فيعد مؤكسداً وذلك لأنه يحوي شوارد النحاس الموجبة Cu⁺² التي تضم الإلكترونات.

3- نكتب المعادلات الإلكترونية (الشاردية) المعتبرة عن عمليتي الأكسدة والإرجاع. أو بتعبير آخر نكتب أنصاف التفاعلات الشاردية:



4- نعين حسب قاعدة إيجاد المضاعف الأصغر أمثال المؤكسد والمرجع وكذلك أمثال نواتج تفاعلهما آخذين بالحساب أن عدد الإلكترونات التي يعطيها المرجع يجب أن يساوي حتماً عدد الإلكترونات التي يأخذها المؤكسد:

2	$\text{Al}^0 - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{+3}$
3	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$

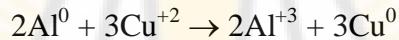
إن الأعداد (3) و(2) الواقعة على يسار أنصاف التفاعلات الشاردية وخلف الخط الشاقولي تعد أمثلاً في معادلة التفاعل السابقة عند المرجع والمؤكسدة ونواتج التفاعل.

تظهر الأمثل أنه يتطلب أخذ ثلث شوارد موجبة من النحاس ثانية التكافؤ Cu^{+2} لأجل كل ذرتين من ذرات الألومنيوم المتأكسدة. ونتيجة لذلك سوف تتشكل شاردتان موجبتان من الألومنيوم ثانية التكافؤ Al^{+3} وثلاث ذرات معتدلة من النحاس.

إن هذه الأمثل المعينة تعطي إمكان الانتقال من مخطط التفاعل إلى معادلة التفاعل:



أو بالشكل الشاردي:



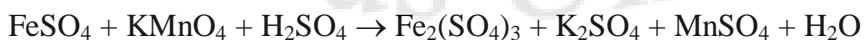
غالباً ما تشتراك في التفاعلات إلى جانب المؤكسد والمرجع مواد أخرى تعد وسطاً لإتمام التفاعل مثل الماء والأكاسيد والحموض والقلويات. يجب في مثل هذه الحالات بعد إيجاد أمثال المؤكسد والمرجع وكذلك أمثل تحولاتها تعين أمثال كل المواد المتبقية المشتركة في التفاعل.

3-3-3 موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع في الأوساط المختلفة (الطريقة الشاردية):

على الرغم من إمكان موازنة بعض تفاعلات الأكسدة والإرجاع باستخدام الطريقة التقليدية المعروفة، فإن موازنة غالبية هذه التفاعلات لا تتم بسهولة، لذلك يكون مفيداً في كثير من الحالات اتباع بعض القواعد التي تساعد على إيجاد المعاملات العددية في المعادلات، وتتوقف هذه القواعد على طبيعة الوسط الذي يجري فيه التفاعل، فيما إذا كان حمضيّاً أو قلويّاً أو معتدلاً.

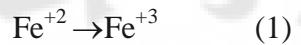
A - في الوسط الحمضي:

مثال: يتفاعل محلول كبريتات الحديد مع محلول برمغنانات البوتاسيوم والذي يجري في وسط حمضي على النحو التالي.

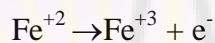


لإجراء موازنة التفاعل نتبع الخطوات التالية:

- نحدد العناصر أو الشوارد التي تأكسدت والتي أرجعت، فنجد أن الحديد الثنائي قد خضع لعملية أكسدة، وتحول بذلك إلى الحديد الثلاثي، أما المanganيز فنجد أنه خضع لعملية إرجاع وتحول بذلك من رقم الأكسدة +7 إلى رقم الأكسدة +2.



- نوازن نصف التفاعل (1) من حيث عدد الذرات وعدد الشحنات، فنجد أنه يلزم إضافة إلكترون إلى الطرف الأيمن منه:

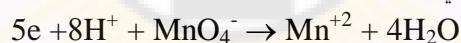


- نوازن نصف التفاعل (2) من حيث عدد الذرات وعدد الشحنات، فنجد أنه يلزم إضافة أربعة جزيئات ماء إلى الطرف الأيمن حتى يتساوى عدد ذرات الأوكسجين بين الطرف الأيمن والطرف الأيسر من نصف التفاعل، وينشأ عن هذا، أنه يلزم منا ثمانى شوارد من الهيدروجين H^+ إلى الطرف الأيسر:

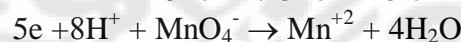


- وبالتالي تتساوى عدد ذرات كل عنصر في الطرف الأيمن مع الطرف الأيسر، ولكي تتساوى الشحنات أيضاً، نجد أن الطرف الأيسر يحوي سبع شحنات موجبة، بينما الطرف الأيمن يحوي شحنات موجبتين، لذلك نضيف إلى الطرف الأيسر خمسة إلكترونات.

فتأخذ المعادلة الشكل التالي:



- حتى يتساوى عدد الكترونات الأكسدة مع عدد الكترونات الإرجاع، يجب أن نضرب نصفي التفاعل بشكلهما الأخير بأعداد تؤمن هذا التساوي وهكذا فإنه في مثلثنا هذا يلزم فقط ضرب نصف التفاعل الأول بالعدد 5، فتأخذ المعادلات النصفية الشكل التالي:



- نجمع المعادلتين النصفيتين، مع اختصار الأزدواج في العدد الدال على الألكترونات بين طرفي المعادلة الناتجة، فنحصل على المعادلة الشاردية التالية:



- نحوّل المعادلة الشاردية إلى الشكل الجزيئي، مع الانتباه إلى المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة عن التفاعل، من حيث عدد الذرات.



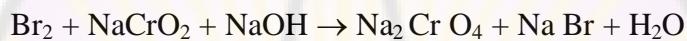
أو



B- في الوسط القلوي:

لموازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في الوسط القلوي، يجب اتباع الخطوات نفسها التي شُرِحَت في الوسط الحمضي، مع فارق واحد، هو إضافة شوارد الهيدروكسيل بدلاً لشوارد الهيدروجين، ثم نصفيف للطرف الآخر عدداً ملائماً من جزيئات الماء، ويمكن فهم خطوات العمل من المثال التالي:

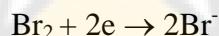
مثال: وازن تفاعل كروميت الصوديوم مع البروم في وسط قلوي:



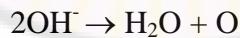
1- نكتب دون موازنة نصف التفاعل لكل من عمليتي الأكسدة والإرجاع بالشكل الشاردي.



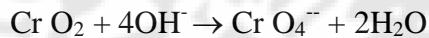
2- نعدل عدد الإلكترونات بين طرفي نصف التفاعل (1) فنجد أنه يلزم إضافة إلكترونين في الطرف الأيسر من نصف التفاعل.



3- نصفيف شوارد هيدروكسيل إلى الطرف الأيسر من نصف التفاعل (2) حتى يتتساوى عدد ذرات الأوكسجين بين طرفي التفاعل مع الأخذ بالحسبان أنه يلزم الحصول على ذرة أوكسجين، استخدام شاردين هيدروكسيل، وعندها نحصل بالإضافة إلى ذرة الأوكسجين على جزيء ماء كما يلي:



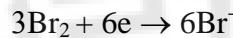
وعليه فإن نصف التفاعل (2) يلزم له إضافة، أربع شوارد هيدروكسيل إلى طرفه الأيسر وجزيئين من الماء إلى طرفه الأيمن حتى يتتساوى عدد ذرات الأوكسجين بين طرفيه.



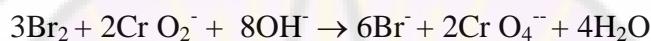
4- نعدل عدد الإلكترونات بين طرفي التفاعل (2) فنجد أنه يلزم إضافة ثلاثة إلكترونات إلى الطرف الأيمن منه، حيث أن عدد الإلكترونات الموجودة في الطرف الأيسر يساوي 5 وفي الطرف الأيمن يساوي 2.



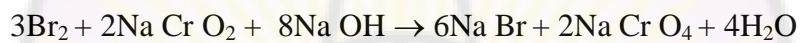
5- حتى يتساوى عدد الإلكترونات الأكسدة مع عدد الكترونات الإرجاع، نضرب نصف التفاعل (1) بشكله الأخير بالعدد (3)، ونضرب نصف التفاعل بشكل الأخير بالعدد (2)، فيأخذ نصفاً التفاعل الشكل التالي:



6- نجمع نصفين التفاعل إلى بعضهما بعضاً، مع اختصار العدد الدال على الإلكترونات لتساويه بين طرفي المعادلة الناتجة، فنحصل على المعادلة الشاردية التالية:



7- نحوّل المعادلة الشاردية إلى الشكل الجزيئي، مع الانتباه إلى المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة عن التفاعل.

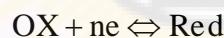


8- تتحقق من صحة موازنة المعادلة، بالتأكد من أن عدد ذرات الأوكسجين في الطرف الأيسر من المعادلة يساوي عدد ذرات الأوكسجين في الطرف الأيمن من المعادلة، فنجد أن هذا العدد يساوي 12 في الطرف الأيسر، وكذلك فهو يساوي 12 في الطرف الأيمن.

4-18- كمون الارجاع:

وضع العالم نرنست Nernst علاقة تربط بين تركيز المادة المؤكسدة والمرجعة

والتركيز التوازي على النحو التالي:



$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]}$$

حيث E : كمون الإرجاع للثانية OX/Red

E° : كمون الإرجاع القياسي للثانية

n : عدد الإلكترونات المتبادلة بين المادة المؤكسدة والمرجعة

$[\text{OX}]$: التركيز المولى للجسم المؤكسد

$[\text{Red}]$: التركيز المولى للجسم المرجع

يحسب كمون الإرجاع القياسي E° لأي ثانية بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين

المعياري الذي يعد كمونه مساوياً للصفر. يوضح الجدول (1-18) الكمونات القياسية الإرجاعية لبعض الثنائيات مقيسة بالنسبة لمسرى الهيدروجين القياسي.

الجدول (1-18) الكمونات القياسية الإرجاعية لبعض الثنائيات مقيسة بالنسبة لمجرى الهيدروجين القياسي.

التفاعل	E°	(volts)
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{HF}$	3.06	
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	2.07	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2.01	
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.842	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.77	
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.695	
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.70, 1F HClO_4 : 1.61, 1F HNO_3 : 1.44, 1F H_2SO_4	
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63	
$\text{H}_4\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.6	
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.52	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	
$\text{Mn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.51, aq. H_2SO_4	
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47	
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455	
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.359	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33	

5-18 - معايرات تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

تعتمد معايرات الأكسدة والإرجاع كغيرها من المعايرات على تعين تركيز مادة مدرسوسة مجهولة بدلالة مادة أخرى معلومة التركيز باستخدام مشعر مناسب، إن تعين نقطة نهاية المعايرة (نقطة التكافؤ) سيتم باستخدام طرائق مختلفة ومن هذه الطرائق:

5-18-1- تعين نقطة نهاية المعايرة دون استخدام مشعر:

ذكرنا سابقاً أن المادة المؤكسدة برمونغات البوتاسيوم تمتلك أرقام أكسدة مختلفة تبعاً لحموضة الوسط وفي الوقت ذاته تُعد لونها تبعاً لرقم أكسدتها مما يساعد على تعين نقطة نهاية المعايرة دون استخدام مشعر، إذ تغير برمونغات البوتاسيوم مادة مؤكسدة ومشعر في آن واحد. حيث يتتحول لون البرمنغات عند نقطة نهاية المعايرة من اللون البنفسجي إلى عديم اللون في الوسط الحمضي، ومن اللون البنفسجي إلى اللون الأخضر في الوسط القلوي القوي.

18-5-2- تعين نقطة نهاية المعايرة بالامترار :

يدعى هذا النوع من معايرات الأكسدة والإرجاع بالمعاييرات اليودية والتي تعتمد على تشكيل اليود الحر الذي يمتز على سطح النشاء ملوناً محلول باللون الأزرق عند نقطة نهاية المعايرة . لكن يجب الانتهاء إلى عدم إضافة اليود منذ بداية معايرة حيث يكون تركيز اليود عالٍ مما يسبب امترار اليود بكثافة على سطح النشاء وهذا بدوره يسبب تشكيل طبقة امترازية قوية يصعب معها تعين نقطة نهاية المعايرة لذلك يضاف اليود في أثناء المعايرة عندما يصبح لون محلول أصفر بلون القش (أي تركيز اليود منخفض في محلول).

18-5-3- تعين نقطة نهاية المعايرة باستخدام مشعرات الأكسدة والإرجاع :

مشعرات الأكسدة والإرجاع هي مركبات عضوية لها شكل مؤكسد ومرجع بحيث يكون لكل شكل لون خاص به يساعد على تعين نقطة نهاية المعايرة.



الشكل المؤكسد للمشعر

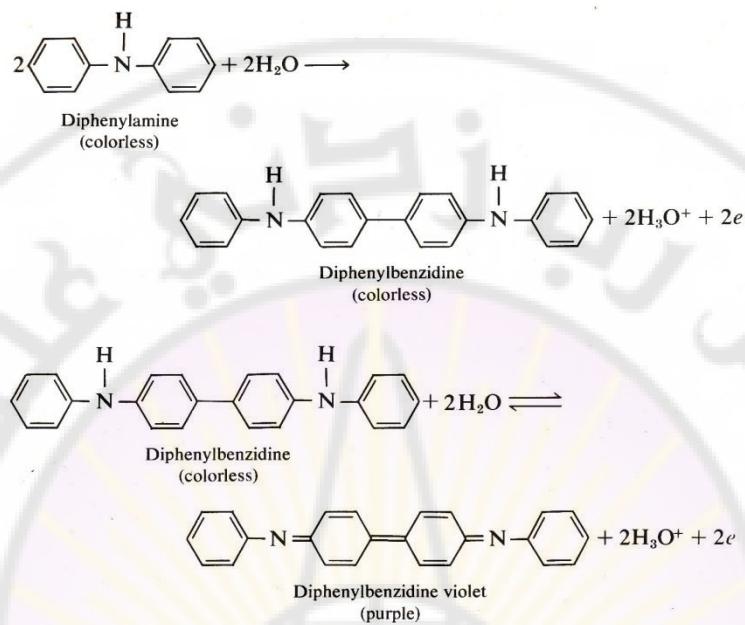
الشكل المرجع للمشعر

تكتب معادلة ترنسنت بالنسبة لمعادلة المشعر على النحو التالي:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{Red}]}$$

من أشهر مشعرات الأكسدة والإرجاع:

- 1 - ثائي فنيل أمين (Diphenylamine) الذي يغير لونه من عديم اللون إلى الأزرق (الشكل المؤكسد).



الشكل (1-18) صيغة مشعر ثانوي فنيل أمين

- مشعر 1، 10 فينانترولين الذي يشكل مع الحديد الثلاثي معقداً أزرق اللون (الشكل المؤكسد) ويتحول إلى اللون الأحمر (الشكل المرجع).



1,10-Phenanthroline

الشكل (19) صيغة مشعر 1، 10 فينا نترولين

يوضح الجدول التالي بعض مشعرات الأكسدة والإرجاع مع ألوانها وقيم كمونها القياسي عند مجال محل مشعرات الأكسدة والإرجاع pH=0 ودرجة حرارة 25°C.

الجدول (2-18) مشعرات الأكسدة والإرجاع

لون الشكل المرجع	لون الشكل المؤكسد	E_1° (V) (pH = 0 ; 25°C)	المشر
عدم اللون	أزرق بنفسجي	+0.24	سافر اتون
عدم اللون	أحمر بنفسجي	+0.24	الأحمر المعكمل
أصفر	أزرق	+0.29	إنديفو كارمن
عدم اللون	أزرق	+0.34	رباعي سلفونات الإنديفو
عدم اللون	أزرق محر	+0.41	أزرق نوك (كبريتات)
أحمر بنفسجي	أصفر	+0.525	كاكتوبيلين
عدم اللون	أزرق	+0.53	الميلتون الأزرق
عدم اللون	أزرق	+0.53	بود - مطبوخ الشاء
عدم اللون	بنفسجي	+0.56	ثيونين
أزرق	أصفر مسر	+0.57	أميدو الأسود 10B
عدم اللون	أزرق	+0.58	كربيزول الأزرق
عدم اللون	أزرق	+0.67	ثنائي كلورو فينول
عدم اللون	أزرق بنفسجي	+0.712	فاريمين أزرق B
عدم اللون	أزرق بنفسجي	+0.76	ثنائي فينيل أمين
عدم اللون	أحمر قرمزي	+0.78	ثنائي ميثيل نفقيدين
عدم اللون	أحمر بنفسجي	+0.84	ثنائي فينيل أمين سلفونيك
عدم اللون	أحمر قرمزي	+0.89	محض فينيل لنترانيليك
أخضر مصفر	أحمر بنفسجي	+0.99	أبرورو غالوسين A
أحمر	أزرق	+1.03	ثنائي بيريدين حديد ثلثي
برتقالي محر	أزرق	+1.06	فينانترو كلوريد
عدم اللون	أزرق بنفسجي	+1.12	ثنائي محض الكاربوكسيل
أحمر	أزرق	+1.14	فينانترولين حديد ثلثي
أحمر	أزرق	+1.25	تيربوريدين حديد ثلثي

تعامل مشعرات الأكسدة والإرجاع معاملة مشعرات المعايرات السابقة في تحديد مجال

تغيره اللوني. فمن أجل رؤية الشكل المؤكسد للمشر يجب أن يكون:

$$\frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{Red}]} = \frac{10}{1}$$

بالتعويض في علاقة فرنست نجد:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{10}{1}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n}$$

أما لرؤية الشكل المرجع يجب أن يكون:

$$\frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{Red}]} = \frac{1}{10}$$

بالتحويض في علاقة نرست نجد:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{10}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n}$$

إذاً مجال التغيير اللوني لمشعر الأكسدة والإرجاع يقع ضمن الكمون التالي:

$$E = E^\circ \mp \frac{0.059}{n} \quad (1)$$

فعلى سبيل المثال: مشعر 10 فينانترولين الحديد الثنائي له كمون إرجاع قياسي $E^\circ = 1.11V$ و $n=1$, فيكون مجال تغييره اللوني بعد التطبيق بالعلاقة السابقة (1) يقع ضمن المجال:

$$E = 1.11 \mp \frac{0.059}{n} = 1.11 \pm 0.059$$

$E=(1.169-1.051)V$ أي أن المحاليل التي تمتلك كمون أقل من $1.051V$ يكون المشعر بشكله المرجع ولونه أحمر وفي المحاليل التي كمونها أكبر من $1.169V$ يكون المشعر بشكل المؤكسد ولونه أزرق بنفسجي.

18-6- تطبيقات على معايرات الأكسدة والإرجاع:

18-6-1 معايرة برمغنتات البوتاسيوم بحمض الأوكساليك (حمض الحماض).

تُعدّ مادة برمغنتات البوتاسيوم مادة مؤكسدة قوية ذات سعة مؤكسدة عالية إلا أنها تتفكك عند تعرضها للضوء كما يشوب البرمنغنتات كمية قليلة من ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 والذي يعمل كحفاز في تفكك البرمنغنتات. إن حفظ محلول البرمنغنتات في أووعية زجاجية يؤدي مع الزمن لتشكيل كميات جديدة من ثنائي أكسيد المنغنيز بسبب وجود آثار من المواد العضوية العالقة في أثناء تحضير محاليلها، لذلك يجب تقليس البرمنغنتات قبل استخدامها في المعايرات لمعرفة تركيز مادة مجهرولة. تقليس البرمنغنتات بحمض الأوكساليك (حمض الحماض) أو ملحه أوكسالات الصوديوم في وسط حمضي من حمض الكبريت وعند درجة حرارة 90-96°C، إذ إن ارتفاع درجة الحرارة قد يؤدي لنفكك الأوكسالات، كما لا يمكن

استخدام حمض الآزوت كوسط حمض لأنه بحد ذاته جسم مؤكسد وأيضاً لا يمكن استخدام حمض كلور الماء كوسط حمضي لأن البرمنغنات تؤكسده وتطلق غاز الكلور.



بحسب تركيز برمنغنات البوتاسيوم من قانون المعايرة:



لا تحتاج هذه المعايرة إلى مشعر كما ذكرنا سابقاً لأن برمنغنات البوتاسيوم تُعد مشعرًا بحد ذاته.

18-6-2 معايرة ملح مور ببرمنغنات البوتاسيوم:

تستخدم برمنغنات البوتاسيوم المقيسة مسبقاً بحمض الأوكساليك في معايرة ملح مور $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ حيث يعمل البرمنغنات على أكسدة الحديد الثنائي في ملح مور إلى الحديد الثلاثي في وسط حمضي من حمض الكبريت.



لایمكن الاستعاضة عن ملح مور بملح كبريتات الحديد على الرغم من احتواء كليهما على الحديد الثنائي وذلك بسبب أكسدة كبريتات الحديد بواسطة أكسجين الهواء مما يجعل المعايرة غير دقيقة.

18-6-3 المعايرة اليودية:

تعتمد المعايرات اليودية على استخدام اليود في المعايرة حيث يوجد الكثير من المواد المرجعة التي يمكن أن تتفاعل مع اليود (الجدول 19-3) وبعض المواد المؤكسدة التي تستطيع أن تؤكسد ألوان اليود من محلول يود البوتاسيوم إلى اليود الحر. لذلك يستعمل في الحالة الأولى محليل اليود كمادة كاشفة (يُعابر بها)، وفي الحالة الثانية يُعابر اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من تيوكربونات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

الجدول (3-18) المواد المرجعة المستخدمة في المعايرة اليودية

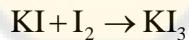
المادة المراد تعينها التفاعـل

Copper(II)	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI}(s) + \text{I}_2$
Gold(III)	$\text{Au}^{3+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{AuI}(s) + \text{I}_2$
Arsenic(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Antimony(V)	$\text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
HClO	$\text{HClO} + 2\text{I}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$
Br_2	$\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$
ClO_3^-	$\text{ClO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{I}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
BrO_3^-	$\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{I}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
IO_3^-	$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
IO_4^-	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 7\text{I}^- \rightleftharpoons 4\text{I}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
I^-	$\text{I}^- + 3\text{Cl}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 6\text{Cl}^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$ $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
NO_2^-	$2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
MnO_4^-	$2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$
CrO_4^{2-}	$2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{I}^- + 16\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$
Iron(III)	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
MnO_2	$\text{MnO}_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

إن اليود الحر قليل الانحلال في الماء ولكنه ينحل بسهولة في محلول يود البوتاسيوم

بسبب تشكل الشاردة المعقده I_3^-

$$E^\circ = 0.535\text{V}$$



لهذا عندما يتطلب تحضير تركيز معين من اليود فإنه سيحضر محلول مركز من KI_3 ومن ثم يمدد من هذا محلول حسب المطلوب. يستخدم مطبوخ النشاء كمشعر لمعرفة نقطة نهاية المعايرة.

نقسم المعايرات اليودية كغيرها من المعايرات إلى ثلاثة أنواع:

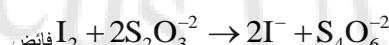
أولاً - المعايرة المباشرة:

يستخدم اليود مباشرة في معايرة المادة المدروسة كما في معايرة القصدير.



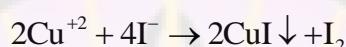
ثانياً - المعايرة العكسية:

يُضاف اليود إلى العينة بكمية فائضة ثم يُغيّر الفائض بمحلول تيوکبريتات الصوديوم.

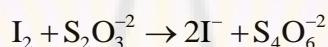


ثالثاً - المعايرة غير المباشرة:

تستخدم المعايرة غير المباشرة عندما لا يمكن تطبيق المعايرة المباشرة وذلك لعدم وجود مشعر مناسب مثلاً، وتُعد معايرة كبريات النحاس بمحلول تيوسلفات الصوديوم (تيوكبريتات) مثلاً تطبيقاً لهذه المعايرة. حيث لا يوجد مشعر مناسب لـ معايرة كبريات النحاس بتيوسلفات الصوديوم لذلك يلجأ إلى إضافة كمية فائضة من يود البوتاسيوم الذي يتفاعل مع أيون النحاس الثنائي Cu^{+2} مُرجعاً إياه إلى النحاس الأحادي.



ثم يُعاير اليود الحر الناتج بمحلول تيوكلبريتات الصوديوم.



يستخدم النشاء كمشعر لمعرفة نقطة نهاية المعايرة حيث يُعد زوال اللون الأزرق لمطبوخ النشاء دليلاً على نهاية المعايرة. يحسب تركيز محلول كبريات النحاس من العلاقة التالية:

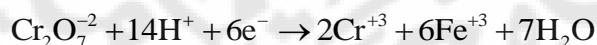
عدد مكافئات كبريات النحاس = عدد مكافئات اليود الحر = عدد مكافئات تيوكلبريتات الصوديوم
أي أن:

عدد مكافئات كبريات النحاس = عدد مكافئات تيوكلبريتات الصوديوم

كبيريات النحاس $N_1 V_1 = N_2 V_2$ تيوكلبريتات الصوديوم

18-6-4- معايرة ملح مور بثنائي كرومات البوتاسيوم:

يُعاير ملح مور بمحلول ثانوي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي من حمض الكبريت باستخدام مشعر ثانوي فينيل أمين حيث يدل ظهور اللون الأزرق على الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة.



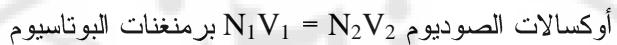
مثال:

حُلّت عينة وزنها 0.6 غ تحتوي على أوكسالات الصوديوم في 100 مل من الماء، ثم عويرت في وسط حمضي من حمض الكبريت بواسطة محلول برمغنتات البوتاسيوم المقيس (0.08N) فاستهلك منه 13.5 مل. احسب:

1- نظامية أوكسالات الصوديوم.

2- النسبة المئوية لأكسالات الصوديوم الموجودة في العينة.

الحل: يطبق قانون المعايرة لحساب نظامية أوكسالات الصوديوم



$$0.08 \times 13.5 = N_2 \times 100$$

$$\Rightarrow N_2 = 0.01 \quad \text{نظامية أوكسالات الصوديوم}$$

لحساب النسبة المئوية نحسب عدد الغرامات النقية من الأوكسالات من 100 مل.

$$N = \frac{g/L}{E} = \frac{X}{\frac{166}{2}} = 0.01$$

$$X = 0.83 \text{ g/L}$$

نحسب عدد غرامات الأوكسالات النقية.

كل 1000 مل من المحلول يحتوي 0.83 غ من الأوكسالات النقية

100 مل من المحلول تحتوي Y غ من الأوكسالات النقية

$$y = \frac{0.83 \times 100}{1000} = 0.083 \text{ g/100 mL}$$

نحسب النسبة المئوية للأوكسالات النقية:

كل 0.6 غ عينة تحتوي 0.083 غ أوكسالات نقية

100 غ عينة تحتوي W غ أوكسالات نقية

$$W = 13.3\%$$

الفصل التاسع عشر

الطريقة الكمونية Potentiometry

يستخدم مقياس الكمون في دراسة معايرات الأكسدة والإرجاع وهنا يجب معرفة نوع الخلايا الكهروكيمائية المستخدمة في قياس الكمون.

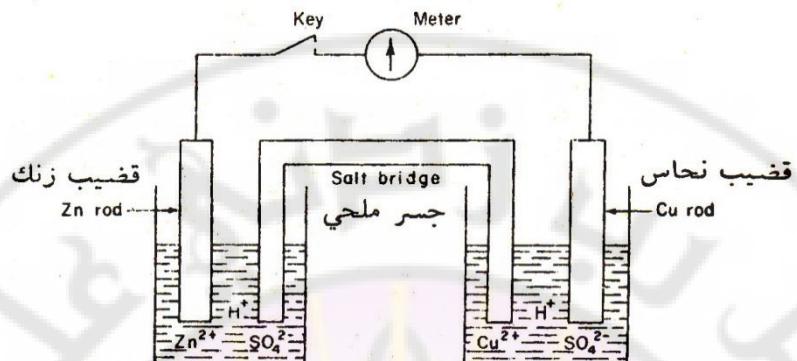
19-1 الخلايا الكهروكيمائية

تتألف الخلية الكهروكيمائية electrochemical cells بشكل عام من زوج من الإلكترودات الناقلة المصنعة من المعادن مغموس كل إلكترود في محلول كهروليتي مناسب بحيث تحدث عملية الأكسدة على سطح الكترود والإرجاع على سطح الإلكترود الآخر. هناك نوعان من الخلايا الكهروكيمائية وهي الخلايا الغلافانية والخلايا الكهروليتية.

أ - الخلايا الغلافانية Galvanic Cells: هي خلايا يحدث فيها تغير كيميائي تلقائي وتنشئ طاقة كهربائية، بحيث يمكن تحويل الطاقة الكهربائية إلى عمل مفيد مثل المدخرة الرصاصية.

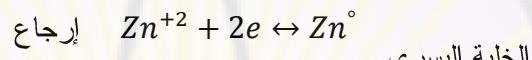
ب - الخلايا الكهروليتية Electrolytic: تحتاج هذه الخلايا طاقة كهربائية من خارج الخلية لإحداث التفاعل على الإلكترود، حيث تحدث التفاعلات بشكل لائق عن طريق توليد كمون خارجي من الخلية مثل الطلاء بالكريوم.

يوضح الشكل (19-1) خلية غلافانية تتألف من: بيشر يحتوي على قضيب من الزنك مغمور في محلول لكبريتات الزنك وقضيب من النحاس في بيشر آخر مغمور في محلول كبريتات النحاس، يوصل بين المحلولين جسر ملح salt bridge مكون من أنبوب زجاجي على شكل حرف (U) يحتوي على محلول كهروليتي مركز (KCl). يوصل القضيبان بجهاز قياس الكمون، فعندما تغلق الدارة بوساطة المفتاح (Key) يمر التيار خلال الأسلام والقضبان والمحلول والجسر الملحي، هذا ويسمح الجسر الملحي بمرور التيار الكهربائي بين المحلولين دون أن يحصل مزج لكلا المحلولين. بعد إغلاق الدارة يعطي مقياس الكمون كموناً قدره (1.1V) وهذا دليل على حدوث تفاعلات كيمائية في كلا البيشيرين.

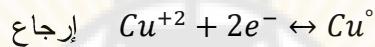


الشكل (1-19) خلية غلفانية

تكتب التفاعلات على النحو التالي:

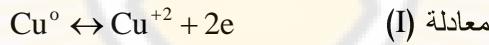


ال الخلية اليسرى
أكسدة $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e$

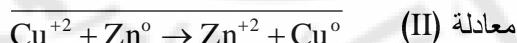
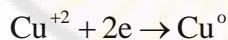


ال الخلية اليمنى
أكسدة $\text{Cu}^{\circ} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2e$

طالما تفاعلات الأكسدة والإرجاع تحدث معاً يمكن كتابة المعادلات السابقة على النحو التالي:



أو:



إذا حدث التفاعل وفق المعادلة (I) فهذا يعني زيادة في وزن قضيب الزنك ونقصانًا

في وزن قضيب النحاس يتراافق بزيادة تركيز (Cu^{+2}) ونقصان تركيز (Zn^{+2}). أما إذا حدث

التفاعل (II) فسوف يحدث عكس ما ذكرنا. عند الدراسة وجد أن التفاعل (II) هو الذي

يحدث حيث إن ذرات قضيب الزنك تتآكسد إلى أيونات Zn^{+2} , تتحرر الإلكترونات عند

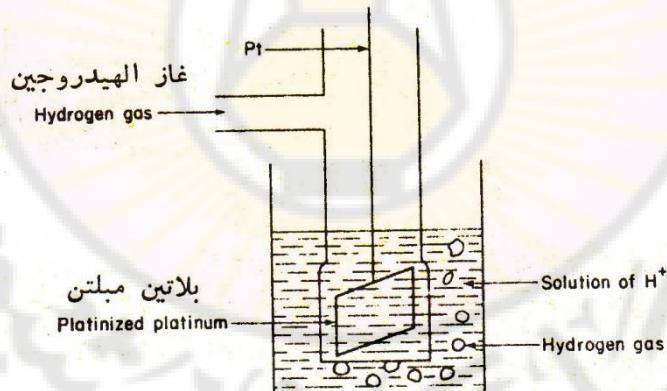
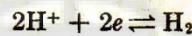
قضيب الزنك وتتساب خلال الأسلامك الخارجية إلى قضيب النحاس فتشهد مع أيونات النحاس

الثاني مرحلة إياها إلى معدن النحاس الذي يطلق قضيب النحاس بطبقة حمراء اللون يرافق

ذلك زوال اللون الأزرق لمحلول كبريتات النحاس. لا يمكننا قياس كمومن نصف الخلية تجريبياً لذلك يجب استخدام نصف خلية خاصة كمعيار يمكن مقارنته لنصف الخلية الأخرى بواسطتها. يستخدم عادة كمومن الكترود الهيدروجين النظامي NHE.

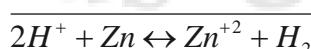
2-19- إلكترود الهيدروجين النظامي :

يستخدم إلكترود الهيدروجين النظامي (NHE) كإلكترود يمكن قياس الكمومات الأخرى بالنسبة له حيث يبلغ كمومنه الصفر. إذا أردنا تحديد كمومن نصف الخلية Zn^{+2} - Cu مثلاً يوصل كل نصف الخلية مع NHE ثم يقياس كمومن الخلية، حيث يدل قيمة الكموم على فرق الكموم بين الإلكترودين في الخلية. وبما أن كمومن إلكترود الهيدروجين دوماً صفر فإن قراءة مقاييس الكموم تدل على كمومن الإلكترود المستخدم في نصف الخلية الأخرى والمراد قياسه، الشكل .(2-19)

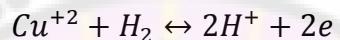
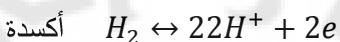
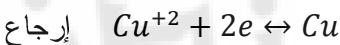


الشكل (2-19) إلكترود الهيدروجين النظامي.

إن الكموم المقلس في حالة خلية مؤلف من إلكترود الهيدروجين النظامي و Zn^{+2} - Zn مساوٍ لـ 0.763V حيث تحدث التفاعلات التالية:



أما في حالة خلية مكونة من إلكترود الهيدروجين النظامي $\text{Cu}^{+2}-\text{Cu}$ فإن قيمة مقاييس الكمون هي 0.337V وتحدد التفاعلات التالية:



يتضح من المعادلات السابقة ومن خلال مقارنة قيم الكمون الناتجة أن الإلكترود الزنك يتصرف كمصدر (Anode) يحدث عليه عملية الأكسدة، والإلكترود النحاس يتصرف ككاتود (Cathode) يحدث عليه عملية الإرجاع حيث تعكس قيمة الكمون الأكبر للزنك الميل الأكبر له نحو الأكسدة.

19-3-3- الإلكترودات المرجعية المستخدمة في قياس الكمون:

الإلكترودات المرجعية المستخدمة في قياس الكمون يجب أن يتتصف بميزات تجعلها

مفيدة للعمل ومن هذه الميزات:

- 1- يجب أن يحضر الإلكترود بسرعة ومن مواد يمكن الحصول عليها بسهولة.
- 2- يمكن الحصول على كمون صحيح بشكل سريع.
- 3- يجب أن يكون كمون الإلكترود ثابتاً لمدة طويلة عند التخزين.
- 4- يجب أن لا يعاني الإلكترود من البطء الحراري Thermal hysteresis.
- 5- يجب أن يكون كمون الإلكترود ذاته إذا سخن بفعل درجة الحرارة ثم عاد إلى درجة حرارته الأصلية.

من أهم الإلكترودات المرجعية:

19-3-1- الإلكترود الكلوميل المشبع (SCE).

يوضح الشكل (19-3) تصميم الإلكترود الكلوميل المشبع حيث يمكن تمثيل نصف

ال الخلية وتفاعلها كالتالي:

نصف الخلية (مشبع) $\text{Hg}/\text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{saturated})$

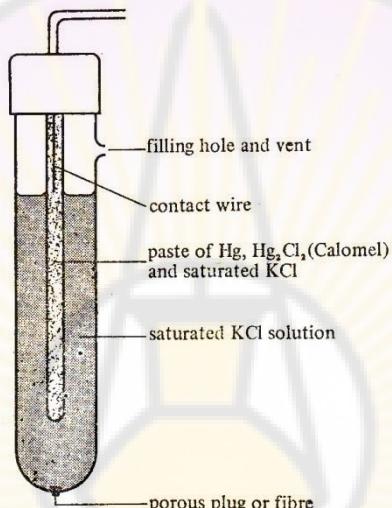


يعطى كمون نصف الخلية بعد التعويض ب العلاقة ترنسنست كالتالي:

$$E = E_{\text{Hg}, \text{Cl}_2, \text{Hg}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

حيث $E^{\circ}=0.267$

يلاحظ أن كموم نصف الخلية يعتمد على تركيز أيونات الكلور. تتميز إلكترود الكالوميل بأنه سهل التحضير وأكثر حساسية لتغير درجات الحرارة مقارنة بأنواع إلكترود الكالوميل المرجعية الأخرى الحاوية كلور البوتاسيوم.



الشكل (3-19) إلكترود الكالوميل المشبع

3-2-3-2- إلكترود الفضة - كلوريد الفضة

يوضح الشكل (4-19) تصميم إلكترود الفضة - كلوريد الفضة

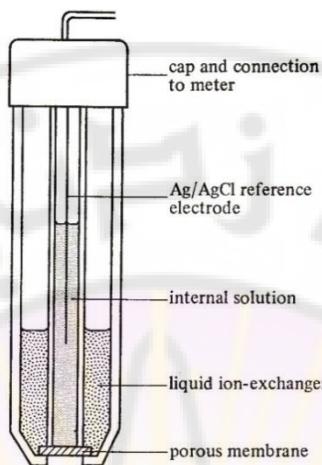
يمثل نصف الخلية للالكترود وتفاعلها كالتالي:



يعطى كمومه من العلاقة:

$$E = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} + \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

يعتمد كموم الإلكترود كما في إلكترود الكالوميل على تركيز أيونات الكلور في شروط الإشباع (Saturated).



الشكل (4-19) الكترود الفضة - كلوريد الفضة

19-4 تمثيل الخلية وحساب الكمون:

يساعد حساب كمون الخلية في التنبؤ بمدى حدوث تفاعل الأكسدة والإرجاع وتغيير الكمون كتابع للبيركيرز، عندما يراد حساب كمون الخلية لابد من اتباع القواعد التالية في تمثيل الخلية أولاً وهي:

- 1- الجزيئات والعناصر والغازات ومواد الالكترونيود تمثل بوساطة الرموز الكيميائية أما تركيز الأيونات والجزيئات والضغوط الجزئية للغازات فيعبر عنها بالأقواس () .
- 2- يمثل الخط العمودي (I) الحدود بين طورين مختلفين للمحلول أو بين طور الإلكترون وطور المحلول.
- 3- يمثل الخطان العموديان (II) تمساً كهربائياً كالجسر الملحي بين نصف الخلية والذي يكون عنده فرق الكمون مساوياً للصفر.
- 4- يعد الإلكترونيود الأيمن في الخلية الغلافانية مهبطاً مشحوناً إيجابياً يجري عنده الإرجاع والإلكترون الأيسر مصدعاً مشحوناً سلباً يجري عنده الأكسدة.
- 5- يعطى تغير الطاقة الحرية للمواد المتفاعلة في حالتها القياسية بالعلاقة:

$$\Delta G^\circ = nFE^\circ$$

حيث: ΔG° تغير الطاقة الحرية القياسية (جول).

n عدد الإلكترونات المترادفة في التفاعل.

F عدد فارادي ويساوي 96500 كولون.

E° كمون الخلية في الشروط القياسية.

إذا كان تغيير الطاقة الحرية سالباً (خلية موجبة E) فهذا يعني أن التفاعل يحدث تقائياً (خلية غلافية). وأما إذا كانت الطاقة الحرية موجبة (خلية سالبة E) فإن التفاعل غير تقائي ويلزم إعطاء طاقة للتفاعل حتى يحدث في الاتجاه المطلوب (خلية تحليل كهربائية).
يُحسب كمون الخلية باستخدام كمون الإرجاع:

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{right(Red)}}^{\circ} - E_{\text{left(Red)}}^{\circ}$$

أما كمون نصف الخلية كتابة للبيركيرز يحسب من معادلة ترنست:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

من أجل تفاعل:



مثال (1): اكتب التمثيل الرمزي للخلية التالية وحدد اتجاه التفاعل:



الحل:

إن الطرف الأيمن هو المهبط ويمثل الإلكترود الذي يحدث عليه إرجاع أما الطرف الأيسر هو المصعد ويمثل الإلكترود الذي يحدث عليه الأكسدة لذلك يكتب التفاعل على النحو التالي:



لتحديد اتجاه التفاعل بحسب كمون الإرجاع:

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{right(Red)}}^{\circ} - E_{\text{left(Red)}}^{\circ}$$

حيث إن:

$$E_{\text{Zn/Zn}^{+2}}^{\circ} = -0.763\text{V} \quad \text{و} \quad E_{\text{Cu/Cu}^{+2}}^{\circ} = 0.337\text{V}$$

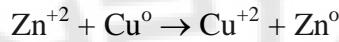
$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = 0.337 - (-0.763) = +1.100\text{V}$$

بما أن الكمون موجب فهذا يعني أن التفاعل يحدث بشكل تقائي كما هو مكتوب (خلية غلافية).

مثال (2): اكتب التمثيل الرمزي للخلية التالية وحدد اتجاه التفاعل:



يمثل الطرف الأيمن المهبط ويمثل الإلكترود الذي يحدث عنده الإرجاع أما الطرف الأيسر هو المصعد ويمثل الإلكترود الذي يحدث عنده الأكسدة لذلك يمكن تمثيل تفاعل الخلية كالتالي:



لتحديد اتجاه التفاعل بحسب كمون الإرجاع:

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{right(Red)}}^{\circ} - E_{\text{left(Red)}}^{\circ}$$

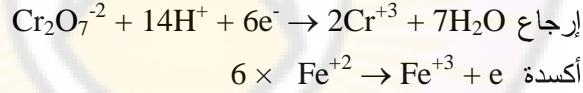
$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = -0.763 - (-0.337) = -1.100\text{V}$$

بما أن الكمون سالب فهذا يعني أن التفاعل لانهائي (\leftrightarrow) (خلية كهربائية) وهنا يجب مد الجملة بالطاقة من الوسط الخارجي ليحدث التفاعل في الاتجاه المكتوب (\rightarrow).

مثال (3): احسب كمون الخلية وحدد اتجاه التفاعل واكتب أنصاف التفاعلات للخلية التالية، ثم احسب تغيير الطاقة الحرارة:

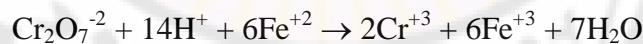
Pt | Fe⁺²(0.01M), Fe⁺³(0.001M), H⁺(0.1M) || Cr₂O₇⁻²(0.02M), Cr⁺³(0.005M), H⁺(0.1M) | pt
الحل:

الطرف الأيمن هو المهبط ويحدث عنده الإرجاع بينما الطرف الأيسر المصعد ويحدث عنه الأكسدة. تكتب أنصاف التفاعلات كالتالي:



وجمع المعادلتين السابقتين

بعد ضرب المعادلة الثانية بـ 6 وجمع المعادلتين السابقتين نحصل على معادلة الخلية:



لتحديد اتجاه التفاعل يحسب كمون الإرجاع:

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{right(Red)}}^{\circ} - E_{\text{left(Red)}}^{\circ}$$

حيث إن:

$$E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}}^{\circ} = 0.70\text{V} \quad \text{و} \quad E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}/\text{Cr}^{+3}}^{\circ} = 0.93\text{V}$$

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = 0.93 - 0.700 = 0.23\text{V}$$

بما أن الكمون موجب فإن التفاعل يحدث تلقائياً بالاتجاه المكتوب (\rightarrow) نحو اليمين.

نحسب كمون الخلية من علاقة ترنست كالآتي:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2} - \left(E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} \right)$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.93 + \frac{0.059}{6} \log \frac{(0.02)(0.1)^{14}}{(0.005)^2} - 0.700 - \frac{0.059}{1} \log \frac{0.001}{0.01} = 0.180 \text{V}$$

يحسب تغيير الطاقة الحرية من العلاقة:

$$\text{حيث } n=6$$

$$\Delta G = -nFE = -6(96500)(0.180)$$

$$\Delta G = 104.22 \text{ K.J}$$

١٩-٥- دراسة منحنى معايرة الأكسدة والإرجاع كمونياً

يمكن التنبؤ عن شكل منحنى المعايرة من خلال مايلي:

1. يكون منحنى المعايرة تكاملاً تزديداً عند معايرة جسم مرجع (له كمون إرجاع قياسي° صغير مقارنة بكمون الجسم المؤكسد المتفاعل معه كما في معايرة الحديد الثنائي (ملح مور) ببرمنغفات البوتاسيوم أو ثانوي كرومات البوتاسيوم.
2. يكون منحنى المعايرة تكاملاً تناصرياً عند معايرة جسم مؤكسد بجسم مرجع كما في معايرة ألوانات السيريوم رباعي بملح مور (حديد ثانوي).

تبعاً لما ذكر أعلاه فإنه لرسم منحنى المعايرة في كلتا الحالتين يجب قياس الكمون عند:

1. منتصف المعايرة حيث تكون قيمة الكمون المقاس مساوية لكمون الإرجاع القياسي للثانية المدروسة.
2. عند نقطة التكافؤ (100% من المعايرة) تكون قيمة الكمون المقاس عائدة لكلاً من كمون الإرجاع القياسي للمادة المدروسة والمادة المستخدمة في المعايرة (المادة الكاشفة).
3. عند ضعفي المعايرة (أي عند 200% من المعايرة) تكون قيمة الكمون المقاس مساوياً لكمون الإرجاع القياسي للمادة الكاشفة.

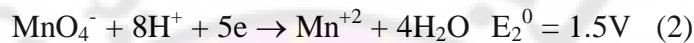
١٩-٥-١- دراسة منحنى معايرة الحديد الثنائي ببرمنغفات البوتاسيوم:

تُعد هذه المعايرة تطبيقاً لمعايرة جسم مرجع بجسم مؤكسد حيث يُعاير محلول من كبريتات الحديد تركيزه 0.1M وحجمه 10 مل بواسطة محلول من ببرمنغفات البوتاسيوم

تركيزه $0.02M$ في وسط من حمض الكبريت تركيزه $1M$ ولرسم منحنى المعايرة لهذا النوع

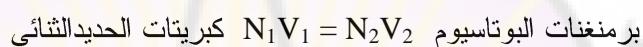
من معايرات أكسدة - إرجاع نتبع ما يلي:

نكتب معايرات الأكسدة والإرجاع لأنصاف التفاعلات الحاصلة بالشكل التالي:



حيث: E_1^0, E_2^0 يمثلان كمون الإرجاع القياسيين للثائيتين المتفاعلتين.

يحسب حجم برمغناط البوتاسيوم المستهلك للوصول إلى نقطة التكافؤ من العلاقة التالية:



وبما أن المواد المتفاعلة تراكيزها مقدرة بالمولية لذلك يجب أن تحول إلى النظامية

بالنسبة لتركيز البرمنغانات والكبريتات وذلك بالعودة للمعادلة (1) و(2):

$$N = n \cdot M$$

تركيز برمغناط البوتاسيوم: $N = 5 \times 0.02 = 0.1 \text{ eq.g/L}$

وتركيز كبريتات الحديد الثنائي $N = 1 \times 0.1 = 0.1 \text{ eq.g/L}$

وبما أن نظامية المواد المتفاعلة متساوية لذلك تتفاعل المواد بحجم متساوية وبالتالي

بالتغيير في علاقة المعايرة الحجمية نجد:

$$0.1 \times 10 = 0.1 \times V_2$$

$$V_2 = 10 \text{ ml}$$

حيث V_2 يمثل الحجم اللازم من برمغناط البوتاسيوم للوصول إلى نقطة التكافؤ. برسم

المنحنى العياري $E=f(V)$ بعد حساب قيمة الكمون عند المراحل التالية من المعايرة.

أ - قبل بدء المعايرة:

يحتوي وعاء التحليل على ثنائية الحديد $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ فقط وبالتالي الكمون في هذه

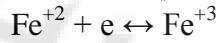
النقطة يتعلق بشانية الحديد وبما أن Fe^{+3} يكون بكمية قليلة ناتجة عن الأكسدة الجزئية

لأيونات الحديد الثنائية Fe^{+2} ولا يمكن تحديد تركيزه لذلك لا يمكن تحديد كمون محلول نظرياً

قبل بدء المعايرة.

ب - في أثناء المعايرة:

عند إضافة كميات قليلة من البرمنغتان (أي قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ). في هذه الحالة تتفاعل الكمية المضافة من البرمنغتان كلياً ويتشكل عوضاً عنها وبكميات مكافئة لها Fe^{+3} وبالتالي الثنائي العاملة هي ثانية الحديد:



$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{n} \log \left[\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}} \right]$$

تحسب قيم الكمون عند النقاط التالية:

- 1 - عند إضافة 1مل من البرمنغتان أي يتأكسد 1مل من Fe^{+2} وتتشكل بالمقابل كمية مكافئة من Fe^{+3} ويبقى في المحلول 9مل من Fe^{+2} لم يتفاعل، أما الحجم الكلي أصبح 11مل.
- نعرض في علاقة نرست فجد:

$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{0.1 \times \frac{1}{11}}{0.1 \times \frac{9}{11}}$$

$$E = 0.77 + 0.06 \log \frac{1}{9} = 0.71V$$

- 2 - عند معايرة 50% من أيونات الحديد الثنائي Fe^{+2} أي عند إضافة 5مل من البرمنغتان وتتشكل بالمقابل كمية مكافئة لها من Fe^{+3} ويبقى في المزيج 50% من Fe^{+2} دون تفاعل أي 5مل وبالتالي الكمون يساوي إلى:

$$E = 0.77 + \log \frac{5}{5} = 0.77V$$

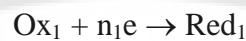
أي عند نقطة تكافؤ 50% من المعايرة يكون كمون الثنائي العاملة مساوياً إلى الكمون القياسي الإرجاعي للثنائية المدرosa (ثانية الحديد) وبالطريقة نفسها يمكن حساب كمون المحلول عند عدة نقاط قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ.

ج - عند نقطة التكافؤ:

يكون في هذه الحالة كمون المحلول ناتجاً عن كموني الثنائيتين معاً وبما أن كمون كل ثنائية يكون دائماً عند التوازن مساوياً لكون المحلول أي:

$$E = E_1 = E_2$$

فمثلاً كمون الثنائيّة الأولى:

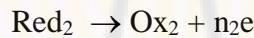


$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

نضرب الطرفين بعدد الإلكترونات المتبادل فيصبح:

$$n_1 E = n_1 E_1^0 + 0.06 \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \quad (1)$$

بينما كمون الثنائيّة الثانية:



$$E = E_2 = E_2^0 + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

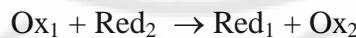
وبضرب طرفي العلاقة بـ n_2 فنجد أن العلاقة لن تتغير:

$$n_2 E = n_2 E_2^0 + 0.06 \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad (2)$$

نجمع العلقتين (1) و (2) فنحصل على:

$$\begin{aligned} n_1 E + n_2 E &= n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + 0.06 \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} + 0.06 \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \\ E(n_1 + n_2) &= n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + 0.06 \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \cdot \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \end{aligned} \quad (3)$$

والمعادلة الحاصلة هي:



وبما أنه عند نقطة التكافؤ يكون: $[Ox_1] = [Red_2] \rightarrow 0$ يقترب من الصفر وتركيز

$[Red_1] = [Ox_2]$ ، وبالتعويض بالعلاقة (3) نجد أن ما ضمن اللوغاريتم أصبح يساوي الواحد:

$$E(n_1 + n_2) = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + \log(1)$$

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)} \quad (4)$$

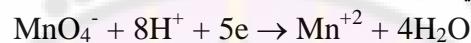
وبالتالي فإن قيمة الكمون عند نقطة التكافؤ هي:

$$E = \frac{1 \times 0.77 + 5 \times 1.51}{1 + 5} = 1.39 \text{ V}$$

د- بعد نقطة نهاية المعايرة:

تكون أيونات Fe^{+2} قد انتهت وأصبحت الشافية العاملة هي شافية البرمنغمانات يحسب

منها كمون المحلول الآتي:



$$E = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

1- لحساب قيمة الكمون عند نقطة 150% من المعايرة أي عند إضافة 15 مل من البرمنغمانات وبالتالي أصبح الفائض في المحلول 5 مل منها، أما تركيز أيونات $[\text{Mn}^{+2}]$ في المحلول فبقي مساوياً إلى تركيز أيونات الحديد الثنائي Fe^{+2} الذي كان في المحلول.

$$[\text{MnO}_4^-] = 0.02 \times \frac{5}{15} = 0.067 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Mn}^{+2}] = 0.02 \times \frac{10}{15} = 0.013 \text{ mol/L}$$

وبما أن تركيز أيونات الهيدروجين مساوياً $[\text{H}^+] = 1$

بالتعويض في علاقة نرنست السابقة نجد أن:

$$E = 1.51 + \frac{0.06}{5} \log \frac{0.067 \times 1}{0.013}$$

$$E = 1.51 + 0.012(-3) = 1.506 \text{ V}$$

2- أما قيمة الكمون عند النقطة 200% من المعايرة:

أي عند إضافة 20 مل من البرمنغمانات بمعنى آخر هناك فائض بمقدار 10 مل منها وحجم المحلول الكلي 30 مل وكمية $[\text{Mn}^{+2}]$ القيمة الناتجة نفسها عند نقطة التكافؤ الناتج عن تفاعل 10 مل فقط من MnO_4^- .

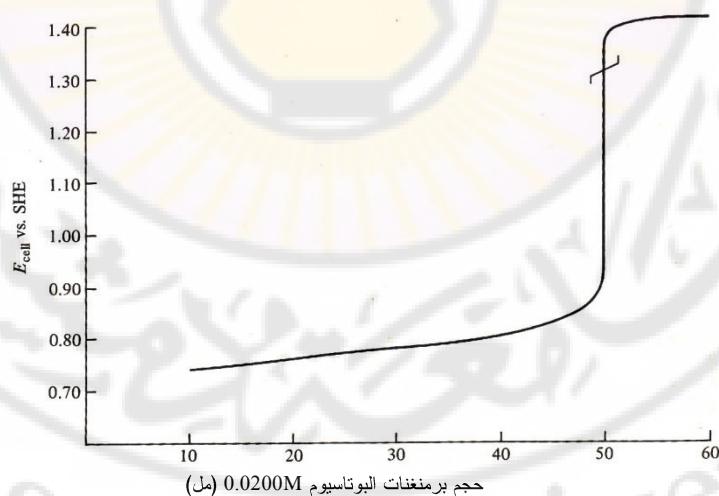
$$E = 1.51 + \frac{0.06}{5} \log \frac{10}{10} = 1.51 \text{ V}$$

الجدول (19-1) يبين نتائج قيم الكمون المحسوبة لهذه المعايرة والشكل (20-5).

يوضح الرسم البياني لهذه المعايرة.

الجدول (19-1) نتائج قيم الكمون الناتجة عن معایرة 10 مل من كبريتات الحديدی تركیزه 0.1M بمحلول من برمونغات البوتاسيوم تركیزه 0.02M

E(V)	الأيونات الأساسية في المحلول	حجم الفاينص (ml)		حجم المزيج (ml)	V (ml) MnO_4^-
		MnO_4^-	Fe^{+2}		
غير محدد	Fe^{+2}	0	10	10	0
0.71	$\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}$	0	9	11	1
0.77	$\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}$	0	5	15	5
0.83	$\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}$	0	1	19	9
0.89	$\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}$	0	0.1	19.9	9.9
1.39	$\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}$	0	0	20	10
1.49	$\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}, \text{MnO}_4^-$	0.1	0	20.1	10.1
1.50	$\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}, \text{MnO}_4^-$	1	0	21	11
1.506	$\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}, \text{MnO}_4^-$	5	0	25	15
1.51	$\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}, \text{MnO}_4^-$	10	0	30	20



الشكل (19-5) منحنى معایرة 10 مل من كبريتات الحديدی تركیزه 0.1M بمحلول من برمونغات البوتاسيوم تركیزه 0.02M

١٩-٥-٢- معايرة أيونات السيريوم الرباعي بالحديد الثنائي:

تُعد هذه المعايرة تطبيقاً لمعايرة جسم مؤكسد بجسم مرجع حيث:

يُعاير محلول من أيونات السيريوم الرباعي حجمه 10 مل وتركيزه 0.1N بمحلول من الحديد الثنائي تركيزه 0.1N ، لرسم منحنى المعايرة نتبع الخطوات نفسها التي ذكرت سابقاً في معايرة جسم مرجع مؤكسد من حيث:

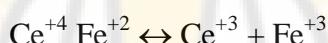
كتابة التفاعلات النصفية والتفاعل الكلي، حساب قيمة كمون المحلول عند النقاط التالية:

أ - قبل بدء المعايرة، ب - عند 50% من المعايرة، ج - عند 100% من المعايرة. ثم رسم منحنى المعايرة.

نكتب التفاعلات النصفية كالتالي:



أما التفاعل الكلي فيتمثل بالشكل التالي:



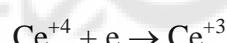
تحسب قيمة كمون المحلول عند:

أ- قبل بدء المعايرة:

يكون في محلول أيونات السيريوم الرباعي Ce^{+4} وبالتالي الثنائية هي $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ وبما أن تركيز Ce^{+3} الناتج عن الإرجاع الجزيئي لـ Ce^{+4} غير معروف لذلك لا يمكن تحديد كمون المحلول عند هذه النقطة.

ب - عند 50% من المعايرة (أي عند منتصف المعايرة):

عند إضافة كمل من محلول الحديد الثنائي تكون الثنائية العاملة هي $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ والكمون في منتصف المعايرة يكون فيه تركيز السيريوم الثلاثي المتشكل $[\text{Ce}^{+3}]$ يساوي تركيز السيريوم الرباعي $[\text{Ce}^{+4}]$ غير المتفاعل أي أن:



$$E = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ce}^{+4}]}{[\text{Ce}^{+3}]}$$

$$E = 1.71 + 0.06 \log 1 = 1071 \text{ V}$$

ج- عند 100% من المعايرة (أي عند نقطة التكافؤ):

تحسب قيمة كمون المحلول من العلاقة التالية:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}$$

$$E = \frac{1 \times 1.71 + 1 \times 0.77}{1 + 1} = 1.24V$$

د- عند 200% من المعايرة:

الثانية العاملة هي شانية الحديد Fe^{+3}/Fe^{+2} ، يحسب قيمة الكمون كالتالي:



$$E = E_2^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

عند إضافة 200 مل من محلول الحديد الثنائي يتفاعل منه 10مل وتشكل كمية مكافئة لها من الحديد الثلاثي، وببقى 10مل منها دون تفاعل. وبهذا يكون تركيز الحديد الثلاثي يساوي تركيز الحديد الثنائي وبالتالي الكمون في هذه المرحلة يساوي كمون الإرجاع القياسي لشانية الحديد:

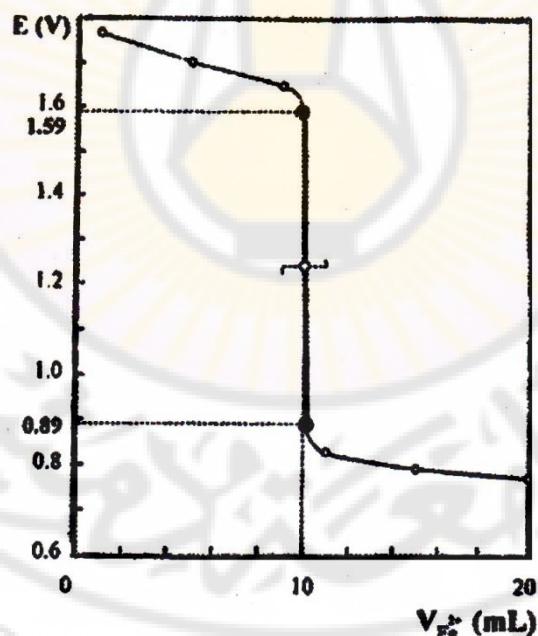
$$E = 0.77 + 0.06 \log \frac{10}{10}$$

$$E = 0.77 V$$

يبين الجدول (19-2) قيم الكمون الناتجة عند معايرة لنقاط متعددة من مراحل معايرة 10ml من محلول Ce^{+4} تركيزه 0.1N بمحلول من Fe^{+2} تركيزه 0.1N ويوضح الشكل (6-20) منحنى المعايرة الموافق لهذه المعايرة.

الجدول (6-19) قيم كمون المحلول الناتج عند معایرة محلول من Ce^{+4} حجمه 10 مل وتركيزه 0.1N بمحلول من تركيزه 0.1N Fe^{+3}

E(V)	الأيونات الأساسية في المحلول	(ml)		حجم المزيج (ml)	$V(\text{ml})$ Fe^{+2}
		Fe ⁺²	Ce ⁺⁴		
غير محدد	Ce^{+4}	0	10	10	0
1.77	$\text{Ce}^{+4}, \text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$	0	9	11	1
1.71	$\text{Ce}^{+4}, \text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$	0	5	15	5
1.65	$\text{Ce}^{+4}, \text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$	0	1	19	9
0.59	$\text{Ce}^{+4}, \text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$	0	0.1	19.9	9.9
1.24	$\text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+3}$	0	0	20	10
0.89	$\text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$	0.1	0	20.1	10.1
0.83	$\text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$	1	0	21	11
0.79	$\text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$	5	0	25	15
0.77	$\text{Ce}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$	10	0	30	20



الشكل (6-19) منحنى معایرة محلول من السيريوم Ce^{+4} حجمه 10 مل وتركيزه 0.1N بمحلول من



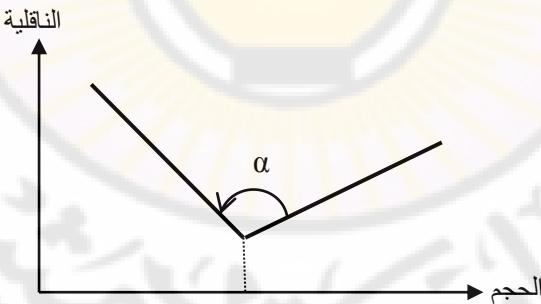
الفصل العشرون

المعايير بطريقة قياس الناقلية

1. مبدأ المعايرة بطريقة قياس الناقلية

تستخدم طريقة المعايرة بطريقة قياس الناقلية في المعايرات الحجمية عند تحليل المحاليل الملوثة أو العكرة لتعذر تحديد نقطة التكافؤ بواسطة المشرع. وتُستعمل هذه الطريقة عندما يكون تغير الناقلية نتيجة المعايرة واضحًا كمعاييرات التعديل للحموض أو الأسنس ومزاجهما وفي معايرات الترسيب وفي تحديد المواد الملوثة في المياه مثل الرصاص وتتميز بدقتها المرتفعة. ولا تستعمل هذه الطريقة بمعايرة مزاج الهالوجينات لتقارب ناقليتها.

يعتمد مبدأ القياس على أن شوارد الهيدروجين والهيدروكسيد من أكثر الشوارد سرعة (سرعة شاردة الهيدروجين أكبر من سرعة شاردة الهيدروكسيل) أما بقية الشوارد فتكون سرعاتها متقاربة. وتعلق الناقلية بالتركيز وتزداد الناقلية بازدياد عدد الشوارد وبازدياد سرعة حركتها. ويرسم منحني الناقلية كتابع لحجم محلول الكاشف المضاف ويتميز كل منحني للناقليات بأنه عبارة عن خطين مستقيمين مختلفين بالميل وتدل نقطة تقاطعهما على نقطة نهاية المعايرة.



الشكل (20-1): منحني المعايرة بطريقة قياس الناقلية

تتغير الزاوية α بتغيير حركة الشوارد، وقد تتناقص الناقلية في أثناء المعايرة أو تتزايد حسب تركيز الشوارد وتركيز الكاشف وبالتالي تتغير قيمة α ويغير شكل المنحني.

تتعلق قيمة الناقلية بعامل درجة الحرارة فيجب تسجيل درجة الحرارة التي يجري عنها قياس الناقلية علماً أنه يمكن تعديل قيم الناقلية إلى درجة حرارة 25 مئوية حسب جدول خاص.

2. الناقلية الكهربائية التكافؤية:

لنفرض أن المحلول يحتوي على الشوارد A^- التي شحنتها المطلقة Z_A وتركيز هذه الشوارد معبراً عنه بالشاردة الغرامية في الليتر C_A فتكون الناقلية الكهربائية الكلية للمحلول متساوية $Z_A \cdot C_A$. ويسمى بالناقلية الكهربائية التكافؤية للشوارد A^- حيث λ_A مقدار ثابت يأخذ قيمًا مختلفة من أجل كل نوع من الشوارد، و تُعد شوارد OH^- , H^+ من أكثر الشوارد حركية ($\lambda_{\text{OH}} = 350$ ، $\lambda_{\text{H}} = 200$)، لذلك تكون الناقلية الكهربائية التكافؤية لمحاليلها كبيرة بينما تكون الناقلية الكهربائية التكافؤية لمعظم الشوارد الأخرى قريبة من القيمة 50 .

أما الناقلية الكهربائية للشوارد الناتجة عن الكترودين ببعضهما مسافة قدرها 1 سم وتكون مساحة الألكترودين بحيث يحتوي حجم المحلول المحصور بينهما على مكافئ غرامي واحد من المادة المنحلة (تكون المسافة بين الألكترودين ثابتة لأن اختلاف المسافة تؤثر في منحنى الناقلية) تقدر بوحدة أوم / س².

3. استعمال مقياس الناقلية بواحدة سيمنس Siemens :

يُستعمل لقياس الناقلية جهاز يحوي شاشة رقمية لقراءة الناقلية مع محس بشكل خلية تحتوي على مسربين (مساحتها كبيرة والمسافة بينها صغيرة). وتحدد حركية الشوارد الموجودة S هي مقياس لجريان التيار الكهربائي في المحلول وتحديد عدد الشوارد التي يحويها هذا المحلول مع تحديد حركية هذه الشوارد بالاعتماد على الوحدة:

$$1 \text{ أوم} = 1 \text{ سيمنس} \quad 1000 \text{ } \mu \text{S/cm} = 1000 \text{ mS/cm} = (S) \text{ Siemens}$$



الشكل (20-2): جهاز قياس الناقلية الكهربائية.

ويبين الجدول (1-20) إمكانية تحديد نوع المياه بتسجيل قيمة الناقلية.

الجدول (1-20): تحديد نوع المياه بالاعتماد على قياس ناقلتها الكهربائية.

نوع المياه	قيمة الناقلية
ماء مقطر تحت ضغط مرتفع	ميكروسيمنس $0.1 >$
ماء ثانوي التقطير	ميكروسيمنس $10 - 0.1$
ماء مقطر عادي	ميكروسيمنس $100 - 1$
ماء صالح للشرب	ميلي سيمنس $1 - 0.1$
ماء ملوث	ميلي سيمنس $10 - 1$
ماء سطحي	ميلي سيمنس $10 - 0.1$
ماء بحر (ماء مالح)	ميلي سيمنس $100 - 1$
ماء صناعي معالج	ميلي سيمنس $1000 - 10$
حمض مركز (أو صباح معالج)	ميلي سيمنس $1000 - 100$

4. معايرة حمض قوي بأساس قوي:

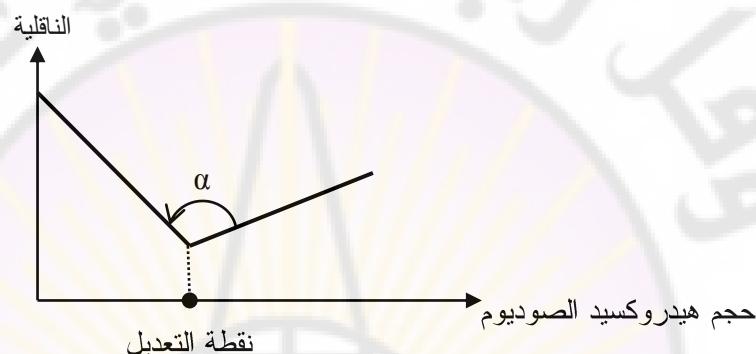
عند معايرة حمض كلور الماء بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم حسب التفاعل التالي:



يُلاحظ من التفاعل أن تركيز شوارد الكلور Cl^- لا يتغير من جراء المعايرة أما شوارد H^+

فتخفي من المحلول بشكل تدريجي ويتم استبدالها بشوارد الصوديوم الأقل حرارة ونتيجة لذلك

تنافض الناقلية الكهربائية للمحلول. وتؤدي إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بعد نقطة التكافؤ إلى زيادة تركيز كل من شوارد الصوديوم وشوارد الهيدروكسيد الأمر الذي يؤدي إلى تزايد الناقلية الكهربائية للمحلول بشكل حاد وينحرف الخط المستقيم. ومن نقطة تقاطع الخطين المستقيمين تنتج نقطة التعديل ويحسب تركيز الحمض القوي.



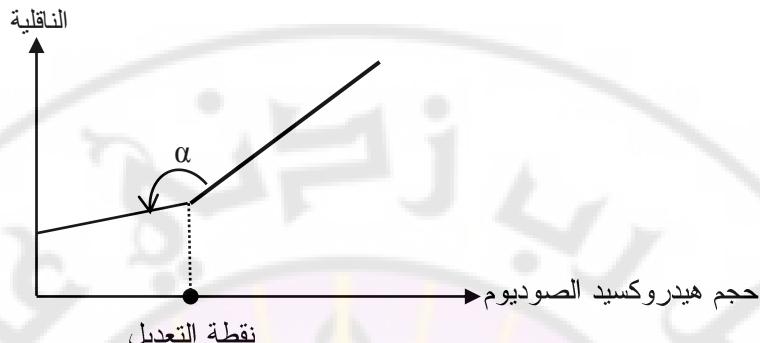
الشكل (20-3): منحني معايرة الناقلية لحمض قوي بأساس قوي.

5. معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

يُعاير حمض الخل الضعيف بهيدروكسيد الصوديوم القوي ويتشكل خلات الصوديوم قوي التشرد والماء المعتدل حسب التفاعل التالي:



إن حمض الخل ضعيف التشرد ونقاقيته قليلة وبإضافة هيدروكسيد الصوديوم قوي التشرد ترتفع الناقلية لتشكل خلات الصوديوم بشكل قليل ثم ترتفع بشكل كبير لوجود كمية زائدة من هيدروكسيد الصوديوم قوي التشرد. فيحدد من نقطة الانعطاف تركيز الحمض الضعيف حمض الخل.



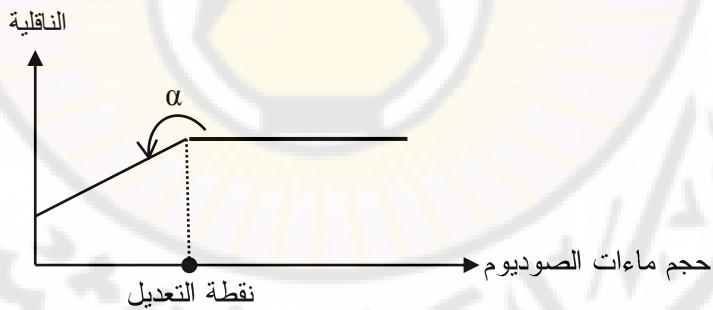
الشكل (20-4): منحني معايرة النافلية لحمض ضعيف بأساس قوي.

6. معايرة حمض ضعيف بأساس ضعيف:

إن حمض الخل ضعيف التشред وكذلك هيدروكسيد الأمونيوم ضعيفة التشред لذا تكون النافلية ببداية المعايرة صغيرة وعند إضافة هيدروكسيد الأمونيوم ترتفع النافلية لأن ملح خلات الأمونيوم المتشكل أكثر تشدداً من الحمض أو من الأساس حسب المعادلة التالية:



تثبت النافلية بعد ذلك لضعف تشدّد هيدروكسيد الأمونيوم الفائضة انظر الشكل (20-5-20):



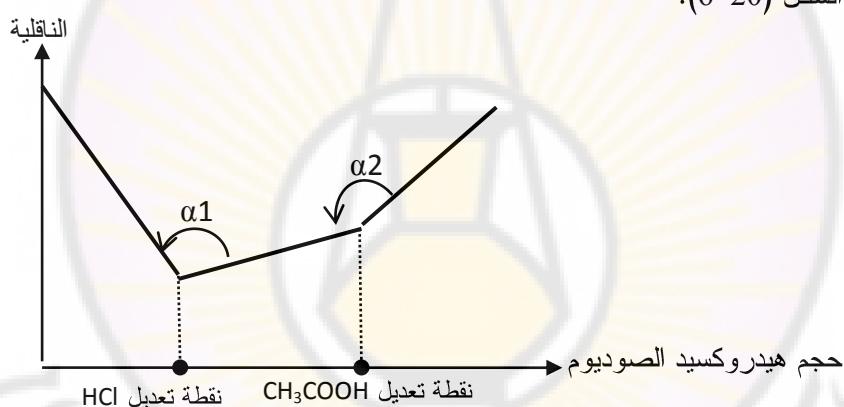
الشكل (20-5): منحني معايرة النافلية لحمض ضعيف بأساس ضعيف.

7. معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم (أساس قوي):

عند معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم فإن الحمض القوي حمض كلور الماء يتفاعل قبل حمض الخل الضعيف حتى نقطة انعطاف المنحني ثم يتغير حمض الخل حتى نقطة الانعطاف الثانية حسب المعادلات التالية:



تكون الناقلية ببداية المعايرة مرتفعة بسبب الناقلية العالية لحمض كلور الماء ثم تتناقص لتشكل ملح كلور الصوديوم حتى نقطة الانعطاف الأولى وثم ترتفع الناقلية بشكل قليل عند بدء معايرة حمض الخل الضعيف التشرد لتشكل خلات الصوديوم قوية التشرد حتى نقطة الانعطاف الثانية وبوجود فائض من هيدروكسيد الصوديوم بنهاية المعايرة ترتفع الناقلية بشكل ملحوظ الشكل (6-20):



الشكل (20-6): منحني معايرة الناقلية لمزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل.

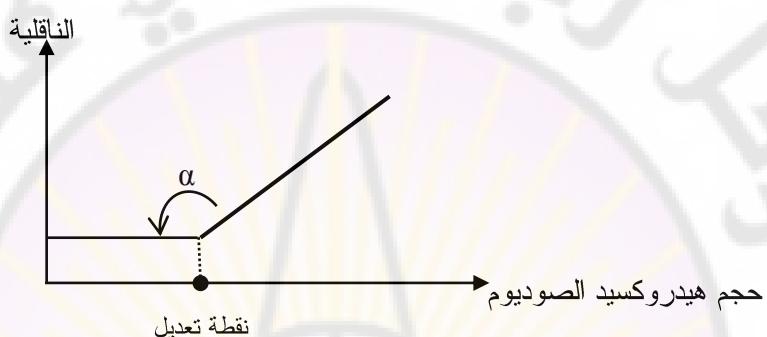
تطبيق: لزرم لمعايرة 100 مل من مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل 20 مل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH حتى نقطة الانعطاف الأولى ولزرم 30 مل حتى نقطة انعطاف الثانية. احسب نظامية كل من حمض كلور الماء ونظامية حمض الخل؟

8. معايرة ملح لحمض قوي وأساس ضعيف بأساس قوي:

يعاير ملح كلور الأمونيوم قوي التشرد بهيدروكسيد الصوديوم قوي التشرد حسب المعادلة:



تكون ناقلية ملح كلور الأمونيوم ببداية المعايرة بواسطة الأساس القوي هيدروكسيد الصوديوم ثابتة لتشكل الملح المعتمد كلور الصوديوم وتشكل هيدروكسيد الأمونيوم ضعيفة التشرد حتى نقطة التعديل ثم يحدث انعطاف وترتفع الناقلية بشكل ملحوظ لتشكل فائض من هيدروكسيد الصوديوم قوي التشرد الشكل (7-20):



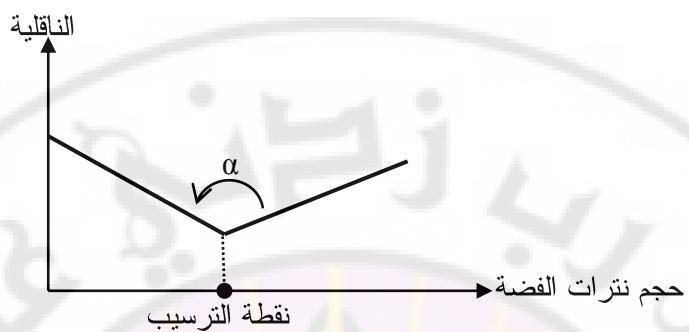
الشكل (7-20): منحنى معايرة الناقلية لملح لحمض قوي بأساس قوي.

9. معايرة ملح لحمض قوي وأساس قوي بنترات الفضة:

يعاير ملح كلور الصوديوم معتمد التشرد بنترات الفضة وتُعد هذه المعايرة مميزة بتفاعلات الترسيب لتشكل راسب كلور الفضة من شوارد الكلور وشوارد الفضة حسب التفاعل:



تنتقاض الناقلية بشكل طفيف ببداية المعايرة لاستبدال شوارد الكلور بشوارد النترات الأقل سرعة حتى الوصول إلى نقطة الترسيب وترسب كامل شوارد الكلور على شكل كلور الفضة ولكن بعد نقطة الترسيب تعود الناقلية لترتفع بشكل طفيف من جديد لتشكل زيادة من شوارد الفضة والنترات في المحلول. الشكل (8-20):



الشكل (20-8): منحني معايرة الناقلة لملح لحمض قوي وأساس قوي بنترات الفضة.

الفصل الحادي والعشرون

التحليل الكولومترى

1. مبدأ التحليل الكولومترى

يعتمد مبدأ التحليل الكولومترى على قياس كمية الكهرباء التي تؤدي إلى التفاعل الكهروكيميائى أي إلى أكسدة المادة أو إرجاعها أو ترسيبها أو انطلاقها عند الالكترودين. أي يعتمد على تعين كمية المادة عن طريق قياس كمية الكهرباء المارة أو المرافقة أو المنطلقة من التفاعل الألكتروكيميائى للمادة المراد تحليلها (قانون فارادى):

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

m = وزن المادة بالغرام الناتجة بتفاعل الكهروكيميائى.

Q = كمية الكهرباء بالكولون: t . I حيث: I = شدة التيار بالأمبير. t = الزمن بالثانية.

$F = 96500$ يعادل ثابت فارادى.

M = الوزن الجزئي.

N = عدد الإلكترونات الممنوحة أو المكتسبة.

تتطلب طريقة التحليل الكولومترى ضرورة أن يكون مردود التيار لتوليد المادة 100% ويتم ويتتحقق ذلك بتوليد المادة من الالكتروذاته حسب ما يلى:

$$A\% = \frac{Q_1}{Q_2} 100$$

A = المردود التيار لتوليد المادة.

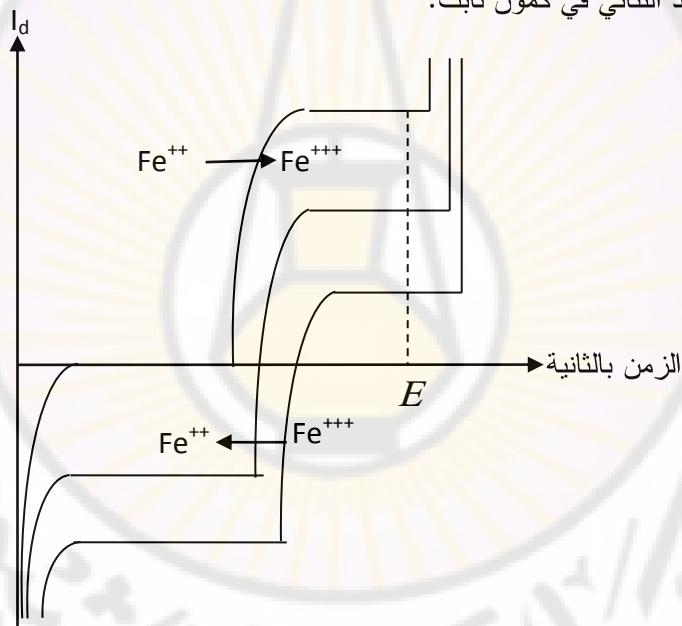
Q_1 = كمية الكهرباء المستفاد منها.

Q_2 = كمية الكهرباء المستخدمة.

تتعلق قيمة مردود تيار التوليد بتركيب المحلول ونوع الكهرباء المستخدم ونوع مادة القطب وخواص المادة المحلولة والشوائب التي تحملها. إن مردود تيار توليد المادة يتناقص بازدياد شدة تيار التوليد وبنقصان تركيز المادة. إن دقة التحليل الكولومترى تبلغ من 10 إلى 10^{-5} كولون وهي تتعلق بتحديد كمية الكهرباء اللازمة لتحديد كمية المادة المجهولة.

1. التحليل الكولومترى في كمون ثابت

يعتمد التحليل الكولومترى على تطبيق كمون ثابت أي قوة محركة كهربائية تحوي المادة المجهولة التي تتآكسد أو ترجع حسب الشكل (1-21) الذي يبين تفاعل الكهربائي واحد التحليل الحديد الثنائي في كمون ثابت:

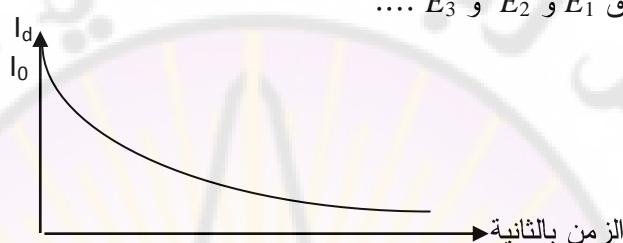


الشكل (1-21) منحنيات التحليل الإلكتروني-كيميائي للحديد الثنائي في كمون ثابت لعدة تركيز.

وبالتالي إن تركيز المادة يتناقص مع الزمن انظر الشكل (11-2). ونُقلس كمية الكهرباء وتحسب كمية المادة من قانون فارادي أو من حسابها من المساحة بأسفل المنحني. حيث يتناسب تيار النفوذ مع فرق التركيز للمادة المجهولة في وسط محلول C_p وتركيزها عند سطح القطب C_s حسب العلاقة:

$$I = K (C_p - C_s)$$

ينحول تيار النفوذ إلى تيار النفوذ الإشباعي I_d عندما لا يوجد تركيز للمادة عند سطح القطب أي تحصل عملية الإشباع وتصبح العلاقة: $I_d = K \cdot C_p$ أي أن تيار النفوذ الإشباعي يتناسب مع تركيز المادة. ويمكن بهذه الطريقة تحديد كميات عدة مواد في محلول واحد بتطبيق E_1 و E_2 و E_3



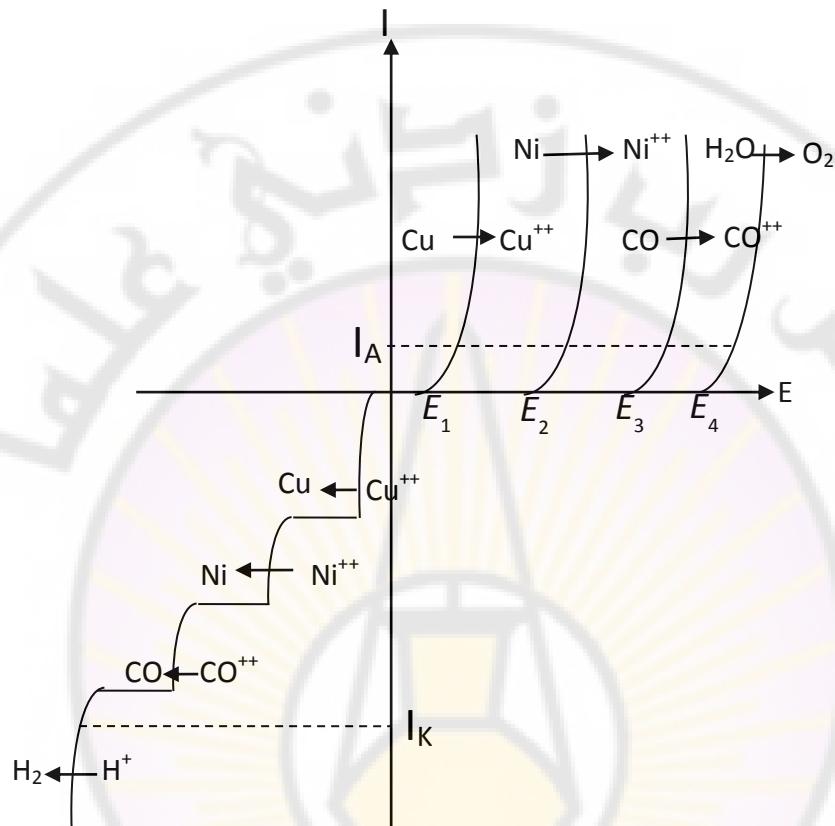
الشكل (21-2) تناقص تيار النفوذ بطريقة التحليل الكولومترى في كمون ثابت.

2. التحليل الكولومترى بتيار ثابت

تترسب المادة المراد تحديد كميتها ترسيباً كاملاً باستخدام تيار ثابت شدته أكبر من تيار النفوذ الإشباعي بتفاعل الكهربكيمائى وتحدد كمية الكهرباء بحساب الزمن اللازم لانتهاء الترسيب ثم يقاس الكمون الحالى. وتُعرف نهاية التحليل من القفزة الكمونية.

1.2.1. تحليل الشوارد CO^{++} ، Ni^{++} ، Cu^{++} بطريقة التحليل الكولومترى بتيار ثابت:

تحلل شوارد النحاس وشوارد النيكل وشوارد الكوبالت بترسيبها باستخدام تيار الترسيب I_K حسب الشكل (21-3):



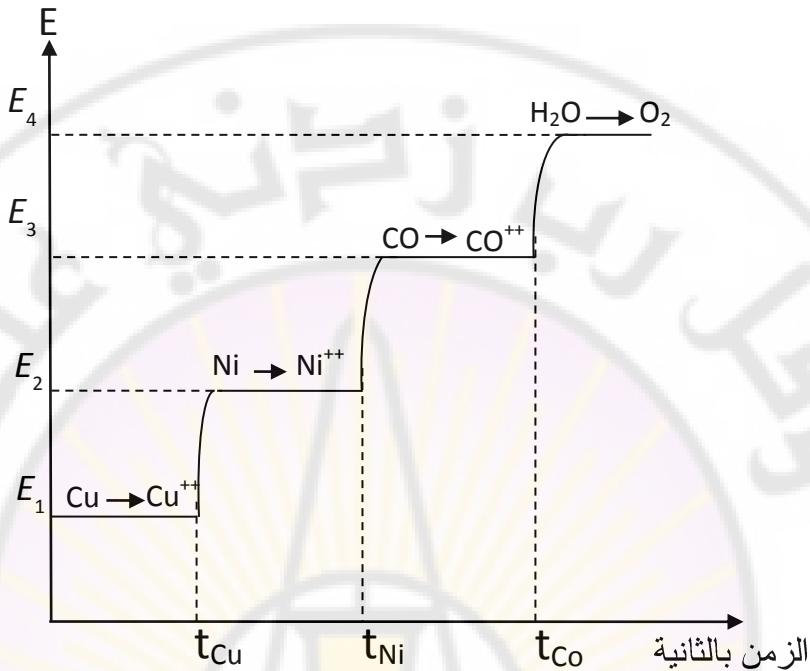
الشكل (3-21) منحني تحليل CO^{++} Ni^{++} Cu^{++} H_2 بطريقة التحليل الكولومترى بتيار ثابت.

بعد ترسيب الشوارد CO^{++} ، Ni^{++} ، Cu^{++} بشكل كامل على شكل CO ، Ni

Cu ، Ni يُؤكسد الراسب باستخدام تيار أكسدة ثابت الشدة مقداره I_A . فيتأكسد النحاس الأسهل أكسدة إلى شوارد النحاس عند الكمون E_1 ، ثم يؤكسد النيكل إلى شوارد النيكل عند الكمون E_2 ، ثم يؤكسد الكوبالت إلى شوارد الكوبالت عند الكمون E_3 . وبوجود الماء في المحلول كمذيب يتأكسد إلى غاز الأكسجين عند الكمون E_4 .

يُقياس الكمونات السابقة مع حساب الزمن اللازم لأكسدة كل مادة على الكترود البلاتين

:
حسب الشكل (4-21) $t_{\text{Co}}, t_{\text{Ni}}, t_{\text{Cu}}$



الشكل (4-21) منحني تحديد الزمن اللازم لأكسدة Cu^{++} ، Ni^{++} ، CO^{++} من تغيرات الكمون بطريقة التحليل الكولومترى بتيار ثابت.

ثم تحسب كمية الكهرباء لكل مادة من علاقة التيار بالزمن ما يلي:

$$Q_{\text{Cu}} = t_{\text{Cu}} \cdot I_A , \quad Q_{\text{Ni}} = t_{\text{Ni}} \cdot I_A , \quad Q_{\text{CO}} = t_{\text{CO}} \cdot I_A$$

فتحدد كمية كل مادة من النحاس والnickel والكوبالت من علاقة فارادي.

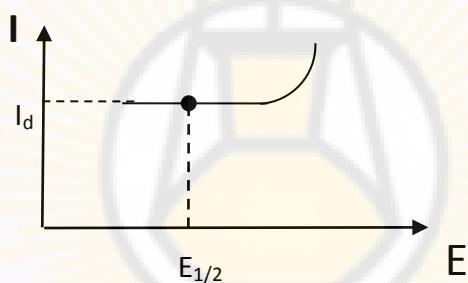


الفصل الثاني والعشرون

التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي)

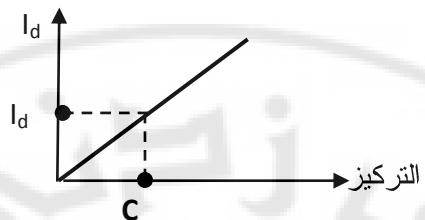
1. مبدأ التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي):

يدرس علاقة شدة التيار بالكمون E لخلية تتألف من الكترود مقارن مثل كلور الفضة القياسي لا يستقطب كمصدر وقطب زئبقي قطر كمبط وينتج عن الدراسة منحني الموجة الاستقطابية (البولاروغرافية) بين التيار والكمون. إن كمون نصف الموجة الاستقطابية $E_{1/2}$ الناتج يتعلّق بنوع الشاردة المدروسة وكل مادة كمون نصف موجة خاص بها حسب الشكل (22-1) وذلك بثبات نوع المحاليل وتركيزها ودرجة الحرارة والضغط. يملك كمون إرجاع شوارد الهيدروجين قيم سالبة كبيرة (قيم جبرية صغيرة).



الشكل (22-1) منحني التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي)

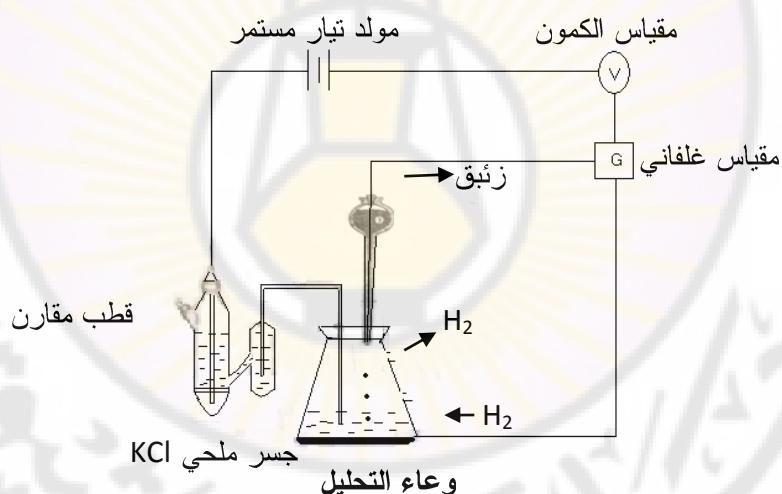
إن قيمة التيار الناتج (تيار النفوذ الأشعاعي I_d) يشكّل عتبة تناسب مع تركيز الشاردة المدروسة C فتتحدد كمياً. ويمكن استخدام طريقة المنحني العياري بقياس التيار لمواد عيارية ثم يقاس تيار المادة المجهولة يحدد تركيزها من المنحني العياري.



الشكل (22-2): طريقة المنحني العياري للتحديد الكمي بطريقة التحليل الاستقطابي.

2. خلية التحليل الاستقطابي (بولاروغرافي) باستخدام الكترود الزئبي القطار:

تتألف الدارة الكهربائية للخلية من مقياس كمون و مقياس التيار بوحدة الميكروأمبير مع منبع لتيار مستمر (بطارية) والكترونيد مقارن (كلور الفضة) لا يستقطب يبقى كمونه خلال التحليل ثابتاً ووعاء التحليل يحوي وعاء الزئبق المتساقط.



الشكل (22-3): خلية التحليل الاستقطابي (بولاروغرافي) باستخدام الكترود الزئبي القطار.

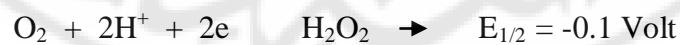
1. خواص الكترود الزئبي القطار:

- (1) سطحه يتجدد باستمرار بتساقطه المنتظم و خواصه ثابتة في أثناء التحليل.
- (2) سطح قطرات الزئبق متباينة ومتناهية ومتتشابهة.
- (3) السطح الحقيقي للقطب يساوي سطحه الظاهري.

- 4) قيمة كثافة المستقطب ثابتة لأن الزمن بين كل قطرة زئبق متساوية.
- 5) كمون إرجاع H^+ إلى H_2 ذو قيم سالبة كبيرة (قيم جبرية صغيرة). هذا يسمح بتحليل عدد كثير من الشوارد والتي لها كمون تحليل مهبطي كبير.

2.2. عوامل الحصول على منحنى استقطابي منتظم:

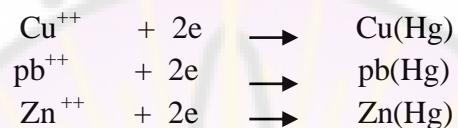
- الجسر الملحي:** يجب أن يحوي وعاء التحليل على جسر ملحي من محلول مشبع من الكهروليت مثل KCl تركيزه أكبر بكثير من تركيز الشاردة المدروسة لزيادة الناقلة الكهربائية وبالتالي التخلص من الهبوط الأومي للمحلول والذي يشوه منحنى الاستقطاب الناتج.
- الجيلاتين:** يوضع في وعاء التحليل الحاوي على المادة المدروسة محلول ممدد من الجيلاتين للتخلص من التوتر السطحي بين قطرات الزئبق المتتساقطة من القطرة والمحركة وسطح محلول كي لا تحصل قيمة تشوه منحنى الاستقطاب نتيجة الانتشار غير المنظم بين التيار والكمون.
- غاز خامل:** يمرر في وعاء التحليل غاز الهيدروجين أو غاز ثاني أكسيد الكربون أو غاز الآروت لمدة 20 – 30 دقيقة للتخلص من الأكسجين المنحل لأن وجود الأكسجين في وعاء التحليل المنحل في محلول الكهروليت المستخدم يؤدي إلى إرجاع جزيئات الأكسجين على المهبطة في أثناء التحليل في الأوساط الحمضية إلى الماء الأكسجيني على القطب الزئبقي القطار فيتشكل على المنحنى الاستقطابي موجتين استقطابيتين إضافيتين بكموني نصف الموجة تعيق التحليل الكمي للمادة وتشوه منحنى الاستقطاب بالتحليل الكيفي كما يلي:



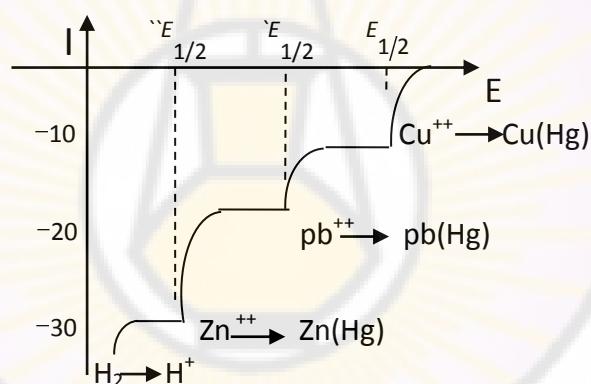
3.2. تحليل شوارد النحاس والرصاص والزنك بطريقة التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي):

يجري التحليل في محلول كهربائي من محلول ملح كلور البوتاسيوم وحمض كلور الماء بتطبيق كمون سلبي على المهدب فترجع الشوارد وتشكل ملغمة مع كلٍ من الشوارد وتشكل ثلاثة عبارات ونحصل على ثلاثة موجات دليل وجود شوارد النحاس والرصاص والزنك ثم

ترجع شوارد الهيدروجين على الكترود الرئيسي وله قيمة كمون سالبة كبيرة:



وهكذا تتغير قيمة شدة التيار حسب تركيز الشاردة والتي يمكن أن تحسب بيانيًا. ويتبين قيم كمونات نصف الموجة الذي يبين نوع الشاردة الناتجة في التحليل الشكل (22-4).



الشكل (22-4): منحني تحليل Zn^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} بالتحليل الاستقطابي (البولاروغرافي).

في حالة وجود عناصر لها عدة أرقام أكسدة فتظهر لها عدة موجات بولاروغرافية فيشرط تحليلها أن يكون الفرق بين كمونات نصف الموجات لكل ثانية أكسدة وإرجاع كمون أكبر أو يساوي 0.2 فولط.

الفصل الثالث والعشرون

التحليل الكروماتوغرافي

1. مبدأ التحليل الكروماتوغرافي:

يعتمد على فصل مزيج عينة ما إلى أجزائها بآلية فصل، وذلك عند توزعها بين طورين، طور متحرك يجر معه المركبات المنحلة، وطور ساكن يحتفظ بأجزاء المركبات، وبحصول تفاوت بسرعات المركبات، وبتكرار عملية التوزع بين فعل الجر والاحتفاظ، تفصل العينة إلى أجزائها، التي تحلل كيماياً وكمياً بوحدة الكاشف.

اشتقت الكروماتوغرافية Chromatography من اليونانية أي الرسم اللوني: كروموم Chromo وتعني اللون وغرافي Graphy وتعني الرسم، حيث وصف العالم ميخائيل تسفيت Michael Tswett ببداية استعمالها إمكانية تفريق صبغة اليخضور على كربونات الكالسيوم باپتر البترول إلى أجزائها البروتينية الملوثة. علمًاً أنها تستعمل لتحليل العينات الملوثة وغير الملوثة. وبكميات قليلة من العينة تتراوح بين أجزاء من الميكرولتر والنانومتر.

طبشوره (كربونات الكالسيوم)



الشكل (23-1) تفريق صبغة اليخضور باستعمال كربونات الكالسيوم واپتر البترول.

2. أنواع الكروماتوغرافية:

1.2. التصنيف بحسب آليات الفصل:

1.1.2. كروماتوغرافية التوزيع أو التفريق: **Portion Chromatography**:

تعتمد على اختلاف توزع المركبات بين طورين ثابت ومتحرك غير قابلين للانحلال، ويتم فصل مكونات العينة اعتماداً على اختلاف في سرعة حركة كل مكون بسرعة مختلفة المواد المكونة للعينة، حسب معامل التوزع K التالي:

$$K = \frac{Cs}{Cm}$$

K : معامل التوزع.

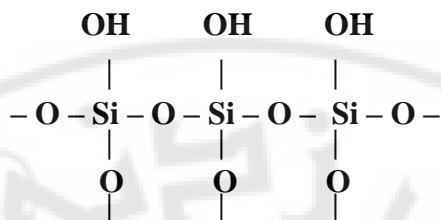
Cs : تركيز المادة في الطور الثابت.

Cm : تركيز المادة في الطور المتحرك.

وتدخل العينة من فتحة العمود ويمكن أن يكون لمدة قصيرة الزمن فينتج مخطط كروماتوغرافي مثالي مؤلف من سلسلة من القمم الحادة المنفصلة تحتوي على مكونات العينة وتسمى عصابات Bands أو قمم Peaks . إن ثبات معامل التوزيع على مجال واسع من التركيز يؤدي إلى قمم محددة ومتماثلة بوجود المذيبات الملائمة بشرط أن لا تزيد كمية المادة المنحلة في المذيب عن 0.05 - 0.5 % .

2.1.2. كروماتوغرافية الامتاز: **Adsorption Chromatography**:

تعتمد آلية الفصل بالإمتراز على ارتباط مكونات العينة الموجودة في الطور المتحرك على مجموعات وظيفية كيميائية موجودة في الطور الثابت. وتعتمد قوة الامتاز على المعاملة الأولية وعلى الطبيعة الكيميائية لسطح الطور الثابت وعلى مساحة السطح حيث كلما ازدادت مساحة السطح ازدادت الفعالية. وتسعمل الألومنينا (اكسيد الألمنيوم) والسليكاجيل لفصل المركبات العضوية ويبلغ مساحة سطحها 500 سم²/غ.



الشكل (2-23) الصيغة المفصلة للسيليكاجل المستعمل كطور ثابت في الكروماتوغرافية.

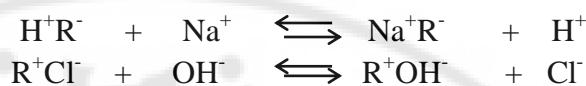
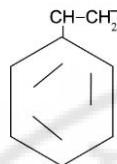
ويكون الطور المتحرك في آلية الامترار سائل وهو الذي يسهم في عملية الفصل، أما إذا كان الطور المتحرك غاز فإنه لا يساهم في عملية الفصل بالامترار. ويؤمن الطور المتحرك السائل والحاوي على المذيبات جرف مكونات العينة بطريقة متسلسلة متدرجة ومتتابعة بدرجة ثابتة من الحرارة. ويظهر الجدول (2-1) أمثلة عن بعض المواد المازة في الطور الساكن وأمثلة عن بعض المذيبات المستعملة في الطور المتحرك.

الجدول (2-1): المواد المستعملة في الطور المتحرك والساكن في كروماتوغرافية الامترار.

الطور المتحرك (المذيب)	الطور الساكن (المادة المازة)
ابتر	الألومنيا
كلوروفورم	الفحم الحيواني
اسبيتون	السيليكاجل
خلات البيتيل	كربونات الكالسيوم
ایتانول	مسحوق السللوز

3.1.2. كروماتوغرافية التبادل الأيوني : Ion Exchange Chromatography

تعتمد على زمر وظيفية قابلة للتأين تسمى راتنجات (بوليميرات) موجودة في الطور الثابت وغير منحلة ومع وجود جزيئات العينة في الطور المتحرك والتي تكون قابلة للانحلال وتملك شحنة معاكسة فتستبذل بشوارد أخرى مماثلة لها في الشحنة، مثل التفاعل التالي لاستبدال بأيونات الصوديوم ببروتون واستبدال أيونات الهيدروكسيد بأيونات الكلور حيث تمثل R^+ و R^- الراتنج (البوليمير) مثل الستايرين.



4.1.2 : Ligand Exchange Chromatography تبادل المرتبطات:

يكون الطور الثابت حاوياً على مجموعة من المواقع القادرة على تشكيل معقدات مع المركبات المراد فصلها وذلك بتشكيل روابط تساندية. مثل حدوث تبادل بين معقدات شوارد النحاس والزنك مع كثير من المركبات العضوية والمرتبطات الموجودة في الطور المتحرك.

5.1.2 : Affinity Chromatography كروماتوغرافية الإلفة:

تعتمد كروماتوغرافية الإلفة على تثبيت المركبات المراد فصلها في الطور الثابت وخاصة المكونة من جزيئات كبيرة مثل النشاء والمركبات الحيوية حيث يمكن جرفها من العمود مع الطور المتحرك بتغيير الشروط المطبقة من ضغط ودرجة حرارة.

6.1.2 : Exclusion (Gel) Chromatography كروماتوغرافية الاستبعاد (الهلام):

تستعمل لفصل المركبات مرتقبة الوزن الجزيئي كالسكريات المتعددة مثل الدكسترات وتوضع في العمود بدرجة حرارة معينة وهي تتميز بمسامات محددة حسب نسبة امتصاصها لمركب قطبي الذي يمكن أن يمتص بقدر 20 مرة من وزن الهلام الجاف فتحجز الجزيئات الكبيرة فيمكن فصلها أولاً أما الجزيئات الأصغر فتنفذ إلى داخل مسامات الهلام وتحتاج مدة زمنية أطول لكي تمر عبر العمود.

2.2 التصنيف بحسب الأعمدة: كروماتوغرافية الأعمدة

1.2.2 : Capillary Chromatography كروماتوغرافية الأعمدة الشعرية:

تتميز بأعمدة ذات قطر داخلي صغير مصنوعة من الزجاج أو السيلينس أو الفولاذ فارغة أي غير مملوئة بالطور الثابت.

: Puked Chromatography 2.2.2

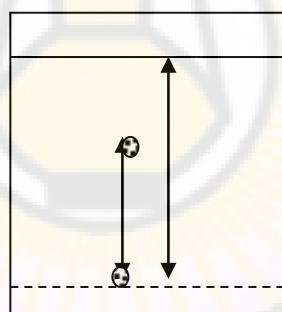
تتميز كروماتوغرافية الأعمدة المملوءة بأنها تحوي أعمدة فولاذية أو أعمدة زجاجية وبأقطار داخلية تتراوح ما بين 2 مم إلى 3 ملم وبأقطار تتراوح ما بين 5 سم إلى 1 م.

3.2.2. كروماتوغرافية الأعمدة المستوية:

تنوع طرق كروماتوغرافية الأعمدة المستوية حسب نوع الطور الثابت المستعمل ورقي أو زجاجي معطى بطبقة رقيقة من الجسم الحامل أو بتطبيق الحقل الكهربائي للتأثير في حركة الجزيئات المشحون أي بتطبيق مبدأ الرحلان الشاردي. يعتمد مبدأ فصل على

عامل السرعة أو عامل التأخير R_f : Retardation Factor

$$R_f = \frac{\text{المسافة التي يقطعها المكون من العينة } d}{\text{المسافة التي يقطعها محل } d'}$$

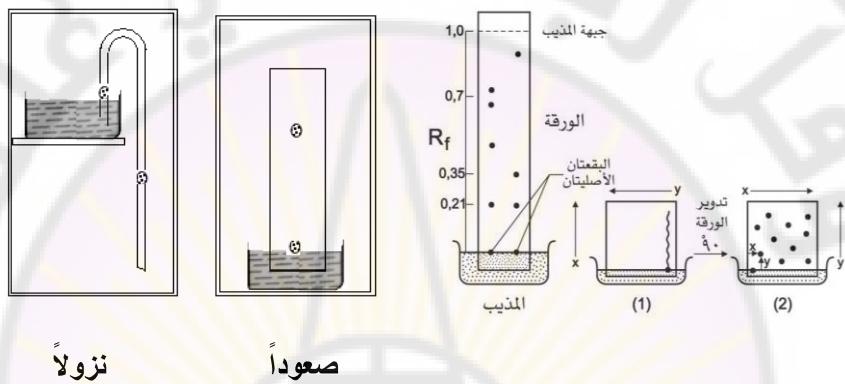


الشكل (3-23) طريقة حساب عامل السرعة.

كروماتوغرافية الورقية: (PC) Paper Chromatography

تفصل قطرة المواد المحملة على ورقة ترشيح سللوزية (مثلاً ورقة واتمان Whatman)، إن بنية السللوز عبارة عن آلاف من جزيئات الغلوكوز ترتبط مع بعضها بذرات الأوكسجين. وينتشر السللوز بسهولة ارتباطه بالماء والمذيبات العضوية.

تبقى الورقة مسطحة أو تلف بشكل دائري وهي تمثل الطور الساكن والموضوعة في محل عضوي يمثل الطور المتحرك بتأثير القوى الشعرية أو الجاذبية عبر الورقة ساحباً مكونات العينة صعوداً أو نزولاً بسرعات مختلفة وبذلك تنفصل المكونات وتعين قيم عامل التأخير R_f وبدرجة حرارة ثابتة.



الشكل (23-4): الطور المتحرك صعوداً أو نزولاً في الكروماتوغرافية الورقية.

تستعمل هذه الطريقة للتحليل الكيفي والكمي بعد قص بقعة العينة المفصولة وتعيين تركيزها بالطرق المطیافية أو يستعمل كاشف الناينهيدرين ninhydrin على شكل رذاذ وخاصة عند الكشف عن بقع الحموض الأمينية حسب التفاعل التالي:



- كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة : (TLC) Thin-Layer Chromatography

تستعمل كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة مادة داعمة مسطحة من الزجاج أو البلاستيك تعطي طبقة رقيقة من حبيبات صلبة ناعمة من هلام السيلكاجيل أو السيلولوز أو أكسيد الألミニوم تتميز بأقطار حبيبات تتراوح ما بين 5 إلى 200 ميكرون.

- كروماتوغرافية الرحلان الكهربائي : Electrophoresis Chromatography

تعتمد على هجرة الجزيئات الحاملة لشحنة كهربائية إلى القطب المعاكس لشحنتها. تتأثر

طريقة الرحلان الكهربائي بالعوامل التالية:

1. حجم الجزيئ للعينة المدرستة.
2. قيمة درجة الحموضة pH .
3. القوى الأيونية للمحلول الواقي المستعمل وتأثيره على سرعة الانتقال.
4. تيار البحر والانتشار.
5. الحق الكهربائي المطبق.

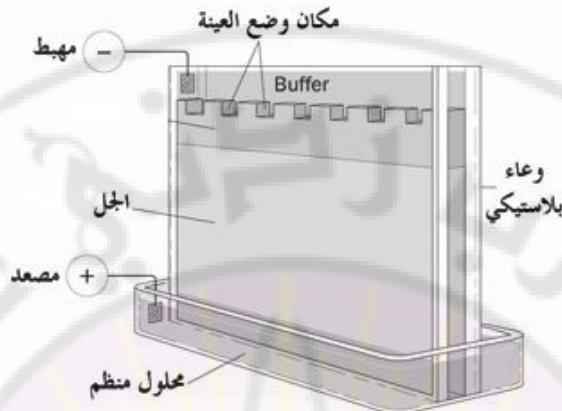
تعتمد الطريقة على حقن العينة على ورقة خلات السلوز بحوض يحوي محلول واقي بارتفاع يبلغ 1 سم. ويطبق كمون حقل كهربائي عبر طول منطقة محلول الواقي بدقة بحدود 250 فولط تكون فيه جهة الرحلان من القطب الموجب إلى القطب السالب، تتجه الكاتيونات إلى المهيمن والأنيونات إلى المصعد باستعمال زوج من الألكترودات. وتدرج المسافة بينهما حسب شحنة كل منهما وكبير حجمهما. وكلما ازدادت نسبة الشحنة إلى الحجم كلما كانت هجرة المكون أسرع في الحق الكهربائي، وتعطى سرعة هجرة الأيون بالعلاقة التالية:

$$V = \mu_e \cdot E$$

V : سرعة هجرة العينة واحيتها سم/ثا.

μ_e : حراك الرحلان الكهربائي واحيتها سم²/فولط.ثا.

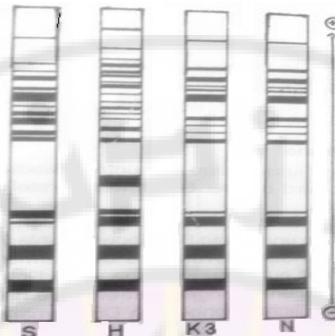
E : قوة الحق واحيتها فولط/سم.



الشكل (23-5) جهاز الرحلان الكهربائي.

وبعد فصل مكونات مزيج العينة بازدياد الفرق بين معامل سرعة هذه الأيونات التي تعتمد على انتقاء شدة التيار والزمن الملائمين لأفضل فصل والتي يمكن تحديدها كيفياً وكميًّا بالطرق الطيفية مثل الأشعة فوق البنفسجية بطول موجة 365 نانومتر ويظهر تلون واضح فتلاً مركب الكينين لونه أزرق بينما حمض الصفاصاف لونه أزرق بنفسجي. وقد يستعمل أزرق بروموفينول لصبغ العصابات وإظهارها بعد إتمام عملية الرحلان.

تُميز أصناف القمح والبطاطا حسب نماذج الحموض الأمينية في البروتينات عند تحمل عصيرها المستخرج على حامل من بوليمر الرولاميد. فوجد الحزم المميزة لكل صنف من البطاطا وتبينها الواضح فيلاحظ من الشكل (23-6) حزم أصناف ألمانية , H , S , N والتي تطابق الصنف N نيكولا مع الصنف المجهول K3 .



الشكل (23-6): تمييز أنواع البطاطا بالحزم المطابقة للحوض الأمينية بالرحلان الكهربائي.

3.2. التصنيف بحسب الطور المتحرك:

1.3.2. كروماتوغرافية الغازية : Gas Chromatography : GC

1. المبدأ: تعتمد على فصل مكونات العينة الغازية أو العينة القابلة للتبخر والتي لا تتجاوز درجة غليانها 500 درجة مئوية بين طور متحرك غازي خامل (أزوت أو هيليوم) وطور ثابت في العمود ثم تحديد هوية وكمية المركبات المفصولة ضمن اختبار النقاوة.

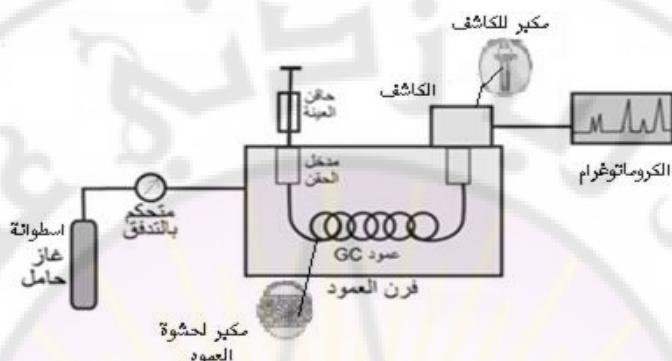
2. الأجزاء الأساسية في جهاز الكروماتوغرافية الغازية:

1. الطور المتحرك: عبارة عن أسطوانة غاز خامل من الأزوت أو الهيليوم متصلة بوحدة تنظيم تدفق الغاز (الضغط).

2. وحدة حقن العينة: عبارة عن إبرة تحقن حجوم العينات بأجزاء من الميكرونتر.

3. الطور الثابت (العمود): عبارة عن حشوة العمود التي تتعدد وتتنوع حسب آلية الفصل ويكون العمود ملفوفاً بشكل حلزوني وطول الأعمدة من 10 حتى 100 م، إن أكثر أنواع الأقطار الداخلية شيوعاً يتراوح طولها من 0.05 وحتى 0.53 مم ويمكن التحكم بدرجة حرارة وحدة الحقن والعمود والكافش بواسطة فرن بشكل اقتصادي للطاقة مع تقليل وحدة الحجم. تحدد حرارة الفرن بواسطة التجريب. يوجد نمطان من التحليل الأيزوثومي (ثبات

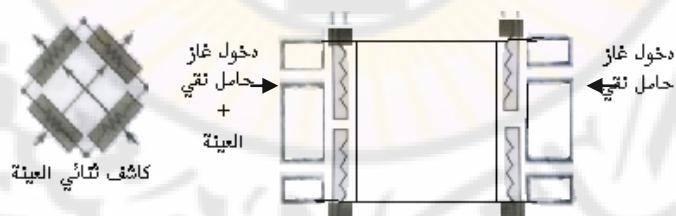
حرارة الفرن خلال التحليل)، والمبرمج حراريا (تتغير حرارية خلال التحليل). ويستعمل أعمدة مصنوعة من الزجاج، النحاس، الألمنيوم، الفولاذ.



الشكل (23-7): الأجزاء الأساسية في جهاز الكروماتوغرافية الغازية.

4. الكافش: عبارة عن جهاز حساس لوجود المركبات المختلفة في الغاز الحامل وبحول تلك المعلومات إلى إشارة كهربائية. العوامل التي تؤثر في انتقاء الكافش هي الحساسية والانقائية. الانقائية تعبر عن مقدرة الكافش في تمييز والاستجابة للمركبات الداخلة، أما الحساسية ف تكون في الاستجابة المرتبطة بتغير التركيز. وفيما يلي أهم الكواشف المستخدمة:

1. كافش الناقية الحراري : Thermal conductivity detector : TCD

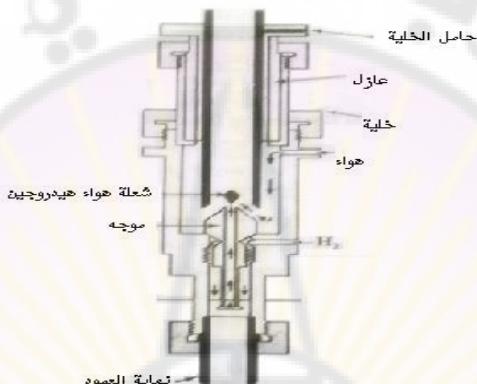


الشكل (23-8): كافش الناقية الحراري.

بمرور الغاز الحامل فوق السلك الحساس للحرارة والذي يمر خلاله تيار كهربائي فتزداد حرارته في التحليل مسببة زيادة في المقاومة، فحسب مبدأ جسر واطسطن فان التوازن الحراري يختل أي تتغير إشارة التوتر التي ترسل إلى راسم الكروماتوغرام.

2. كاشف التشرد باللّهب : Flame Ionization detector : FID

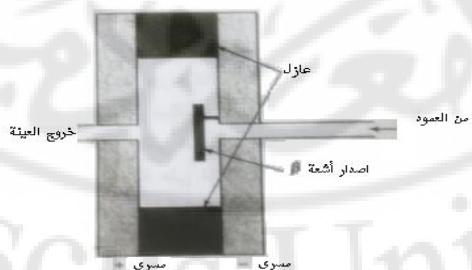
ينتج عن احتراق المواد العضوية بشكل شوارد. وهو يستخدم إلى حد كبير لأنه يقدم حدود كشف منخفضة تماماً (بيكو غرام أو جزء من مليون جزء من التركيز) وتستجيب لأي نوع من المركبات الهيدروكربونية. يتطلب لهب و هيدروجين و هواء مساعد على الاحتراق.



الشكل (9-23): كاشف التشرد بالهب.

:Electrons capture detector : ECD 3. كاشف الأسر الإلكتروني

تمرر العينة خلال الكاشف المؤلف من مصدر لمادة مشعة (أشعة بيتا)، تؤدي إلى تأين الغاز الحامل فينتتج تيار خلية ثابت، فتأثير الإلكترونات الموجودة على الذرات المرتفعة الكهربائية في الهايوجينات ذات الأقل طاقة مسببة تناقص في تيار الخلية بشكل كبير.



الشكل (10-23): كاشف الأسر الإلكتروني.

4. كاشف التأين الحراري TD :Termionic detector

ينتج عن احتراق مركبات الكبريت والفسفور أجزاء مضاءة كيميائياً والتي تكون مراقبة في انتقاء الأطوال الموجية. وهو أكبر بنحو 500 مرة انتقاءً اتجاه المركبات العضوية الحاوية على الفوسفور وب حوالي 50 مرة تجاه المركبات الحاوية على النتروجين. لذلك تكون تلك هذه الكواشف مختارة من أجل تحليل المبيدات العضوية الفسفورية والمستحضرات الصيدلانية.

5. كاشف الناقلة الكهربائية LCD :Electrolytic Conductivity detector

تمزج مركبات الهايوجينات، والكبريت، أو الأروت مع غاز التفاعل النشط وهو الهواء في حجرة المزج عند درجة حرارة 850-1000 مئوية، والناتج يكون ممزوجاً مع سائل مناسب مثل الميتانول حيث يتحول الكبريت إلى SO_2 ثم إلى الكبريات ويتحول النتروجين إلى N_2 . وترافق هذه النواتج بالتغيير في الناقلة الكهربائية حيث إن محليلها تتميز بناقلية كهربائية ضعيفة.

6. كاشف التشرد الضوئي PID : Photometry ionization detector

يهيج الفوتون القادم من لمبة ما فوق البنفسجي (UV) من مصباح هيدروجيني الجزيئات والشوارد. وتشكل التيار الذي يكون مرتبطاً بتهيج الجزيئات. يكون هذا الكاشف مستخدماً في تحليل المركبات الهيدروكرboneية العطرية والمركبات العضوية الكبريتية.

7. كاشف مطيافية الكتلة MSD : Mass spectrometry detector

ينتاج عند قذف الجزيئات بالإلكترونات شظايا شاردية والتي تمر داخل مرشح الكتلة ويعتمد أساس الترشيح للشوارد على نسبة (الكتلة / الشحنة). ويكون أبسط هذه الكواشف (GC-Ms). قدمت التقنية تقدماً نوعياً في تحديد المركبات من خلال مقارنة طيف كتلة المركبات والطيف الموجودة في قاعدة البيانات في المكتبة المرتبطة بالحواسيب. تستعمل

هذه الكواشف لتحديد مكونات الأغذية ودراسة تلوث المياه ودراسة مقاومة المواد ومحتوها من المادة الفعالة.

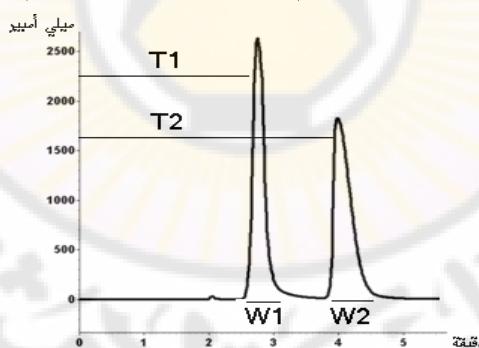
8. كاشف تحت الأحمر : Infrared detector : IRD

تمتص الجزيئات طاقة تحت الأحمر. تكون تلك الكواشف مزودة بطاقة من أجل التفريق. يتضمن نظام FTIR مكتبة في طيف IR والتي تكون مستخدمة من أجل التماثل النوعي. النظام المتطور بشكل كبير هو GC-FTIR-MS ونحصل على 99% من النتائج موثقة في التماثل.

9. كاشف الإصدار الذري : AED : Atomic Emission detector

تنشط الجزيئات بواسطة مصدر بلازما والفصل يحدث داخل الذرات المهيجة وعندما تعود الإلكترونات إلى الحالة المستقرة تصدر ضوء والذي يكون خاص بالعنصر.

1. الكروماتوغرام: عبارة عن سلسلة من القمم peaks أو عصابة Band التي تعبر عن حركة المواد المفصولة عن بعضها مع الزمن وتعطي زمن الاحتفاظ (الاستبقاء) لكل عينة مفصولة. يمكن معالجة البيانات أو استخدام تقرير بالاعتماد على نظام مكتبة مؤتمت.



الشكل (11-23): الكروماتوغرام.

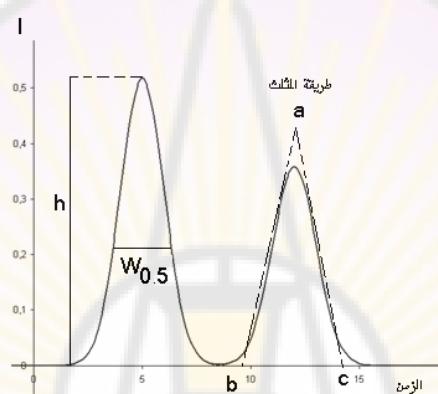
2. التحليل الكيفي والكمي:

يمكن مقارنة أزمنة الحجز T بعد خروج المواد المفصولة من حجرة الكاشف مع جداول أزمنة الاحتفاظ لمواد معيارية لمعرفة هوية العينة ونقاوتها وذلك مع تثبيت شروط

التحليل من ضغط وحرارة. ويمكن تحديد كمية العينة المفصولة من قياس سطح القمة الكروماتوغرافية، التي يمكن قياسها بواسطة الحاسوب أو بجهاز قياس السطوح المستوية. ويمكن أن يقاس سطح القمة الكروماتوغرافية بيانياً بطريقة المثلث أو حسب العلاقة التالية:

$$A = h \times W_{0.5}$$

حيث: A : مساحة القمة. h : ارتفاع القمة. $W_{0.5}$: عرض القمة في منتصف الارتفاع.



الشكل (23-23): حساب سطح القمة الكروماتوغرافية بيانياً.

كفاءة العمود:

يجب أن تكون القمم الكروماتوغرافية حادة وذلك حسب التوزع والانتشار وخروج مكونات العينة من العمود. ويستعمل مفهوم N وهو عدد الصفائح النظرية ويساوي حسب العلاقة:

$$N = \left(\frac{4T}{w} \right)$$

حيث: N : عدد الصفائح النظرية. T : زمن الاحتفاظ. w : عرض القمة الكروماتوغرافية.

لمعرفة كفاءة العمود يحسب الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية H حسب العلاقة:

$$H = \frac{L}{N}$$

N : عدد الصفائح النظرية. L : طول العمود. H : الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية.

كلما صغر الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية H تحسنت جودة الفصل للعمود.

انتقائية العمود:

لحساب جودة التفريقي حيث كلما زاد الفرق في زمن خروج المكونين كانت جودة الفصل أفضل. ويتم ذلك بتفريرق أفضل و اختيار أطوار ثابتة مختلفة وأطوار متحركة مختلفة ويسحب معامل الاحتفاظ أو التفريقي أو التباين R_s لمزيج مؤلف من مكونين حسب العلاقة:

$$R_s = \frac{2(T_2 - T_1)}{W_1 + W_2}$$

حيث: R_s : معامل الاحتفاظ. T_1, T_2 : زمن الحجز للمكون الأول والثاني.

W_1, W_2 : عرض الأساس لقمة زمن خروج المكون الأول والثاني.

عندما تكون قيمة R_s مساوية إلى $1.5 > R_s$ تكون القمم مفصولة تماماً بعضها عن بعض. والعمود الذي تكون فيه قيمة R_s أكبر يكون هو العمود الأفضل.

2.3.2. كروماتوغرافيا السائلة : HPLC : Liquid Chromatography

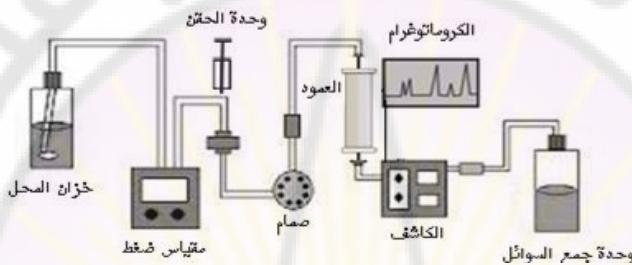
1. المبدأ: تعتمد على فصل مكونات العينة السائلة أو العينة الصلبة القابلة للانحلال وبدرجة حرارة لا تتجاوز 150 درجة مئوية بين طور متحرك سائل وطور ثابت في العمود ثم تحديد هوية وكمية المركبات المفصولة ضمن اختبار النقاوة.

الأجزاء الأساسية في جهاز الكروماتوغرافية السائلة:

1. الطور المتحرك: عبارة عن خزان المحل بنساب محددة مثل التولوين، الإيتانول، الإيتر، الكلوروفورم. متصلة بوحدة تنظيم التدفق (الضغط) ذات ضغط عالٍ يبلغ $500 \text{ كغ}/\text{سم}^2$ ليعطي معدل انسياب وسريع والذي يعتمد على حجم وأبعاد العمود ولزوجة السائل.

2. وحدة حقن العينة: عبارة عن إبرة تحقن حجوم العينات بأجزاء من الميكرولنتر وذلك في مدخل مصنوع من مطاط السليكون.

3. الطور الثابت (العمود): يستعمل أعمدة ذات قطر مناسب. وتتألف الحشوة من حبيبات صغيرة الأقطار ومسامية تعمل كطور ثابت ويجب أن لا ترتفع درجة الحرارة لكي لا تخرب الحشوة المستعملة ويجب أن تبقى مستقرة شاقولية أو أفقية لأن لزوجة محل المتحرك هامة في عملية الفصل والانتشار والتدفق. ويجب تقليل المسافة التي تنتشر خلالها الجزيئات والتي تربط الطور الثابت.



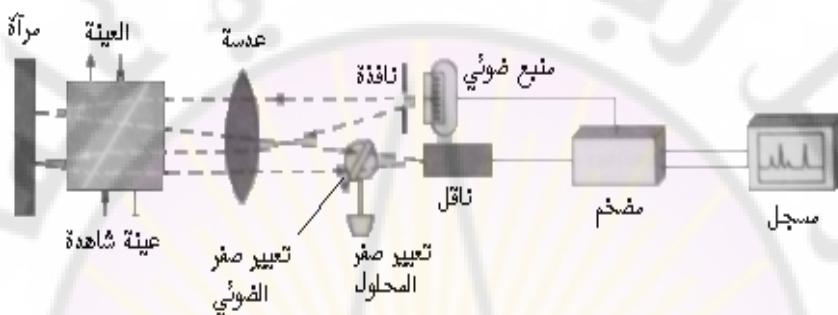
الشكل (13-23): الأجزاء الأساسية في جهاز الكروماتوغرافية السائلة.

4. الكافش:

(1) كافش الامتصاص المرئي-الفوق بنسجي UV-Visible absorption detector يجب أن يكون حجم العينة بين 1 و 10 ميكروليتر وطول المسار الضوئي في الخلية يتراوح بين 2 و 10 مم من أجل التقليل من حجم العمود الكروماتوغرافي. يمر الإشعاع في جهاز الامتصاص الثنائي الإشعاع عبر خلية العينة ويمر الإشعاع الآخر عبر خلية الشاهد والكرماتوغرام الناتج عبارة عن رسم الامتصاصية كتابع للزمن مع إمكانية المسح باختيار أطوال موجية مناسبة لكل قمة من القمم، ويقوم الحاسب باختيار أفضل الأطوال الموجية لكل مادة وهذا يساعد في التعرف على هوية مكونات العينة وبالتالي اختيار الشروط الكمية.

1. كافش قرينة الانكسار Refractive-Index detector

تمر العينة الشاهدة عبر نصف الخلية وتمر العينة بعدها في النصف الخلية الآخر ويفصل جزءاً الخلية بصفحة زجاجية موجهة بزاوية تستطيع حرف الإشعاع، فإذا كان للمحلولين قرينتا انكسار مختلفتين، فيسقط على سطح حساس للضوء مسبباً تغيراً في الإشارة حيث تضخم وتسجل وتعطي الكروماتوغرام.



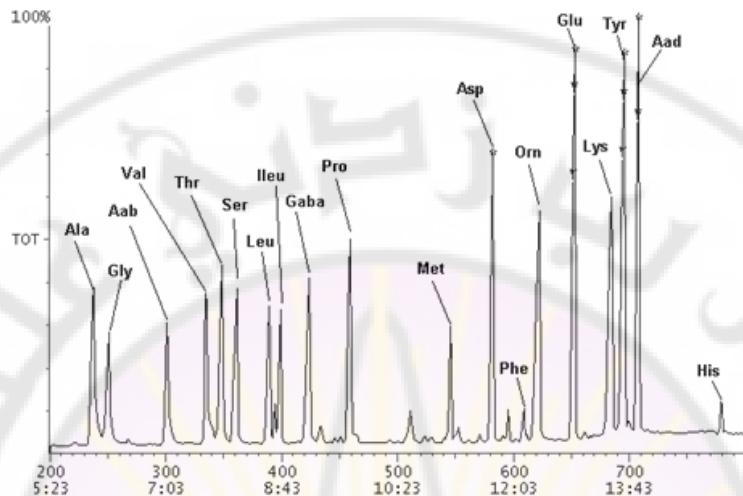
الشكل (23-14): كاشف قرينة الانكسار.

يتميز هذا الكاشف بشدة التأثر بدرجة الحرارة فيجب تثبيت درجة الحرارة المستعملة. ويستعمل لفصل السكاكر.

2. كاشف الفلورة :Fluorescence detector

يستعمل خلية ضوئية موضوعة بزاوية قائمة مع إشعاع مصباح الزئبق أو الكريزنون الذي يوضع بمسار العينة المثار التي تصدر شدة فلورة نتيجة التألق مع وجود مرشحات لفصل الأشعة ذات الأطوال غير المرغوبة.

ولحساسيته المرتفعة يستعمل هذا الكاشف في تعين المركبات الصيدلانية والمنتجات الطبيعية والمنتجات النفطية وتعيين الحمض الأمينية في البروتينات.



الشكل (15-23): تعين الحموض الأمينية في البروتينات.

3. الكروماتوغرام: تطابق الكروماتوغرافيا السائلة الكروماتوغرافية الغازية في تحديد زمن خروج العينة للتحديد الكيفي من ارتفاعات القمم أو من مساحة القمة الكروماتوغرافية أو من قياس مساحة القمة الكروماتوغرافية للتحديد الكمي وتحديد جودة الفصل.

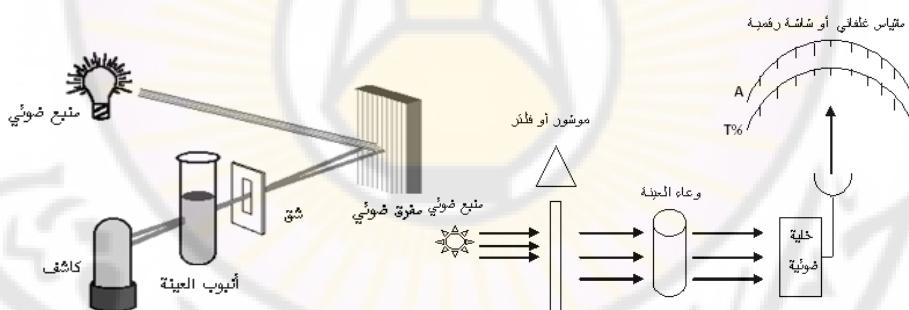
استخدمت في معظم الصناعات: البيئية والزراعية والغذائية والكيميائية والبترولية والصيدلانية ومجالات أخرى متعددة.

الفصل الرابع والعشرون

التحليل الطيفي

1. مبدأ التحليل باستعمال طيف الامتصاص:

يعتمد مبدأ التحليل على تعریض محلول مادة ما للإشعاع ضوئي ذي تواتر محدد (أي طاقة محددة) مما يجعل الإلكترونات جزيئات المادة تتبعج إلى مدارات أعلى (أي يقفز الإلكترون إلى مدار أعلى)، وهذا ما يُدعى بالإثارة الالكترونية ويؤدي ذلك إلى استهلاك جزء من طاقة الإشعاع الضوئي وهذا ما يعرف باسم طيف الامتصاص. تقوم كل مادة بامتصاص كمية محددة من الإشعاع الضوئي ويتوقف مقدار الامتصاص على كل من طبيعة وتركيز المادة المراد تحليلها. وبناء على ذلك يمكن إجراء التحليل الكيفي والكمي للمواد الكيميائية باستعمال طيف الامتصاص.



الشكل (24-1): مبدأ التحليل باستعمال طيف الامتصاص.

2- أنواع الأشعة وأجهزة تحليل الطيف الضوئية:

يتتألف الإشعاع الكهرطيسى من دقائق صغيرة من الطاقة موجية أو جسمية تسمى فوتونات. ونشأت القياسات الطيفية كعلم يدرس تبادلات الطاقة الكهرطيسية بين المادة وما يحيط بها، فيحوي الجزيء على الإلكترونات حرّةً فعندما تتبعج يمكنها التحرك أو الطنبين أو الاهتزاز أو الدوران أو القفز من مدار رابط إلى مدار آخر ضد الرابط على كامل مساحة الجزيء.

وقد تنتقل من مستوى طافي إلى أعلى بامتصاصها للطاقة الواردة عبر الموجات الضوئية الساقطة على الجزيء (منبع ضوئي Light source ذات الطول الموجي Wave Length)، ولا ثبات أن تعود إلى مستواها الأصلي مطلاقة ما امتصته من طاقة من جديد وتصل الأشعة المنعكسة إلى جهاز قياس الضوء لقياس نفوذيتها أو شدة امتصاصها أو يؤثر في خلية كهربضوئية وتسجل شدتها رقمياً وبالتالي يمكن حساب تركيز المادة في المحلول التي امتصت الضوء.

وفيما يلي أنواع الطيف الكهروطيسية ووحداتها المستعملة:

- | | | |
|----------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 1. الطيف النووي المغناطيسي | 5 متر | (الأمواج المترية) |
| 2. الأمواج الراديوية | 10000-10 متر | (الأمواج المترية) |
| 3. الأمواج الميكروية | 1-100 سنتيمتر | (الأمواج السنتمترية) |
| 4. الأمواج تحت الحمراء | 0.01-1 ميليمتر | (الأمواج الميليمترية) |
| 5. الضوء المرئي | 800-400 نانومتر | (الأمواج النانومترية) |
| 6. الأشعة فوق البنفسجية | 10^{-7} - 10^{-8} ميكرومتر | (الأمواج الميكرومترية) |
| 7. أشعة رونتجن (السينية) | 10^{-9} - 10^{-10} ميكرومتر | (الأمواج الميكرومترية) |
| 8. أشعة غاما | 10^{-11} - 10^{-14} بيكومتر | (الأمواج البيكومترية) |

وفيما يلي أسماء أجهزة تحليل الطيف الضوئية التي ستدرس مبادئها في هذا الكتاب:

1. جهاز تحليل اللون Calorimeter

2. جهاز التحليل الطيفي الضوئي Spectrophotometer (المرئي، فوق البنفسجي، تحت الأحمر، الفلور، العكاره)

3. جهاز التحليل بطيف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectroscopy

4. جهاز التحليل بطيف الإصدار الذري Emission Spectroscopy Analysis

5. جهاز التحليل بالطيف النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance

6. جهاز التحليل الطيفي الكتلي Mass Spectrometric Analysis

1.2. العلاقة بين طول الموجة والطاقة والتواتر للإشعاع :

وهنالك علاقة طردية بين الطاقة E والتواتر γ وعلاقة عكسية بين طول الموجة λ

$$E = h \cdot \gamma = h \cdot c / \lambda \quad \text{والطاقة } E \text{ حسب علاقة بلانك:}$$

E = طاقة الإشعاع.

γ = تواتر الإشعاع.

λ = طول موجة الإشعاع.

h = ثابت بلانك ويساوي: 6.62×10^{-27} أرغون/ثانية.

c = سرعة الضوء في الفراغ وتساوي: 3×10^{10} سم/ثانية.

$$\frac{c}{\lambda} = \gamma \quad \text{ومنها يساوي العدد الموجي: } \frac{1}{\lambda} = \gamma$$

ويلاحظ بأنه مقلوب طول الموجة. واحدته: سم⁻¹ أي عدد الأمواج في السنتمتر الواحد.



المرئية 400-800 نانومتر

VIbGYOR

بنفسجي	نيلي	أزرق	أخضر	أخضر مصفر	أصفر	برتقالي	أحمر
415-400	425-415	480-425	480-590	570-550	590-570	650-590	700-650

الشكل (2-24): أنواع الأشعة وأطوال موجاتها وعلاقتها مع E ، γ ، λ .

وحدات طول الموجة : المتر m، السنتيمتر cm، الأنغستروم A، الميكرون μ ، النانومتر nm.

$$\text{النانومتر} = \text{ميلي ميكرون}$$

$$1 \text{ متر} = 10^9 \text{ نانومتر}$$

$$\text{الميكرون} = 10^{-4} \text{ سنتيمتر} = 10^3 \text{ نانومتر} = 10^4 \text{ أنغستروم}$$

$$\text{النانومتر} = 10^{-7} \text{ سنتيمتر} = 10 \text{ أنغستروم}$$

$$\text{الأنغستروم} = 10^{-8} \text{ سنتيمتر}$$

وحدات الطاقة : أرغة، جول، حريرة/جزيئه غرامية، ألكترون فولت

وحدات التواتر : هزة/الثانية، هرتز ، دورة/ثانية cps

الجدول(1-24): معاملات تحويل وحدات الطاقة ، طول الموجة ، تواتر.

1 كيلوحريرة/مول	1 سم ⁻¹	1 هرتز	1 إلكترون فولط	1 كيلوحريرة/مول
2.86×10^{-3}	1	3×10^{-10}	1.24×10^{-4}	1 سم ⁻¹
9.53×10^{-14}	3.33×10^{-11}	1	4.13×10^{-15}	1 هرتز
1	3.5×10^2	1.05×10^{13}	4.34×10^{-2}	1 كيلوحريرة/مول
23.1	8.07×10^3	2.42×10^{14}	1	1 إلكترون فولط

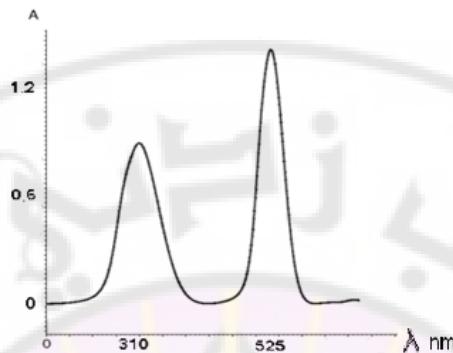
إلكترون فولط: هو كمية الطاقة عندما تتحرك خلال فرق في الكمون فولط واحد.

تطبيق على علاقه بلانك: أحسب طول موجة 5.72 إلكترون فولط لطاقة الإشعاع

$$\text{بالنانومتر إذا علمت أن: أرغون } 1 \text{ ev} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ .}$$

1. مبدأ التحليل الكيفي : Qualitative Determination

يمكن التعرف على نوع المادة بمعرفة طول الموجة الموفق لامتصاصها الأعظمي λ_{\max} ، وذلك بدراسة تابعية شدة الامتصاصية مع طول الموجة. تقارن قيمة λ_{\max} الناتجة مع القيم الرقمية المكتوبة للمواد فيتم تحديد نوع واسم المادة. وقد تكون قيمة λ_{\max} عبارة عن مجال أو قد توجد أكثر من قيمة مثل محلول برمنغهام البوتاسيوم في وسط مائي من حمض الكبريت له قيمتان عند طول الموجة 525 نانومتر وعند طول الموجة 310 نانومتر (الشكل 14-3). هذا بالنسبة للمواد الماصة للأشعة الضوئية أما المواد التي لا تمتص الأشعة الضوئية فتضيق إليها مادة قابلة للتفاعل معها لتشكل مادة جديدة قابلة لامتصاص الضوء. كما ويمكن في بعض الأجهزة القيام بمسح ضوئي آلي لمحلول العينة واستنتاج القيم الرقمية لطول الموج الموفق لامتصاص الأعظمي λ_{\max} دون الحاجة للرسم.



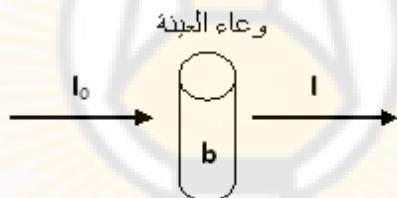
الشكل(24-3): منحنى تابعة شدة الامتصاص الضوئي مع طول الموجة.

2. مبدأ الحليل الكمي : Quantative Determination

1. دراسة قانون لامبرت- ببير Beer-Lambert Law

يمكنا التحديد الكمي للمادة تبعاً لشدة الامتصاصية الضوئية التي يجري حسابها من قوانين لامبرت- ببير. عند مرور حزمة ضوئية ضمن محلول ما فإذا كان: I = شدة الإشعاع الصادر

I_0 = شدة الإشعاع الوارد و b = طول الممر الضوئي خلال العينة بالسنتيمتر



الشكل (24-4): الإشعاع الصادر والوارد خلال عينة.

تعطى الامتصاصية الضوئية لهذه المادة وفق قانون لامبرت- ببير التالي:

$$A = \log I_0 / I = -\log T = \epsilon b C$$

A = الامتصاصية الضوئية.

T = النفوذية (الإرسال) .

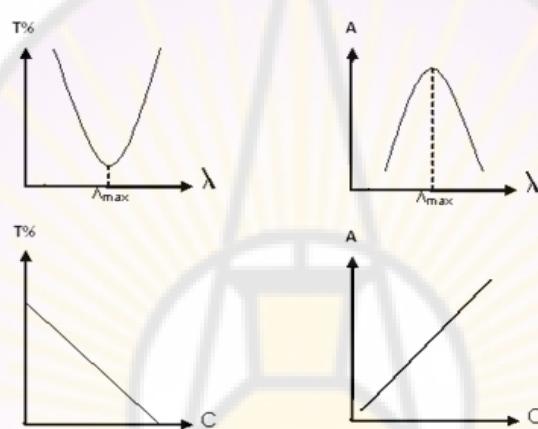
ϵ = معامل الامتصاص الضوئي وهو عبارة عن مقدار ثابت من أجل كل مادة كيميائية

ووحدتها لتر/مول.سم.

b = طول الممر الضوئي خلال العينة مقدراً بالسنتيمتر.

$$C = \text{تركيز مغ / 100 مل.}$$

نُحدد طول موجة الضوء المُواافق للامتصاص الأعظمي للمادة التي يجري عندها القياس من رسم المنحني بين الامتصاصية الضوئية وطول الموجة. ثم يرسم المنحني العياري للمحلول نفسه بين الامتصاصية الضوئية والتركيز. وتبيّن المنحنيات التالية العلاقة بين الامتصاصية A والنفوذية T% وكل من طول الموجة λ والتركيز C:



الشكل(24-5): منحنيات علاقه الامتصاصية والنفوذية مع طول الموجة والتركيز.

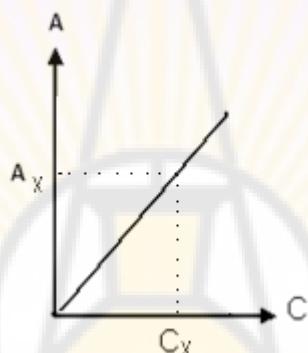
1. طريقة المقارنة:

تقاس الامتصاصية الضوئية A_1 لمحلول معلوم التركيز C_1 للمادة المدروسة عند طول الموجة المُواافق لامتصاص الأعظمي λ_{\max} للمادة نفسها. ثم تقايس الامتصاصية الضوئية A_x لمحلول مجهول التركيز C_x للمادة المدروسة. وبنطبيق قانون لامبرت-بيير كما يلي:-

$$C_x = \frac{A_1}{A_x} \cdot C_1$$

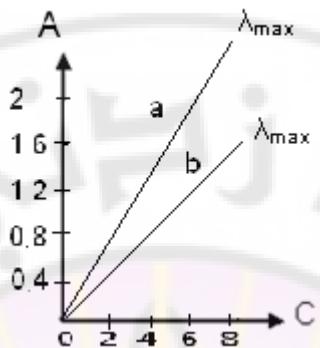
3.4. طريقة المنحني العياري $A = f(c)$

يجري بالبداية تحضير عدة محاليل عيارية تعطى بمجال تركيز العينة المجهولة المدروسة، ثم تُقاس بعد ذلك الامتصاصية الضوئية عند طول الموجة الموافقة للامتصاص الأعظمي للعينة λ_{\max} ، ثم يرسم المنحني المستقيم $A = f(c)$ بين الامتصاصية A والتركيز C فنحصل على منحني عياري انظر الشكل(14-6)، ثم نقيس قيمة الامتصاصية لعينة مجهولة التركيز C_x وتسقط على المنحني المعياري ونستنتج قيمة تركيز العينة المجهولة A_x .



الشكل(24-6): المنحني العياري $A = f(c)$

من الضروري القياس في مجال التراكيز غير العالية للمحافظة على خطية المنحني ولكي لا يتقوس المنحني وعندها لا يوجد خطية ما بين التراكيز والامتصاصية والقراءات تكون غير صحيحة. وفيما الخط العياري بين الامتصاصية وعدة تراكيز من محلول برماغنات البوتاسيوم عند طولي الموجة الموافقة للامتصاص الأعظمي: $\lambda_{\max} = 525$ و 310 نانومتر



الشكل (7-24): المنحني العياري $A = f(c)$ لمحلول برمونقات البوتاسيوم عند طولي الموجة 525 (a) و 310 (b) نانومتر .

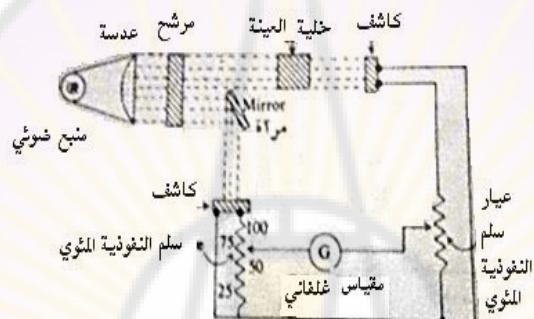
1. جهاز تحليل اللون Calorimeter

مبدأ التحليل:

اللون هو صفة من صفات الأشعة الضوئية التي تستقبلها العيون وليس صفة من صفات الجسم الذي نراه. مثلاً إذا أخذنا ورقة تبدو لنا زرقاء اللون في ضوء الشمس وسلطنا عليها ضوءاً وحيد اللون (أحمر) مثلاً فإننا سنرى الورقة تبدو لنا سوداء اللون. وإذا كان سطح الجسم يعكس إلى العين جميع الترددات الموجودة في الطيف المرئي نجد أن لون الجسم يكون أبيض. وإذا قام الجسم بامتصاص كل الترددات ولم يعكس للعين أي منها نقول إن لون الجسم أسود. وإذا قام الجسم بامتصاص كل الترددات عدا التردد الموافق للون الأحمر الذي ينعكس عن سطح الجسم إلى العين نقول إن لون هذا الجسم أحمر. وهكذا نجد أن الزجاج الشفاف يمرر الترددات كافة في الطيف المرئي بينما الزجاج الأحمر مثلاً فإنه يمتص جميع الألوان ويمرر فقط تردد اللون الأحمر.

يعتمد جهاز مقياس اللون على وضع مرشحة Filter بطريق المنبع الضوئي Light Source والمادة الملونة الموجودة في السائل فتمنص جزءاً من الضوء وتعكس أو تنفذ أشعة الضوء الذي تعكسه ولا تمنصه (مثل اللون الأزرق لهيدروكسيدات النحاس المنحلة يظهر لأنها

تمتص الطيف الأصفر ونسمى اللون الأصفر باللون المتمم للأزرق). وتتقاس من خلال خلية كهروضوئية Photocell أي تقيس اللون بطريقة العين البشرية وتعتمد على مقارنة لون محلول العينة مع اللون المماثل لعدد من المحاليل العيارية لذات المادة ذات الأطوال الموجية للعينة ذات اللون المتمم والتي تعطي أكبر امتصاصية ضوئية Absorbtion أو التفودية Transmittion وتكون ملائمة للفياس والمعايرة اللونية من خلال مقاييس غلفاني أو مقاييس رقمي.



. الشكل(24-8): مخطط لمقياس تحليل اللون Calorimeter

ونستنتج من الخط البياني بين الكثافة الضوئية مع التركيز تركيز المادة المراد قياسها.

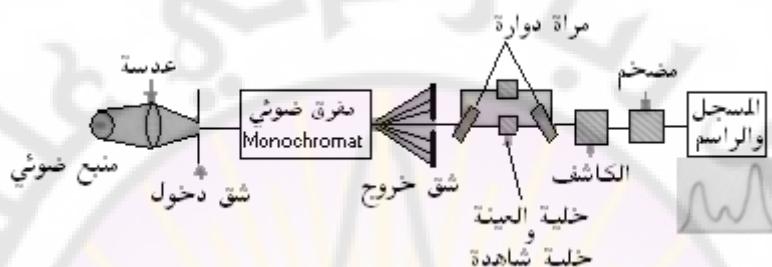
2. جهاز التحليل الطيفي الضوئي Spectrophotometer (المريء، فوق البنفسجي،

تحت الأحمر، العكار، الفلوره)

1. جهاز التحليل بمطيافية الضوء المريء والضوء فوق البنفسجي

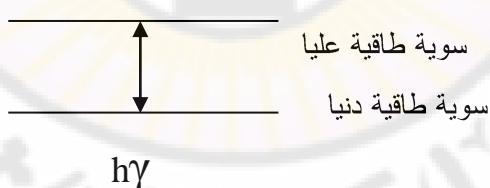
يقوم المفرق الضوئي Monochromatotor بتفريق الحزمة متعددة اللون إلى مكوناتها من أطوال الموجة. ويكون المنبع في المطيافية المريئة مصباح سلك التبغتين بمجال من 400 إلى 800 نانومتر. ويكون المنبع في المطيافية فوق البنفسجي مصباح الهيدروجين أو الدوتريوم ويبلغ المجال فوق البنفسجي من 185 إلى 400 نانومتر. ويستعمل خلايا شفافة من الكوارتز في المجال فوق البنفسجي. يسجل الكاشف Detector امتصاصية العينة وتخرج إشارة كهربائية تذهب إلى المضخم Amplifier ثم إلى الراسم الذي يعطي منحنى

الامتصاصية بتغيير طول الموجة أو يقوم بعملية مسح للعينة لاستنتاج قيمة طول الموجة المواقف للامتصاص الأعظمي λ_{\max} أو عدة قيم، ثم نستنتج كمية المادة بطريقة المقارنة أو المنحني العياري والتي يمكن ببعض الأجهزة المؤتمتة أن تعطي القيمة مباشرة.



الشكل (24-9): مخطط لقياس الضوء الطيفي.

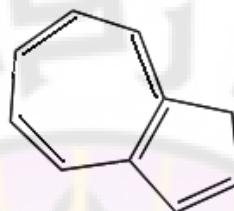
قد يضاف كاشف نوعي يعطي محاليل أو معقدات ملوئنة مثل إضافة كاشف ثانوي ميتيل غلوكسيم في وسط شادربي عند تحليل شوارد النيكل. يتعلق مقدار الامتصاص الذي يمتسه الجزيء بالبنية الإلكترونية للجزيء والتي تسبب إثارة إلكترونية وانتقال الإلكترونات من سوية طاقية دنيا إلى سوية طاقية عليا لا ثبات أن تعود إلى مستواها الأصلي.



الشكل (24-10): مخطط لفاصل كواتم الطاقة بين سويتي طاقة.

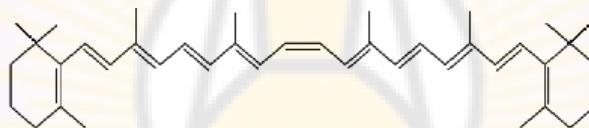
وسوية الطاقة لا تكون عادة مكونة من خط وحيد ودقيق من الخيوط الطيفية لأنها متواكبة مع سويات طاقة فرعية اهتزازية أو دورانية، وهكذا تتدخل خطوط الامتصاص لعدة مستويات من الطاقة الممكنة والكثيرة ونحصل على عصابة خطوط عريضة. وقد يمتد للمجال المرئي

مثل مركب الآزولين الذي يتلون باللون الأزرق ويمتص ضمن المجال فوق البنفسجي (360 ميلي ميكرون) ويمتص في المجال المرئي (500-700 ميلي ميكرون).



الشكل (24-11): بنية الآزولين.

ويلاحظ أن أطيف العديد من الصبغيات الكاروتينoidية كمفروق β -كاروتين ذو اللون القرمزى والواسع الانتشار في النباتات والذي يتبلور في مزيج محلات بنزن- ميتانول يظهر عند أطوال الموجة 452 نانومتر و 478 نانومتر.



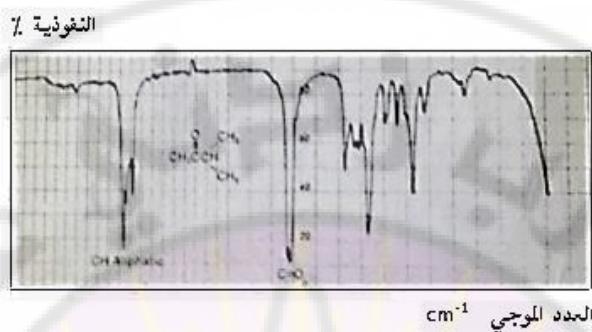
الشكل (24-12): بنية مركب مفروق - β - الكاروتين.

2. جهاز التحليل بمطيافية تحت الأحمر IR-Infrared Spectrophotometer

1. مبدأ التحليل:

بين فيلهلم هرشن عام 1800 بنية نحو 130 من المركبات العضوية وذكر أن زمرة OH^- تهتز إلى الأمام والخلف 10^{14} مرة/ثانية. يعتمد التحليل على دراسة العلاقة بين شدة الامتصاص أو النفوذية $T\%$ (شدة الامتصاص أعظمية فتكون النفوذية أقل ما) بتناسبية العدد الموجي $\nu \text{ سم}^{-1}$ ، وهي عبارة عن قمم لعصابات الامتصاص وتسمى البصمة المميزة لكل مركب والمجموعات الذرية المميزة للزمر الوظيفية ضمن الجزيئات فتحدد البنية الجزيئية والروابط.

مثال طيف تحت الأحمر لمركب إيزو بروبيل ميتييل كيتون انظر الشكل(14-13).



الشكل(13-24): طيف تحت الأحمر لمركب إيزو بروبيل ميتييل كيتون.

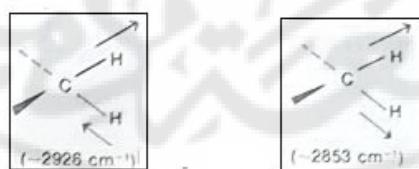
لا تكفي طاقة تحت الأحمر لإثارة الإلكترونات وانتقالها من مستوى طاقي مستقر إلى مستوى طاقي مهمج وإنما يحدث نوعان من الاهتزازات Vibrat تتناسب مع القوى الرابطة:

1. تغير البعد بين الذرات في الجزيئة (امتطاط)
2. تغير موقع الذرات بالنسبة إلى محور الرابطة (انحناء أو تشوه)



الشكل(14-14): الاهتزاز الامتطاطي والاهتزاز الانهائي بتأثير طيف تحت الأحمر.

وعند دراسة مجموعة مولفه من ثلاث ذرات يظهر النمط المتوازن لمجموعه الميتييل عند العدد الموجي 2853 سـ^{-1} والنمط غير المتوازن عند العدد الموجي 2926 سـ^{-1} .



اهتزاز امتطاطي متوازن اهتزاز امتطاطي غير متوازن

الشكل(14-15): الاهتزاز المتوازن وغير المتوازن لمجموع الميتييل بطيء تحت الأحمر.

يؤدي الاهتزاز إلى تغير عزم ثانوي القطب للجزئية. وفي حال كون المجموعات تتصل بشكل متناطر فإن عزم ثانوي الأقطاب لا يتأثر من خلال الامتطاط ولذا لا يمكن ملاحظة امتصاصه في المجال تحت الأحمر. وتقسم مناطق طيف تحت الأحمر من 0.8 إلى 100 ميكرون إلى:

1. تحت الأحمر القريب $0.8 - 2.5 \text{ ميكرون} (12500 - 4000 \text{ سم}^{-1})$
2. تحت الأحمر المتوسط $2.5 - 15 \text{ ميكرون} (4000 - 667 \text{ سم}^{-1})$
3. تحت الأحمر البعيد $15 - 200 \text{ ميكرون} (667 - 50 \text{ سم}^{-1})$
4. تحت الأحمر الأبعد $200 - 1000 \text{ ميكرون} (50 - 10 \text{ سم}^{-1})$

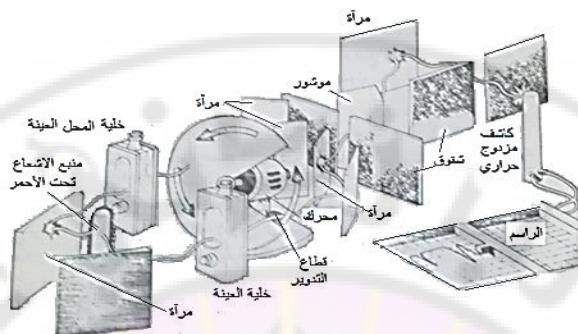
ويمكن التنبؤ بعدد الاهتزازات والعصابات الامتصاصية الأساسية لتحديد نوع وتركيبها المادة حسب القاعدة التالية: عدد الاهتزازات = $3 \times \text{عدد الذرات} - 5$ (الجزئيات المستقيمة)

$$\text{عدد الاهتزازات} = 3 \times \text{عدد الذرات} - 6 \quad (\text{الجزئيات المترفرعة})$$

أمثلة: حمض البروم له اهتزاز وحيد: $1 = 3 \times 2 - 5$ ، ثانوي اكسيد الكربون CO_2 : $3 \times 3 - 5 = 4$ ولكن لا يحصل سوى عصابتي امتصاص لحصول اهتزاز متعاكس (انحلال). خلات الايتيل: $3 \times 14 - 6 = 36$ ، البنزن: $3 \times 12 - 6 = 30$.

2.2. الأجزاء الرئيسية لجهاز الأشعة تحت الحمراء :

يسخن قضيب مكون من أكاسيد الزيركونيوم والاليتريوم والاييربيوم إلى درجة 1500 مئوية على قوس كهربائي فتحرر حزمة من الأشعة تحت الحمراء داخل موشور الانكسار (محل أحادي اللون Monochromat). تتوسع الأشعة بواسطة المرايا إلى حزمتين متوازيتين ومتتساويتين حيث توضع العينة في طريق الحزمة الأولى وتبقي الثانية كمرجع.(الشكل 14-16). تتتألف خلية العينة من هالوجين معدن مثل كلور الصوديوم ولا يستعمل الزجاج والكوراتز لأنهما يمتصان جزء من طاقة الأشعة تحت الحمراء. تحل العينة رباعي كلور الكربون أو بكريت الكربون أو بالكلوروفورم ولا يستعمل الماء لأنه يمتص الأشعة تحت الحمراء.



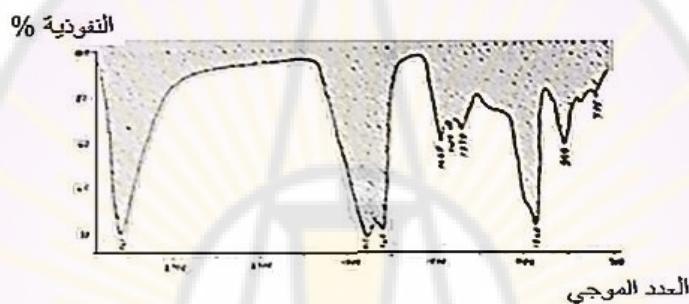
الشكل(24-16): مخطط جهاز مطيافية تحت الأحمر.

عندما تسلط الأشعة تحت الحمراء على مركب تمتص الروابط هذه الترددات ويحصل اهتزاز نتيجة تغير في عزم ثانوي القطب لجزئية المركب ويعطي الكاشف عصايات الامتصاص بالعلاقة بين قيم النفوذية وقيم العدد الموجي وتعبر عن أنواع الروابط الكيميائية والزمرة الوظيفية والشكل البنائي للجزئية. المدرورة بعد مقارنتها بالمرجعيات.

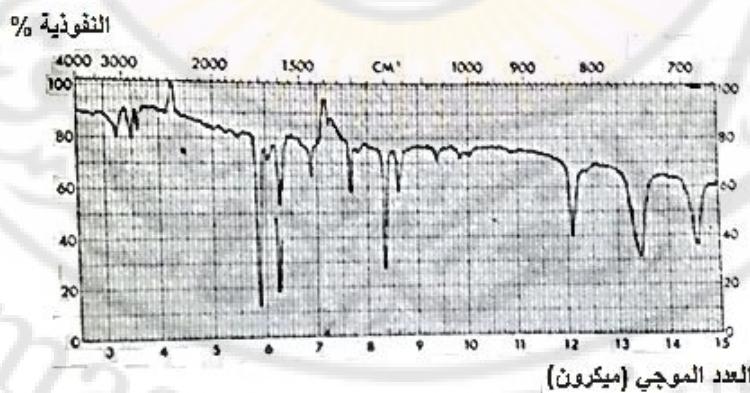
الجدول (24-2) موقع امتصاص الروابط للزمر الوظيفية في مطيافية تحت الأحمر.

العدد الموجي $\bar{\gamma}$ (سم $^{-1}$)	طول الموجة (ميكرن μ)	الوظيفة والرابطة
3000-2850	3.54 – 3.39	الكان C-H أو (N-H , O-H)
1933 – 2924	3.52 – 3.42	-CH ₃ ميتيل
2865 – 2967	3.49 – 3.37	=CH ₂ ألكن
3226 – 3311	3.10 – 3.02	\equiv CH أكين
800 – 1300	12.5 – 7.7	رابطة أحادية (C-O C-N) C-C
1500 – 1990	6.7 – 5.3	(C=O C=N) C=C رابط ثانية
2600 – 2300	5.5 – 4.4	(C \equiv N) C \equiv C رابطة ثلاثة
1740 – 1720	5.75 – 5.81	CHO ألدهيد
1725 – 1705	5.80 – 5.87	C=O كيتون
1725 – 1700	5.80 – 5.88	حمض كربوكسيلي COOH
1050	9.5	-OH كحول أولي
1800	9.1	-OH كحول ثانوي
1150	8.7	- OH كحول ثالثي
1310 – 1410	8.3	فينولات Ar-OH
1350 – 1000	6.35 – 6.08	C-N أمينات
1690 – 1640	5.92 – 6.10	C=N إيمينات
2260 – 2240	4.42 – 4.46	C \equiv N نتريلات
1550 – 1350	7.49 – 6.48	N=O نترو
800 – 600	12.5 – 16.7	كلوريد/بروميد/بوديد C-X

من المعروف أن زمرة الكربونيل C=O موجودة في الأدھيدات والکیتونات والحموض والإسترات والأمیدات وفي کلوریدات الحموض وبلا ماءات الحموض وتمتص هذه الزمرة بقوة في المنطقة بين 1850 إلى 1650 سم⁻¹ (5.41 - 6.06 میکرون). ويمكن بعد القم والأشكال تحديد فيما إذا كانت الحلقة العطرية أحادية أم ثنائية أم رباعية أم خماسية أم سداسية التبادل. كما يمكن معرفة عدد المتماكبات الموضعية المختلفة. وتعطي البلاماءات عصابة امتصاص بسبب اهتزازات الإغناه المتاظرة وغير المتاظرة. انظر الشكل (17-14).



الشكل(17-14): طيف امتصاص تحت الأحمر لمركب بلا ماء حمض الزبدة . ويؤدي ترافق حلقة عطرية مع زمرة کربونيل كالبنز ألدھيد إلى ازياح عصابة الامتصاص إلى اليمين وتبلغ 3.52 - 3.62 میکرون (2782 - 2841 سم⁻¹). انظر الشكل(51).



الشكل(18-24): تحلیل مرکب البنز ألدھيد في مطیافية تحت الأحمر.

3- التحليل بالطيف الوميضي (الفلورة أو التألق)

Fluorescence Spectroscopy Analysis

1. مبدأ التحليل:

يعرض محلول العينة المراد تحليلها إلى إشعاع ضوئي من مجال الأشعة فوق البنفسجية UV فيؤدي ذلك إلى إثارة الإلكترونات وتهيجها فتنقل من مستوى طاقة أدنى إلى مستوى طاقة غير

مستقر وعندما تعود تنتشر حرارة ثم تنتقل الإلكترونات إلى مستوى أدنى من المستوى المستقر إلى مستوى أرضي مصدرة وميضاً يسمى إشعاع الفلورة أو التألق له طول موجة أكبر من طول موجة الإشعاع التي تعرضت له ومن رتبة 10^{-4} - 10^{-6} ثانية. يتاسب إشعاع الفلورة مع عدد الجزيئات وبالتالي مع تركيز المادة. ونقتصر القدرة على التلور على الجزيئات العضوية العطرية والحلقية غير المتجانسة والمركبات التي تحتوي على روابط مضاعفة متراقة والتي تحتوي على زمرة مانحة للإلكترونات مثل: OCH_3 , OH^- , NH_2 , فيتامين A . تكتب علاقة شدة الفلورة وتركيز المادة القابلة للفلورة كما يلي:

$$\log \frac{\gamma_{\text{Io}}}{\gamma_{\text{Io-F}}} = \epsilon \cdot L \cdot C$$

F شدة إشعاع الفلورة

C تركيز المادة

L سماكة طبقة النفوذ

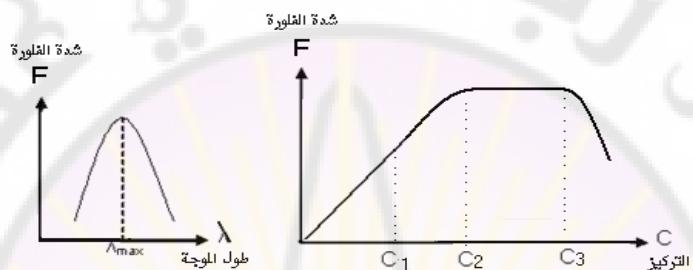
Io شدة الإشعاع الوارد

γ معامل يتعلق بالمادة والمحل ودرجة الحرارة

ϵ المعامل الجزيئي للأمتصاص

وبتبسيط العلاقة ينتج: $F = K \cdot L \cdot C$ حيث أن K يتعلق بثبات الشروط المختلفة

يكون لكل مادة طول موجة محدد عند شدة فلورة أعظمية λ_{\max} تحدد عند رسم المنحني بين شدة الفلورة وطول الموجة وتحدد كمية المادة برسم المنحني بين شدة الفلورة والتركيز حيث تمتاز طريقة التحليل بطيف الفلورة بحساسيتها المرتفعة فيمكن تحديد تراكيز تصل إلى درجة الميكروغرام في اللتر.



الشكل (19-24): منحنيات التحليل الكيفي والكمي بمطيافية الفلورة

يتأثر تركيز المادة حسب شدته كما يلي:

$$C < C_1 \quad .1$$

$$C_1 < C < C_2 \quad .2$$

$$C_2 < C < C_3 \quad .3$$

$$C > C_3 \quad .4$$

4- التحليل بمطيافية العكارة Turbidimeter

مبدأ التحليل:

وجد أنه بالإمكان معايرة عينات المياه بقياس درجة العكاراة وتحديد الدقائق الغروية والمعلقات المكونة من مواد صلبة عضوية ومعدنية وأحياء دقيقة بالاعتماد على مطيافية التبعثر الضوئي أو مطيافية العكاراة بتعرض العينة للإشعاع ضوئي له طول موجة محدد 650 نانومتر ثم قياس الضوء المتبادر في جميع الزوايا والمتناصف طرداً مع عدد الدقائق قطرها الموجودة في محلول العينة وذلك بواسطة خلية كهربائية مزودة بكاشف لحذف لون العينة وتنقیل الإشعاع الشارد وذلك حسب العلاقة التالية:

$$A = \log I_0 / I = K_1 \frac{C L d^3}{d^3 + \alpha \lambda^4} = K L C$$

A = شدة الضوء المتبادر
 I = شدة الإشعاع الصادر
 I₀ = شدة الإشعاع الوارد
 K₁ و α = ثوابت تتعلق بطبيعة المادة والشروط الخارجية
 λ = طول موجة الضوء
 d³, d⁴ = القطر الوسطي للجسيمات بالميكررون
 K = معامل العكاراة الجزيئي
 L = طول الممر الضوئي خلال العينة بالسنتيمتر
 C = التركيز مغ / 100 مل.

ونقياس العكاراة التي رمزها TUR حالياً بوحدة مغ/لتر تسمى Nephelometric NTU Turbidimeter Units يعطي قراءة متوسطة من صفر حتى 1000 NTU بحساسية تبلغ 0.1 NTU ، ويمكن معايرة القراءات بعينات شاهدة قياسية تحوي مانع ترسيب ثابت محضر من مواد كيميائية معلقة في الماء مثل مادة الفورمازين Formazine . يمكن رسم تابعية قيم NTU مع تركيز العنصر في العينة وتعيين كمية المواد الذائبة وكمية المواد العالقة. يقدر الحد المسموح به لقيمة NTU لعينات مياه الشرب حسب الموصفات القياسية 1 NTU في أثناء مدة تعقيم المياه بالكلور بدرجة pH أقل من 8 والحد الأقصى 5 NTU وقد يسمح بتجاوز العكاراة حتى 25 NTU في أثناء مدة الفياصنات أو تفجير اليابق أو ضخ البئر. هذا يعني أن المدى المرغوب فيه في المياه بحيث يجعلها ذات جودة مرغوبة ولا ينتج عن هذا التركيز أي خطر على الصحة العامة.

كما يمكن استعمال طرائق التحديد الكمي الطيفية المختلفة للتحديد الكمي في جهاز التحليل الطيفي للعكاراة بالاعتماد على منحنيات تجريبية بيانية تحدد قيمة درجة العكاراة مثل قياس

أنيونات الكبريتات SO_4^{--} باستعمال كاشف كلور الباريوم 10 % الذي يشكل مع أنيونات الكبريتات معلق من كبريتات الباريوم بوجود الغليسيرين :

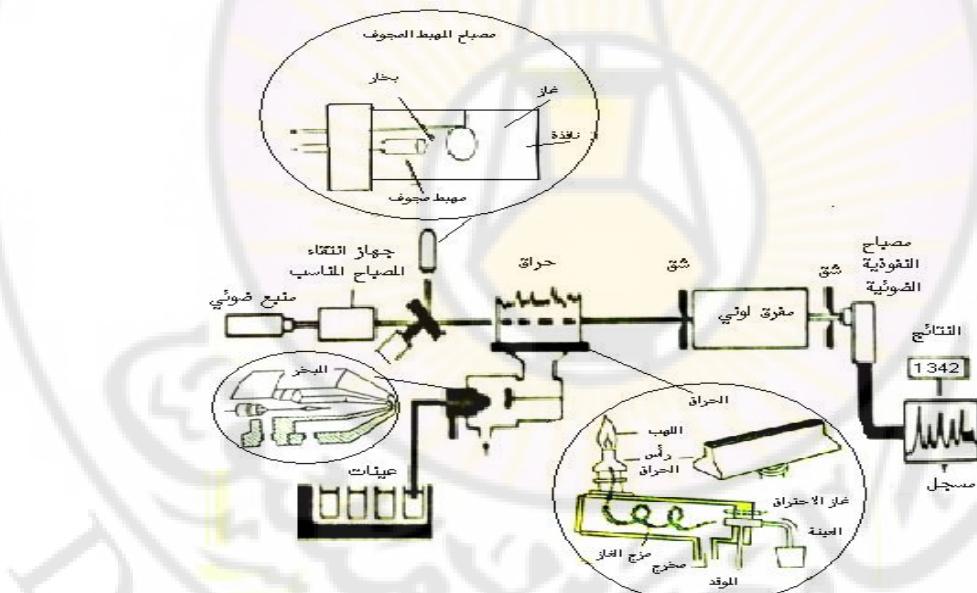


يجري ذلك برسم تابعية درجة العكاره NTU مع عدة تراكيز معلومة من كبريتات الباريوم للحصول على المنحني العباري .

3- جهاز التحليل بطيف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectroscopy

(مطياف الامتصاص الذري):

1. مبدأ عمل الجهاز: يعتمد مبدأ عمل مطيافية الامتصاص الذري على رذ محلول العينة في اللهب (استيلين/هواء 2300 م أو هيدروجين/هواء 2050 م أو استيلين/ N_2O 2900 م) فيتحول العنصر إلى الحالة الذرية غير المهيجة ثم يمرر إشعاع (بواسطة مصباح مهبطي مجوف مصنوع من العنصر المختبر نفسه أو مطلياً به أو من خلائطه وهو يعطي إشعاعاً وحيد اللون) من مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية في اللهب فان مقداراً من الأشعة يمتص من قبل ذرات العنصر غير المهيجة حسب تركيزها ثم يقاس تركيز العنصر بحساسية مرتفعة وحسب علاقة لامبرت-بيير ب العلاقة خطية بين التركيز والامتصاصية.



الشكل(24-20) مخطط جهاز مطيافية الامتصاص الذري.

2. حساسية الكشف:

تصل حساسية الكشف إلى 0.01 ppm بآثار زهيدة من العنصر، وتتمكن هذه المطيافية من تعين 65 عنصراً من عناصر الجدول الدوري، في المياه الملوثة، المواد الغذائية، المنتجات النفطية، المواد البلاستيكية، العينات الجيولوجية. انظر الجدول (8).

الجدول (24-3): خصائص تحليل العناصر بمطيافية الامتصاص الذري.

اسم العنصر	رمزه	طول الموجة بالنانومتر	نوع الاهب	حساسية الكشف $\mu\text{g/mL}$
المنيوم	Al	309.3	N ₂ O/استيلين	0.5
باريوم	Ba	553.6	N ₂ O/استيلين	0.2
كادميوم	Cd	228.8	هواء/استيلين	0.01
كلسيوم	Ca	422.7	N ₂ O/استيلين	0.02
كروم	Cr	357.9	هواء/استيلين	0.06
نحاس	Cu	324.8	هواء/استيلين	0.03
حديد	Fe	248.3	هواء/استيلين	0.05
رصاص	Pb	217	هواء/استيلين	0.09
مغنيزيوم	Mg	285.2	هواء/استيلين	0.003
منغنيز	Mn	279.5	هواء/استيلين	0.02
موليبدينوم	Mo	313.3	N ₂ O/استيلين	0.25
سيليسيوم	Se	196.1	هيدروجين/هواء	0.3
زنك	Zn	213.9	هواء/استيلين	0.009

يعتمد امتصاص العينة على عدد الذرات المفحوصة وكفاءة إنتاج البخار الذري وعلى سرعة جريان الغاز ولزوجة محلول العينة. توضع العينة في حالات خاصة في أنبوب من الغرافيت أو الفحم ويمرر تيار كهربائي فتجف العينة وتذر لكي تتحول إلى البخار الذري.

4- جهاز التحليل بطيف الاصدار الذري Emission Spectroscopy Analysis

(مطياف الامتصاص الذري):

1. مبدأ التحليل العام: يحول محلول المادة المراد تعيين عناصرها إلى بخار ذري ثم تردد في

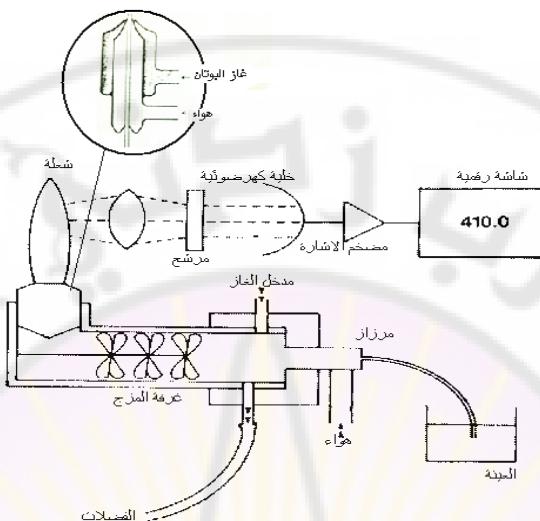
اللهب فتتعرض ذرات المادة المراد تحديد عناصرها إلى مستوى طاقة مهيج طاقة حرارية فتتهيج الإلكترونات وتنقل على أثرها من مستوى طاقة مستقر إلى مستوى طاقة أعلى ثم تعود إلى مستوى طاقة مستقر

وضعها الأولى مطلاقة إشعاعاً يسمى طيف الإصدار حيث لكل عنصر طيف إصدار مميز يقاس بواسطة خلية كهربائية حيث تتناسب شدة الإصدار الضوئي مع عدد الذرات الموجودة من العنصر المهيجه في الوسط. فيمكن أن نستنتج كمية المادة وحساب تركيزها باستخدام طريقة المنحني العياري أو طريقة المقارنة (انظر الفقرة 2.4). تستعمل هذه الطريقة في التحديد الكمي للشوائب في الأملاح والسبائك وفي تحديد العناصر القلوية والقلوية الترابية في المحاليل المختلفة مثل المياه والسوائل الحيوية والتربة والإسمنت والزجاج.

2. مطيافية اللهب Flamphotometer

1. مبدأ طريقة التحليل بمطيافية اللهب:

يعتمد على تمرير محلول العينة المراد تحليلها على شكل رذاذ بواسطة مرذاذ في اللهب الناتج عن احتراق غاز البوتان بوجود غاز مساعد على الاحتراق هو الهواء، تصل درجة الاحتراق إلى 1600 درجة مئوية تقريباً، تكون هذه الدرجة من الحرارة كافية لإثارة ذرات عناصر المعادن القلوية والقلوية الترابية مثل: Ca, Li, K, Na. يتتحول رذاذ المادة في اللهب إلى بخار يتكون من ذرات حيث يتم تهيج أو اثارة هذه الذرات وانتقال الإلكترونات إلى سوية طاقية عليها، عند عودة هذه الذرات إلى السوية الأساسية للطاقة تصدر ضوءاً له طول موجة محدد وشدة محددة ولون مميز في اللهب. وينعكس هذا الإشعاع إلى مرآة وعدسة حيث يتحلل بواسطة موشور أو شبكة انعراج ضوئية أو مرشح ثم إلى الكاشف وهو عبارة عن خلية كهروضوئية، تتناسب شدة الضوء الصادر مع تركيز المادة. انظر الشكل (21-24).



الشكل (21-24): مخطط جهاز مطيافية اللهب.

1. مبدأ التحديد الكيفي:

يعتمد مبدأ التحليل الكيفي في مطيافية اللهب على طول موجة الإشعاع الصادر ولون اللهب.
انظر الجدول (4-24).

الجدول(4-24): طول الموجة ولون وحساسية و المجال قياس العناصر في مطيافية اللهب.

المجال PPm	الحساسية PPm	لون اللهب	طول الموجة بالنانومتر	اسم العنصر
1-100	0.5	أصفر	596 – 589	الصوديوم
1-100	0.5	بنفسجي	405 – 404	البوتاسيوم

2. مبدأ التحديد الكمي:

يتم التحديد الكمي للمادة تبعاً لشدة الضوء الصادر أو شدة اللمعان التي تتناسب طرداً مع تركيز ذرات العنصر المراد تحديد تركيزه .

$$I = k \cdot C$$

1. فوانين الإصدار:

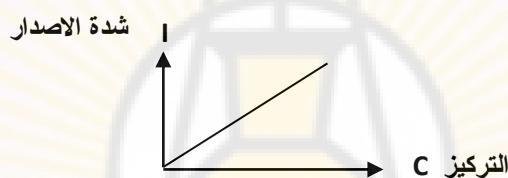
I = شدة الإشعاع الصادر (اللumen)

K = ثابت يتعلق بنوع المادة المدروسة

C = تركيز العنصر في محلول العينة

1. المنحني العياري:

يرسم المنحني العياري بين شدة الإصدار والتركيز لعدة محليلات قياسية معروفة التركيز من الصوديوم والبوتاسيوم انظر الشكل (22-24). ويمكن تحديد تركيز عنصر مجهول التركيز بعد قياس شدة الإصدار لمحلوله والبحث عن التركيز الموافق لهذه الشدة على المنحني العياري.



الشكل (22-24): المنحني العياري في التحليل بمطيافية الذهب.

ويستعمل في تحديد العناصر القوية والقلوية الترابية في عينات التربة والنباتات والمواد الغذائية وفي مراقبة تلوث المياه.

5- جهاز التحليل بالطيف النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance

(مطياف الامتصاص الذري):

1. مبدأ التحليل: يعرض المركب المراد تحليليه وتحديد بنيته لمجال مغناطيسي خارجي شدته H_0 فتتأثر البروتونات (النواة) ضمن الجزيئه بعزم لف (سبين) مطلقة إشارة الطيف النووي المغناطيسي الذي يسجل على شكل قمم بواحدات:

1. الهرتز: Hz (CPS) أو الانزياح الكيميائي.

2. δ : نسبة موقع الامتصاص بالهرتز على توافر عمل الجهاز بالميجاهرتز بالضرب ب 10^6 ويعبر عنها بجزء من مليون ppm.

3. τ : تساوي $\delta - 10 = \tau$ وستعمل مع المذيب رباعي ميتيل سilan TMS $\cdot Si(CH_3)_4$.

2. هدف التحليل:

1. تحديد هوية المركب بدقة.

2. تطوير طائق الاصطناع الكيميائي بتحديد مردود التفاعلات.

3. دراسة آليات التفاعلات الكيميائية وحركتها.

4. تقدير نقاوة المركبات.

5. معايرة الخلائط وفصل مكوناتها وتنقيتها.

3. مكونات وعمل الجهاز:

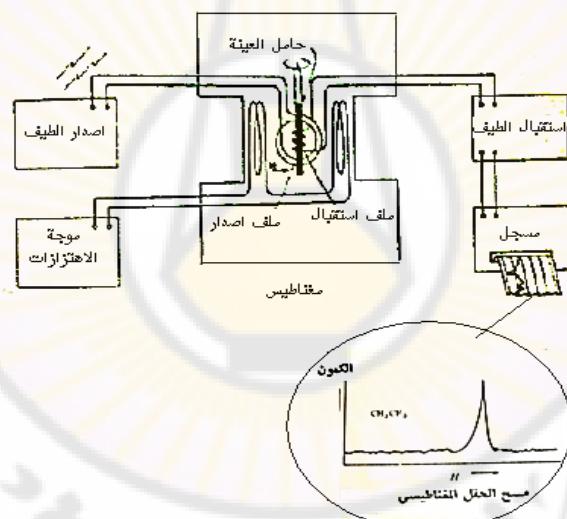
يوضع العينة محلول العينة في أنبوب زجاجي طوله 15 سم وقطره 5 مم بين قطبي المغناطيس الذي يحيط به وشيعة تخضع إلى حقل مغناطيسي في اتجاه عمودي على الحقل الناتج عن مغناطيس والذي تتغير شدته بزيادة أو نقصان بتغير شدة التيار المار في حلقات الوشيعة. انظر الشكل (23-24). يستعمل مغناطيس كهربائي أو مغناطيس دائم (60-100 ميجاهرتز)

بحقل متوسط (250-360 ميجاهرتز). إن العزم المغناطيسي للنواة يجعلها تدور بتوجه N:

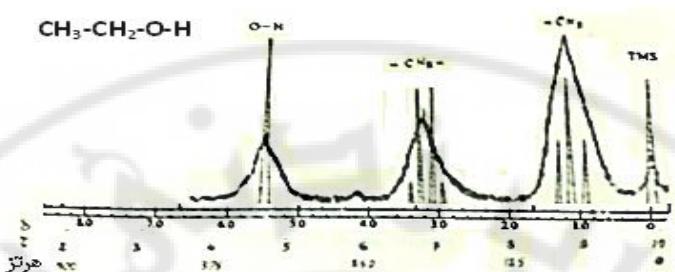
1. باتجاه يوازي اتجاه المجال المغناطيسي يوافق الحالة الدنيا للطاقة وهو أكثر ثباتاً.

2. باتجاه يعاكس اتجاه المجال المغناطيسي يوافق الحالة الأعلى للطاقة وهو قليل الثبات.

فهناك تناوب طردي ما بين سوبتي الطاقة مع الحقل المطبق. يأخذ N القيم $1, 2, 3, \dots$ عندما يكون عدد الكتلة والعدد الذري زوجيين. ويأخذ N القيم $1/2, 1/3, \dots, 2/5$. عندما يكون عدد الكتلة والعدد الذري فردياً أو زوجياً فالبروتون له عزم لف يساوي النصف ولكن ليس للكربون والأكسجين عزم لف ذاتي وهذا ما يميز ذرة الهيدروجين عن ذرتي الكربون والأكسجين. يكشف عن الإشارة الناتجة عن دوران النوى وتتضخيمها وتسجيلها على شكل منحني بياني يمثل شدة الامتصاص (الكمون) بتابعية مسح الحقل المغناطيسي (توازن المسح) وتتراوح من 50 ، 500 ، 1000 هرتز. ويتم اختيار عرض المسح بحوالي عشرة أجزاء من المليون 10 ppm (600 هرتز). انظر طيف الايتانول الشكل (24-14).



الشكل(24-23): مخطط جهاز التحليل بالطيف النووي المغناطيسي.



الشكل(24-24): الطيف النووي المغناطيسي للايتانول بعرض مسح 500 هرتز.

فوجد ثلات قمم عن سحب الطيف النووي المغناطيسي للايتانول بمجال 500 هرتز كما يلي:

تطهر OH - عند تواتر 322 هرتز أي ($\delta = 5.37$ أو $\tau = 4.63$)

تطهر $-\text{CH}_2-$ عند تواتر 217 هرتز أي ($\delta = 3.62$ أو $\tau = 6.38$)

تطهر CH_3 - عند تواتر 70 هرتز أي ($\delta = 1.17$ أو $\tau = 8.83$)

6- جهاز التحليل الطيفي الكتلي Mass Spectrometric Analysis

كان فين Wien من أوائل من استعمل طيف الكتلة في العام 1898 لتحديد بنية المركبات الكيميائية. ثم تبعه تومسون Thomson باعتماد نسبة الكتلة على الشحنة ثم اكتمل تصميم أول مطياف كثولي على يد أستون Aston. وأصبحت اليوم مطيافية الكتلة ذات تطبيقات واسعة ومتحدة لدققتها وقدرتها على فصل مواد بكتل تتراوح بين 20 - 30000 وحدة كتلة وبدقة تصل إلى 0.1 وحدة كتليلية سنوجزها بما يلي :

1. تحديد الصيغة الكيميائية الفراغية المفضلة والكتلة الجزيئية للمادة.
2. تحليل المزائح وتعيين الشوائب.
3. تحديد بنى المركبات العضوية والمركبات الحيوية.
4. دراسة آليات التفاعلات الكيميائية.
5. في أبحاث الكيمياء الحيوية والزراعة والصيدلانية والغذائية والجيولوجية والنفط والتلوث.
6. الكشف عن النظائر وتنقيتها وتحديد مقاديرها.

1. مبدأ مطيافية الكتلة:

تكفي عينة صغيرة من المادة لإجراء التحليل بعد تحويلها من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية تحت ضغط يتراوح بين 10^{-4} - 10^{-10} ملم زئبقي ثم تتدفق في غرفة التشرد بسائل عمودي من الإلكترونات فتشرد (ناتج عن وجود فرق كمون بين المصعد والمبهبط) وتقطع إلى قطع متعددة (شظايا Fragment) تحمل كلًا منها كتلة m وشحنة موجبة ناتجة عن فقدان إلكترون واحد $A \rightarrow A^+ + e^-$ وبواسطة مسرع كهربائي ناتج عن حقل كهربائي يبلغ كمونه Volt $E = 2000$ $1/2 mV^2$ فتسارع هذه الشوارد بسرعة حسب العلاقة:

$$V = \sqrt{2E \cdot e/m}$$

V : سرعة الشوارد

E : الكمون المطبق

e : شحنة الشاردة

m : كتلة القطعة (الشظية)

تنوجه الشوارد نحو المهبط ثم تعرض لحقل مغناطيسي عمودي على منحى سيرها شدته G (تخضع إلى قوة تسمى قوة لابلاس) فتحرك على منحى دائري نصف قطره r فيوجد تناسب عكسي بين الكتلة ونصف القطر أي يؤدي إلى نقصان انحراف الشوارد أي زيادة نصف قطر انحناء المسار حسب العلاقة التالية:

$$r^2 = \frac{2E}{eG^2} m \quad \text{التي يمكن أن تكتب:} \quad \frac{m}{e} = \frac{r^2 G^2}{2E}$$

r : نصف قطر تحرك الشاردة

E : الكمون المطبق

e : شحنة الشاردة

m : كتلة القطعة (الشظية)

G : شدة الحقل المغناطيسي

يسجل طيف الكتلة للقطع الناتجة وتحسب كتلتها وتحدد غزاره القطع بواسطة الحاسب الإلكتروني وتحدد كيفياً وكمياً.

2. الأقسام الأساسية لجهاز مطيافية الكتلة:

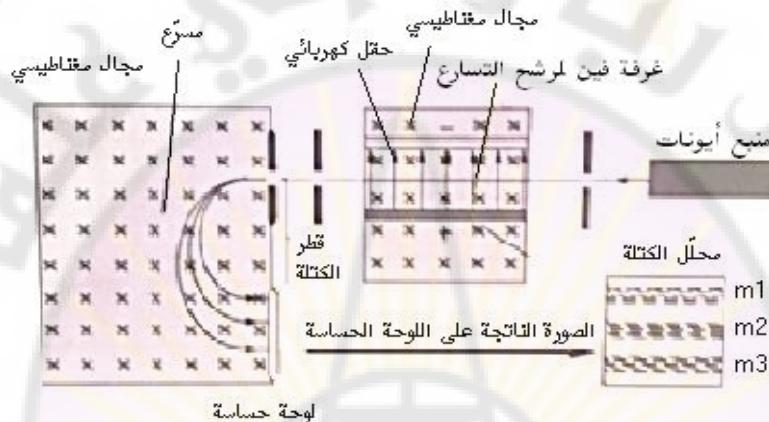
1. مدخل العينة: يتم تحويل العينة إلى غاز بإدخالها إلى غرفة التبريد.

2. غرفة التبريد: تتدفق العينة بحزمة إلكترونية عمودية على العينة فتحتحول إلى قطع (شظايا) تحمل كل قطعة شحنة موجبة.

3. مسرّع للشوارد الموجبة: بتطبيق كمون 2000 فولط فتخرج الشوارد عبر شق على شكل حزمة دقيقة تتوزع فيها الشوارد وفق مجموعات حسب النسبة $\frac{m}{e}$.

4. أنبوب التحليل: يكون بشكل معقوف وبزاوية 180° تتحرك فيه الشوارد ضمن حقل مغناطيسي متجانس فتنفصل.

5. المجمع المسجل: تجمع الشوارد المفصولة ويضخم أثراها على لوحة حساسة وتسجل بحاسوب إلكتروني على شكل طيف بمنحي بياني العلاقة بين وفرة الشاردة ونسبة $\frac{m}{e}$ أو $I = f(m)$ أو $I = f(E)$.



الشكل (25-24): مخطط الأقسام الرئيسية لمطيافية الكتلة.

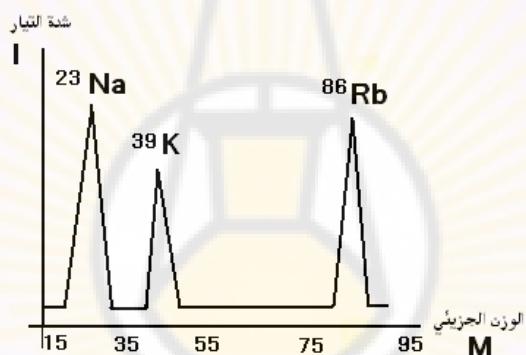
3. مبدأ التحليل الكيفي والتحليل الكمي بمطيافية الكتلة:

يعتمد مبدأ التحليل الكيفي على أوزان كتل الشوارد الناتجة من خلال رسم المنحي بين فرق الكمون مع شدة التيار ضمن قيمة حقل مغناطيسي ثابت $I = f(E)$. فنحصل على قمم كمون الأعظمي E_{max} تسمى قمة الأم Beak Base ويرمز لها بالرمز M^+ الموافق لشدة تيار أعظمية I_{max} وهي التي تحدد نوع المادة وصيغتها. ويمكن برسم المنحي بين شدة التيار مع كتلة الشاردة $I = f(m)$ ضمن قيمة حقل مغناطيسي ثابت نحصل على كتلة الأعظمية m_{max} تسمى قمة الأم الموافقة لشدة تيار أعظمية I_{max} وهي التي تحدد نوع المادة وصيغتها. يعتمد مبدأ التحليل الكمي على قيمة القمة الأكثر وفرة والتي تدعى بالقمة الأساسية وتعطى لها القيمة 100 وتقدر القمم الأخرى كنسبة مئوية للقمة الأساسية وتحدد قيمة الصيغة الجزيئية المفصلة للمركب المدروس وتحدد كمية العناصر الداخلة في تركيب المركب المدروس.

وتحدد المركبات اللاعضوية من حساب مساحة القمة بدقة تصل إلى مائة بالمائة وقدرة فصل شوارد ذات كتل تتراوح بين 20 - 30000 وبدقة تصل إلى 0.1 وحدة كتيلية.
يمكن التحديد الكمي بطريقة المنحني العياري بحساب مساحة القمم S لعدة محلائل عيارية $S_i = f(C_i)$ ويحسب تركيز المادرة المدروسة C_x بتعويض قيمة S_x من المنحني.

ويمكن التحديد الكمي بطريقة المقارنة $\frac{C}{C_x} = \frac{S_1}{S_x}$ وتم بحساب مساحة القمة S_1 الموافقة للتركيز المعروف C_1 ثم حساب S_x الموافقة للتركيز المدروس C_x الذي تحسب قيمته من العلاقة السابقة.

مثال 1: تحديد المركبات اللاعضوية من حساب مساحة القمة التي تتعلق بتركيز المركب

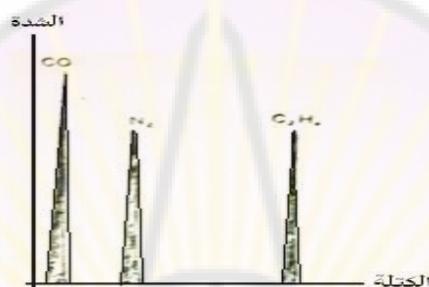


الشكل(24-26): الطيف الكتالوي للصوديوم والبوتاسيوم والروبيديوم

مثال 2: يفصل مزيج غازي مكون من أول أكسيد الكربون CO وغاز الأزوت N_2 والآيتيلين C_2H_4 بمطيافية الكتلة بقوة فصل تبلغ 10000 وحدة كتيلية. فاعطى مطيافية الكتلة الكتل التالية للغازات الثلاثة: $N_2 = 28.0061$ ، $C_2H_5 = 28.0313$ ، $CO = 27.9949$ ، فالقمة M هي القمة لمساهمة النظائر الأخف في تركيب المركب وتسمى بالقمة الأم ولها القيمة 100 والقم $M+1$ و $M+2$ هي القمم الناتجة من النظائر الأثقل وتنسب إلى القمة الأم. ويستعمل جدول بلينون (Beynon) الجدول (5-24) لمعرفة الصيغ الجزيئية المحتملة.

الجدول(24-5): جدول بيانات لمزيج من أول أكسيد الكربون وغاز الأزوت والايتيلين.

M+2	M+1	M	اسم المركب
0.2	1.12	100	أول أكسيد الكربون CO
	0.76	100	غاز الأزوت N ₂
0.01	2.23	100	الايتيلين C ₂ H ₄



الشكل (24-27): الطيف الكثولي لمزيج مؤلف من أكسيد الكربون والأزوت والايتيلين.

مثال 3: يمكن تحديد الصيغة المفصلة لمركب عضوي اعتماداً على الوفرة النظيرية التي

M	150	100%	يعطيها طيف الكثالة:
M+1	151	9.9	
M+2	152	0.9	

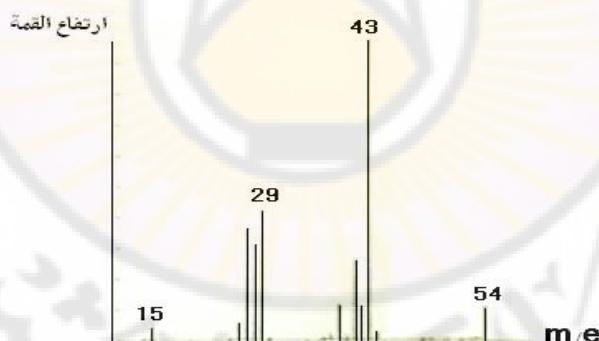
وبالعودة إلى جدول بيانات لكتلة 150 الموافقة للكربون والهيدروجين والأكسجين:

الجدول(24-6): جدول يبينون لكتلة 150 الموافقة للعناصر C و H و O .

M+2	M+1	صيغة المركب	M+2	M+1	صيغة المركب
0.61	9.61	C ₈ H ₁₀ N ₂ O	0.72	8.50	C ₇ H ₆ N ₂ O ₂
0.45	9.98	C ₈ H ₁₂ N ₃	0.55	8.88	C ₇ H ₈ N ₃ O
0.84	9.96	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.38	9.25	C ₇ H ₁₀ N ₄
0.68	10.34	C ₉ H ₁₂ NO	0.95	8.86	C ₈ H ₆ O ₃
0.52	10.71	C ₉ H ₁₄ N ₂	0.78	9.23	C ₈ H ₈ NO ₂

يمكن التوصل إلى الصيغة المجملة للمركب العضوي وهي C₉H₁₀O₂ باختيار الصيغة M+1 و M+2 الأقرب لقيمتي التي أعطاها مطابقية الكتلة.

مثال4: يعتمد التحليل بمطابقية الكتلة على تناسب تركيز المركب طرداً مع ارتفاع القمة أو القمم للشظايا والتي تكون مختلفة اختلافاً واضحاً فيما بينها حسب كتلتها ويعطى للشظية ذات القمة الأوفر القيمة 100 وتناسب بقية القطع الناتجة من طيف الكتلة العام ويوضح ذلك بالشكل(24-28) لطيف الكتلة للبوتان.



الشكل(24-28): الطيف الكتلوي للبوتان.



الفصل الخامس والعشرون

الأخطاء والمعالجة الإحصائية لقيم ناتجة عن التحليل

إن تكرار عملية التحليل الكيميائي للتجربة نفسها مرات عديدة تُعطي نتائج تتفاوت بدرجة تطابقها أو تباعدتها، لذلك كان لابد من الإلام بالتحليل الإحصائي عند إجراء التجارب في المختبر، وذلك حتى يتم تحديد القيمة المطلوبة بأعلى درجة قرب من القيمة الحقيقة.

2-1- صحة القياسات ودقتها (Accuracy and Precision)

الصحة: هي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقة. ومن النادر معرفة القيمة الحقيقة المطلقة. لذلك فإن التعريف الأكثر واقعية للصحة هو: التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقة المقبولة.

الدقة: تعرف الدقة بأنها درجة التوافق بين قياسات متكررة للكمية نفسها، أي هي تكرارية النتيجة. ولا تضمن الدقة العالية الصحة، وهذا ما يحدث مثلاً في حال وجود خطأ جهازي في التحليل، إذ يؤثر مثلاً استخدام وزنة غير صحيحة لوزن العينات في الصحة دون الدقة. ومن جهة أخرى فقد تكون الدقة ضعيفة نسبياً، في حين تكون الصحة جيدة وذلك بمحض المصادفة. وكما سنرى لاحقاً أنه كلما ازداد تكرار القياسات حصلنا على دقة عالية. علماً أن طريقة القياس المجرى هي التي تحدد العدد اللازم من القياسات.

2-2- الأخطاء المحددة (Determinate Errors)

هناك نوعان رئيسيان من الأخطاء التي يمكن أن تؤثر في صحة أو دقة الكمية المقاسة. إن الأخطاء المعينة هي التي يمكن تعديتها كما يدلُّ اسمها، ومن الممكن تقاديتها أو تصحيحها.

إن بعض الأخطاء المعينة المعروفة هي:

أولاً- أخطاء الأجهزة (Instrumental Errors): وتتضمن أخطاء الأجهزة المعطوبة وأخطاء الأوزان والأدوات الزجاجية غير المعايرة.

ثانياً- أخطاء إجرائية (Operative Errors): وتتضمن الأخطاء الشخصية والتي يمكن تقليلها بزيادة خبرة وعنابة الشخص المُحلل في الإجراءات الفيزيائية المستخدمة. وتشتمل العمليات التي من الممكن حدوث أخطاء كهذه فيها على نقل المحاليل والفوران خلال حل

العينات إضافة إلى التجفيف غير الكامل للعينات إلى آخره. ومن الصعب إجراء التصحيح في هذه الأخطاء. ومن الأخطاء الشخصية الأخرى الأخطاء الرياضية التي ترتكب في الحسابات والتحيز في تقدير القياسات.

ثالثاً - أخطاء الطريقة (Errors of the method): وهي أكثر الأخطاء أهمية في التحليل، ففي حين أنه من الممكن تخفيف وتصحيح معظم الأخطاء المذكورة سابقاً، نجد أنه من الصعب تغيير الأخطاء الناتجة عن الطريقة مالم تغير شروط القياس أو تغير طريقة القياس إذا أصبحت الأخطاء غير مقبولة.

25-3- الأخطاء غير المعينة (Indeterminate Errors): وهو النوع الثاني من الأخطاء وغالباً ما تسمى الأخطاء العرضية أو العشوائية وتمثل الارتباط التجاري المرتكب في أي قياس. وتنظر هذه الأخطاء على شكل فروق صغيرة في قياسات متتابعة يجريها محلل نفسه في الشروط نفسها. ومن الصعب التنبؤ بمثل هذه الأخطاء أو تقديرها. وتتبع الأخطاء العرضية توزعاً عشوائياً، لذلك من الممكن تطبيق قوانين الاحتمالات للوصول إلى استنتاج يتعلق بالنتيجة الأكثر احتمالاً في سلسلة من القياسات.

25-4- طرائق التعبير عن الصحة (Ways of Expressing Accuracy): هناك طرائق مختلفة ووحدات يمكن التعبير بوساطتها على صحة قياسٍ ما، مع افتراض قيمة مقبولة لتم المقارنة بها.

أولاً- الخطأ المطلق (Absolute Error):

وهو الخطأ الذي يعبر عنه بالواحدات التي جرى القياس بها وله أبعاد القياس نفسه ويتمثل الفرق بين القيمة الحقيقة والقيمة المقاسة مع الأخذ بالحساب الإشارة. ويرمز له بـ ΔX .

ثانياً- الخطأ النسبي (Relative Error):

وهو يمثل جزءاً كسرياً للقيم المقاسة وليس له أبعاد ويرمز له بـ $\Delta X/X$.

ثالثاً- المعدل (المتوسط الحسابي):

وهي تساوي مجموع القيم المقاسة مقسوماً على عدد القياسات:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (1-1)$$

حيث: X_i تمثل قيمة كل قياسٍ إفرادي.

n العدد الكلي للقياسات.

\bar{X} المعدل (المتوسط الحسابي).

رابعاً- الانحراف المتوسط: \bar{d}

وهو يمثل متوسط الانحراف الناتج عن القيمة المتوسطة دون النظر إن كان سالبة أو

موجبة ويعطى بالعلاقة:

$$\bar{d} = \sum \frac{|X_i - \bar{X}|}{n}$$

حيث: $|X_i - \bar{X}|$ هي القيمة المطلقة لانحراف القياس X_i عن القيمة المتوسطة \bar{X} .

خامساً- الانحراف المعياري S : Standard Deviation

يمكن الحصول على الانحراف المعياري من الانحرافات عن القيمة المتوسطة وفقاً

للعلاقة التالية:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

حيث S تمثل الحيوان المعياري عندما يكون عدد النتائج محدداً ويسمى بالحيوان

المعياري التجريبي، ويُستخدم بالكيمياء التحليلية لأننا نكرر التجربة مراتٍ عديدةً ومحدد وليس

مراتٍ لانهائية. علماً أن $(n-1)$ تمثل عدد الحيوان المعياري عن المعدل حيث استخدمنا درجة واحدة من

درجات الحرية في حساب المعدل و $(n-1)$ من درجات الحرية لحساب الدقة. وتتجدر الإشارة

إلى أننا غالباً ما نستخدم الانحراف المعياري النسبي (r.s.d) بدلاً من الانحراف المعياري S

حيث:

$$r.s.d = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

إن أهم استخدامات الحيوان المعياري يتعلق بتقدير دقة طريقة التحليل، فمثلاً إذا كانت

$(s=0.53)$ والمعدل $(\bar{x}=10.0)$ فإن ذلك يعني أن حوالي ثلثي النتائج (68.3%) يقع ضمن

المدى (0.53 ± 10.0) أي يقع ضمن $(s \pm \bar{x})$ ولهذا كلما صفرت قيمة (s) كانت النتائج أدق.

مثال 1:

عند تكرار تقدير الحديد باستخدام طريقة تحليل ما حصلنا على النتائج التالية:
 11.5، 9.5، 10.5، 10.1، 9.4، 9.5، 9.9، 10.6 mg/l. والمطلوب حساب المعدل
 \bar{X} ، الانحراف المعياري s ، الانحراف المعياري النسبي r.s.d.

الحل:

$$\bar{X} = \frac{11.5 + 5.9 + 10.0 + 9.5 + 10.5 + 10.1 + 9.5 + 9.9 + 10.6}{11} = 10.0$$

$(X_i - \bar{X})^2$	$X_i - \bar{X}$	X_i
2.25	1.5	11.5
0.25	-0.5	9.5
0.0	0.0	10.0
0.25	-0.5	9.5
0.25	0.5	10.5
0.01	0.1	10.1
0.25	-0.5	9.5
0.01	-0.1	9.9
0.25	-0.5	9.5
0.36	-0.6	9.4
0.36	0.6	10.6

الانحراف المعياري:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \frac{4.24}{10} = 0.64$$

الحيود المعياري النسبي:

$$r.s.d = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0.65}{10.0} \times 100 = 6.5\%$$

25- حدود الثقة:

يُعبر الانحراف المعياري عن دقة طريقة التحليل ولكنه بمفرده لا يعطي أي معلومات حول مدى قرب المعدل التجريبي \bar{X} من القيمة الحقيقية μ ، وعن طريق النظرية الإحصائية يمكننا أن نقدر المدى الذي يمكن أن تقع ضمنه القيمة الحقيقة باحتمال معين وذلك باستخدام المعدل \bar{X} والانحراف المعياري S ، وهذا المدى يُسمى بمدى الثقة (Confidence interval) وحدوده تسمى بحدود الثقة، أما احتمال وقوع القيمة الحقيقة ضمن هذا المدى فيُسمى بمستوى الثقة أو الاحتمال (Probability of confidence level) ويُعبر عنه عادة بالنسبة المئوية. ويمكن حساب حدود الثقة من المعادلة التالية:

$$\text{confidence limit} = \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$$

حيث إن (t) ترمز لمعامل إحصائي ستيفيدنست يعتمد على عدد درجات الحرية وعلى مستوى الثقة المطلوب.

ويمكن الحصول على قيمة (t) عند مستوى الثقة المطلوب وعند درجات الحرية المستخدمة من الجدول (1-24). وكما يتبيّن من المعادلة أعلاه فإنه عندما يزيد عدد النتائج فإن كلاً من (t) و (S/\sqrt{n}) سوف يقل وينتج عن ذلك أن مدى الثقة يضيق، ولذا كلما زاد عدد القراءات (النتائج) زادت ثقتنا بأن القيمة الحقيقية تقع ضمن هذا المدى الضيق. ونلاحظ أن حد الثقة بالنسبة لنتيجة مفردة يساوي $X_i \pm t.s$.

الجدول (1-25) قيم t عند حدود الثقة المختلفة.

حدود الثقة			درجات الحرية $n-1$	عدد القياسات n
%99	%95	%90		
63.657	12.706	6.314	1	2
9.925	4.303	2.920	2	3
5.841	3.180	2.353	3	4
4.604	2.776	2.132	4	5
4.032	2.571	2.015	5	6
3.707	2.447	1.943	6	7
3.499	2.365	1.895	7	8
3.355	2.306	1.860	8	9
3.250	2.262	1.833	9	10
3.169	2.228	1.812	10	11
3.106	2.201	1.796	11	12
3.055	2.179	1.782	12	13
3.012	2.160	1.771	13	14
2.977	2.145	1.761	14	15
2.947	2.131	1.753	15	16
2.845	2.086	1.725	20	21
2.787	2.060	1.708	25	26
2.750	2.042	1.697	30	31
2.704	2.021	1.684	40	41
2.660	2.000	1.671	60	61
2.576	1.960	1.645	∞	$\infty+1$

مثال (1):

تم معايرة عينة من كربونات الصوديوم بمحلول قياسي من حمض كلور الماء وعند تكرار المعايرة ثلاثة مرات حصلنا على النتائج التالي: 93.43%، 93.58%، 93.50% من كربونات الصوديوم في العينة. احسب المدى الذي عنده ثقة 95% بأن القيمة الحقيقية تقع ضمنه؟.

الحل:

نحسب المعدل \bar{X} :

$$\bar{X} = \frac{93.43 + 93.58 + 93.50}{3} = 93.50\%$$

نحسب الانحراف المعياري S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0113}{2}} = 0.075$$

وبالرجوع إلى الجدول (1-24) نجد أن قيمة t عند مستوى الثقة 95% وعند درجات الحرية $(n-1=3-1=2)$ تساوي ($t=4.303$) وبتطبيق معادلة حدود الثقة (1-5) نجد أن:

$$\text{confidence limit} = \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \\ = 93.50 \pm \frac{4.303 \times 0.075}{\sqrt{3}} = 93.50 \pm 0.19\%$$

أي أننا ثق 95% بأن القيمة الحقيقية تقع ضمن المدى من 93.31% إلى 93.68%.

6-25- استبعاد النتيجة الشاذة:

عندما نكرر التحليل عدة مرات (n تساوي 3 إلى 10)، وعندما تظهر لنا نتيجة مختلفة بشكل كبير عن النتائج الأخرى فإننا يجب أن نقرر فيما إذا كان بالإمكان استبعادها أو الاحفاظ بها. إذا علمنا أن هناك خطأً منتظماً حدث في أثناء قياس النتيجة الشاذة فليس هناك أي مسوغ للاحفاظ بها ويجب أن تستبعد. أما إذا لم نعلم أسباب هذا الشذوذ فإن المحلول الكيميائي عادة ما يستبعد النتيجة التي تخرج عن المدى $S \pm \bar{X}$ أي التي تخرج عن المدى $\bar{X} \pm S$.

إلا أن هناك اختباراً إحصائياً يستخدم للحكم على استبعاد النتيجة المختلفة كثيراً أو الاحتفاظ بها ويسماى باختبار Q (Q-test).

1-6-25 الاختبار Q (Q-test):

يمكن إجراء الاختبار (Q) من أجل رفض نتائج القياسات التي يتراوح عددها ما بين 3 و 10 وبحدود 90% من الثقة.

وللتطبيق هذا الاختبار تتنظم قيم القياسات حسب ازديادها ثم تحسب $(X_n - X_1)$ والتي تمثل الفرق بين أعلى وأدنى قيمة لقياس، وبعدها تُحسب Q_1 و Q_n كما يلي:

$$Q_1 = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

$$Q_n = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

ثم نقارن النتائج الحاصلة مع النتائج الموجودة في الجدول التالي، فإذا كان Q_1 و Q_n أكبر من القيمة الموجودة في الجدول فعندئذ يمكن رفض القياس بثقة معينة ومحددة. فمثلاً إذا كانت قيمة $(Q_1=0.60)$ وعدد القياسات $(n=7)$ فعندئذ يمكن حذف هذه القيمة بحدود 90% من الثقة، الجدول (24-2).

الجدول (25-2) قيم Q لرفض المعطيات بحدود 90% من الثقة وقيم العامل الاحتمالي (t) الموافقة.

T	Q	عدد القياسات
2.92	0.94	3
2.35	0.76	4
2.13	0.64	5
2.02	0.56	6
1.94	0.51	7
1.90	0.47	8
1.86	0.44	9
1.83	0.41	10

2-6-2 التوزع t للقياسات (العامل الاحتمالي):

يؤخذ العامل الاحتمالي (t) من الجدول (2-24) وذلك بحدود 90% من الثقة.

2-6-3 القيم المتوسطة الحقيقية X:

وتعطى بالعلاقة:

$$X = \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$$

حيث: t، s، n، \bar{X} العامل الاحتمالي، الانحراف المعياري، عدد القياسات للعينة،
المعدل، القيمة المتوسطة الحقيقة على الترتيب.

مثال:

أجريت تجربة لتعيين نسبة الفسفور في عينة تجارية بطريقة المطابافية الضوئية، أُعيد التحليل ثلاث مرات فحصلنا على النتائج التالية:

.93.43، .93.58، .93.55

ما هو المجال الذي تقع فيه القيمة الحقيقة بتأكيد مقداره 90%؟
الحل:

نحسب المعدل (القيمة المتوسطة) \bar{X} من العلاقة (1-1):

$$\bar{X} = (93.43 + 93.58 + 93.55)/3 = 93.52\%$$

نحسب الانحراف المعياري s من العلاقة (1-3):

$$S = 0.091$$

نحسب Q_1 و Q_n كما هو موضح بالأعلى:

$$Q_n = 0.25, Q_1 = 0.8$$

بمقارنة النتائج الحاصلة مع Q في الجدول (2-24) نستنتج أن نتائج التحليل مقبولة
بنسبة 90%， ومنه نجد أن (t=2.92).

يتم إيجاد القيمة المتوسطة الحقيقة من العلاقة (1-8):

$$X = \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} = 93.52 \pm 0.15\%$$

وهكذا تكون متاكدين بمقدار 90% في حال عدم وجود خطأ معين أن القيمة الحقيقة
واقعة بين 93.37% و 93.67%.

7- الأرقام المعنوية Significant Figures

يجب في الكيمياء التحليلية أن تحتوي كل نتيجة على جميع الأرقام المعروفة بشكل أكيد بالإضافة إلى الرقم الأول من الأرقام المشكوك في معرفتها. فمثلاً عندما نكتب 35.4 أو 0.354 أو 0.0354 فهذا يعني أن الرقمن الأولين 3 و 5 معروfan جيداً، أما الرقم 4 فإنه مشكوك فيه أي أن الأرقام المعنوية لهذا العدد تساوي ثلاثة بصرف النظر عن وضع الفاصلة. فمثلاً إذا استخدمنا سحاحة ذات دقة ($\pm 0.05\text{mL}$) فتسجل النتائج إلى الرقم الثاني بعد الفاصلة فقط، وإذا استخدمنا ميزاناً ذات دقة ($\pm 0.0001\text{g}$) فتسجل النتائج إلى الرقم الرابع بعد الفاصلة، مثلاً (7.6598g)، أما إذا كانت دقة الميزان ($\pm 0.01\text{g}$) فإن الوزن لابد أن يُسجل هكذا (7.698g). وإذا كان مقدار الشكل في الرقم الأخير أعلى من واحد يكتب هذا الرقم الأخير إلى الأسفل قليلاً هكذا 7.6₅g.

تعتمد نتيجة ضرب أو قسمة مجموعة من الأرقام المعنوية على العدد الذي يحتوي على أرقام معنوية أقل، فمثلاً:

$$\frac{35.63 + 0.5481 + 0.05300}{1.1689} \times 100 = 88.5470578\%$$

ونظراً لأن العدد 35.63 هو العدد الذي يحتوي على أرقام معنوية أقل لذا فإن كتابة الأعداد بعد الرقم الثاني بعد الفاصلة في المحصلة عديمفائدة، لذا نكتب النتيجة كما يلي .88.55

كذلك فإن كتابة محصلة جمع أو طرح النتائج تكون بناءً على الرقم الذي يحتوي على أقل الأعداد بعد الفاصلة فمثلاً عند جمع الأعداد التالية:

$$0.02 + 1.50 + 1.50 + 12.1 = 13.62$$

وحيث إن العدد 12.1 هو أقل الأعداد من حيث عدد الأرقام التي توجد بعد الفاصلة أي أن درجة الشك المطلقة في المحصلة (± 0.1)، لذا فإن كتابة الرقم الثاني بعد الفاصلة عديمفائدة، وبناءً على ذلك نكتب المحصلة هكذا 13.6.

المصطلحات العلمية

انكليزي	عربي
Absolute	نقي أو صرف، مطلق
Absorption	امتصاص
Absorption atomic Coefficient	معامل الامتصاص الذري
Absorption band	عصابة امتصاص
Absorption maximum	قمة امتصاص
Absorption molecular coefficient	معامل الامتصاص الجزيئي
Acid	حمض
Activate	فعال
Activity	فعالية
Activity Coefficient	معامل الفعالية
Accuracy	صحة
Adsorb	يمتر
Adsorption	امتزاز
Adsorption indication	مشعرات الامتزاز
Alkaline	قلوي
Alternating	متناوب
Amalgam	ملغمة
Amalgam electrodes	الكترودات ملغمة
Amperometer	مقاييس الامبير
Analysis	تحليل
Analytical	تحليلي
Anion	شارسبة / أنيون
Anode	مصد
Applicator	بخاخ المادة

Aqueous	مائي
Argent metric titration	معايير فضية
Average deviation	انحراف متوسط
Acetic acid	حمض الخل
Adsorption	امتصاص
Affinity	الالفة
Alkaline	قلوي
Ammonium chloride	كلور الأمونيوم
Anion	أنيون
Apparatus	جهاز
Aqueous	مائي
Ascorbic acid	حمض أسكوربيك
Atomic emission	اصدار ذري
Atomic weight	وزن ذري
About(circa)	نحو
Absorption spectrum	طيف الامتصاص
Acidimeter (pH meter)	مقياس الحموضة
Analytical chemistry	الكيمياء التحليلية
Analyzer	محلل
Asbestos	اميانت، اسبستوس
Ashing	ترميد
Atomic absorption	امتصاص ذري
Atomic number	عدد ذري
Automatic titration	معايير اوتوماتيكية
Base	أساس

Basic	أساسي
Buffer	محلول موقي
Buffer capacity	سعة محلول الموقى
Burette	سحاحة
Buffer Solution	محلول واقى
Burette	سحاحة (ستالة)
Band	عصابة
Biogel	الهلام الحيوى
Calibration	معاييرة
Calomel electrode	إلكترود كالوميلى
Capacitive vessel	وعاء التحليل السعري
Cathode	مھبط، كاتود
Cation	كاثيون
Capillary	أنبوب شعري
Chromatography	كروماتوغرافية
Chromatographic methods	طريقى كروماتوغرافية
Chronoconductometric titration	المعاييرة بقياس الناقلية الزمنية
Classic analysis	تحليل كلاسيكي
Classical polarography	التحليل الاستقطابي الكلاسيكي
Colloidal	غروي
Colorimetric method	الطريقة اللونية
Complex	معقد
Composition	تركيب
Compound	مركب
Concentration	تركيز

Conductance	نافلية
Conductivity	النافلية / التوصيلية
Constant	ثابت
Convection	انقال
Coordination bond	رابطة تساندية
Coordination number	عدد التساند
Coulomb	كولومب
Coulometric analysis	تحليل كولونومترى
Covalent bond	رابطة مشتركة
Current efficiency	مردود تياري
Calibration	تعبير ، تقسيس
Cation	cation
Centigrade degree	درجة مئوية
Characteristic reagent	كافش نوعي
Chelate compound	مركب متخلب
Chromatography Column	كروماتوغرافيا العمود
Chromatography Thin layer	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
Chromatography Two dimensional	كروماتوغرافيا ثنائية البعد
Cathode	مهبط ، كاتود
Cell	خلية
Charge	شحنة
Chemical equation	معادلة كيميائية
Chromatogram	كروماتوغرام
Chromatography Ascending	كروماتوغرافيا الصاعدة
Chromatography Descending	كروماتوغرافيا نازلة

Colorless	عديم اللون
Decomposition	نفكاك
Density	كثافة
Diffusion	نفوذ
Differential curves	منحنيات تفاضلية
Diluted	ممددة
Dipole	شائي القطب
Dipole moment	عزم شائي القطب
Direct	مباشر
Direct determination	تحديد مباشر
Dispersion	تشتت
Displacement method	طريقة الإزاحة
Dissociation	نفكاك
Dissolution	انحلال
Distillation	تقطر
Distilled water	ماء مقطّر
Distribution	توزيع
Dropping Mercury electrode	إلكترود الزئبق القطران
Detector	كافش
Determination	تعيين
Dispenser	الماصة الآلية
Dissolving	انحلال
Diluted	ممددة
Electricity	كهرباء
Electrical current	تيار كهربائي

Electrochemical analysis	تحليلي الكتروكيميائي
Electrochemical cell	خلية كهروكيميائية
Electrode	الكترود (قطب)
Electrolysis	تحليل كهربائي
Electrolyte	محلول كهربائي (كهروليت)
Electrolytic dissociation constant	ثابت التأين الكهربائي
Electroanalyzer	محلل كهربائي
Electromotive force	القوة المحركة الكهربائية
Electroplating	طلي كهربائي
Electrographic analysis	تحليل الكتروغرافي
Effect	تأثير
Emigration	هجرة
Energy	طاقة
Equilibrium	توزان
Equilibrium constant	ثابت التوازن
Equivalent	مكافئ
Equivalent conductivity	ناقلة مكافئة
Evolution method	طريقة النشوء
Excess	فائض
Extraction	استخلاص
Excitation	تهييج
Electrophoresis	الرحان الكهربائي
Electrons capture detector	كاشف الاسر الالكترونى
Emission	اصدار
Entrance slit	شق الدخول

Equivalent weight	وزن مكافئ
Excited state	حالة مهيجة
Exclusion	الاستبعاد
Electrochemistry	كيمياء كهربائية
Elements	عناصر
Empirical	تجريبي
End point	نقطة النهاية
Equation	معادلة
Experiment	تجربة
Factor	عامل، معامل
Flame	لَهْب
Fluorescence Analysis	التحليل بالفلورة
Flame photometric Analysis	التحليلي بطيف اللَّهُب
Formation	تشكل
Formula	صيغة
Free enthalpy change	تغير الإنثالبي الحرّة
Frequency	توافر
Front	جبهة
Frontal	جبهية
Function	تابع
Fusion	انصهار
Flam	لَهْب
Fragment	شظايا
Filter	مرشح
Flame photometer	مقياس اللَّهُب الضوئي

Flame Ionization	كاشف تشرد اللهب
Flow regulator	منظم الجريان
Fluorescence	فلورة
Galvanic cell	خلية غفانية
Galvansing	غلفنة
Galvanometer	مقياس غلفاني
Gas electrode	إلكترود غازي
Generated electrode	إلكترود مولد
Glass slide	شريحة زجاجي
Gram	غرام
Gram equivalent	مكافئ غرامي
Gelatinous	هلامي
Glass electrode	إلكترود زجاجي
Granular	حببي
Gaz	غاز
General chemistry	كيمياء عامة
Half-age period	دور نصف العمر
Half-wave potential	كمون نصف الموجة
Hardness	قساوة
Helpful Electrode	إلكترود مساعد
Homogenous	متجانس
Heterogeneous	غير متجانس
Hydrate	مركب مميه
Hydration	إمامهه
Hydrolysi	حلمهة

Height equivalent to a theoretical plate	الارتفاع المكافئ لصفحة واحدة
HPLC	クロマトグラフィー 液相色谱法
Heat	حرارة
Impurity	شائبة
Indicator	مشعر / دليل
Indicator Electrode	الكترود كاشف
Inductive vessel	وعاء تحليل تحريري
Inert	خامل
Inversion	العكس
Instrumental Analysis	تحليل آلي
Internal	داخلي
Iodine	يود
Ion	شاردة/أيون
Ionic	شاردي/أيوني
Ionization	تشرد / تأين
Irreversible reaction	تفاعل لا عكوس
Isotope	نظير
Ion Exchange	التبادل الأيوني
Isoelectric Point	نقطة التعادل الكهربائي
Instrumental analysis	تحليل آلي
Ionic strength	قوة أيونية
Identification	تحديد هوية، تشخيص
Indicator electrode	الكترود دليل
Infrared	تحت الحمراء
Laboratory	مخبر

layer	طبقة
Ligand	مرتبطة
Light scattering	تباعر ضوئي
Liquid	سائل
Ligand Exchange	تبادل المرتبطات
Light Source	منبع ضوئي
Magnetic	مغناطيسي
Masking	حجب
Mass	كتلة
Material	مادة
Mechanism of hydrolytic reaction	آلية تفاعل الحلمهة
Medium	وسط
Mercury	زئبق
Migration	هجرة
Mixture	مزيج
Molality	التركيز الجزيئي الوزني
Molarity	التركيز الجزيئي الحجمي، المولية
Mole	جزيء غرامي / مول
Molecular	جزيئي
Molecule	جزيء
Mass	كتلة
Measurement	قياس
Method	طريقة
Mass spectra	طيف الكتلة
Molecular weight	وزن جزيئي

Monochromat	محلل أحادي اللون
Nature isotopes	نظائر طبيعية
Neutralization	تعديل، تعادل
Non aqueous	لا مائي
Normal	نظامي
Normality	نظامية
Nuclear magnetic resonance	الطنين النووي المغناطيسي
Optical density	كثافة ضوئية
Optical method	طريق ضوئية
Oscillography	الاهتزاز
Oxidant	مؤكسد
Oxidation	أكسدة
Oxidation reduction titration	معايير أكسدة - إرجاع
Oxidizing titrants	محليل معايرة مؤكسدة
Pipette	ممص
Polarity	قطبية
Polarization	نقاطيب
Polarograph	جهاز تحليل استقطابي
Polarographic Analysis	تحليل استقطابي
Potential	كمون
Potentiometer	قياس كمون
Potentiometric	كموني
Potentiometric titration	معايير بقياس الكمون
Precipitation	ترسيب
Precision	دقة

Pulse	نبضي
Portion	التوزيع أو التقرير
PH meter	مقياس الحموضة
Physiochemical analysis	تحليل فيزيائي - كيميائي
Porosity	مسامية
Paper chromatography	クロマトグラフィー ورقية
Peak	قمة
Phase	طور
Photocell	خلية ضوئية
Photoelectric colorimeter	مقياس اللون الضوئي
Pump	مضخة
Qualitative	كيفي
Quantitative	كمي
Radical	جزر
Radioactive	مشع
Radioactive reagent	كافش مشع
Radiometric titration	معايير إشعاعية
Radioactivity	النشاط الإشعاعي
Radioisotope	نظير مشع
Radiometer	مقياس كثافة الطاقة الإشعاعية
Ray	شعاع
Reaction	نفاعل
Reagent	كافش
Reduction	إرجاع
Redactor	مرجع

Reference electrode	إلكترود مقارن
Reflex p-rays	انعكاس أشعة β
Relative deviation	انحراف نسبي
Resistance	مقاومة
Retitration	إعادة المعايرة
Rf Retardation Factor	معامل التأخير Rf
Refractive-Index	قرينة الانكسار
Salt bridge	جسر ملحي
Sample	عينة
Saturation	إشباع
Saturated	مشبع
Differential curves	منحنيات التفاضل
Sensitivity	حساسية
Separation	فصل
Solid	صلب
Solubility	انحلالية
Solubility product	جداء الانحلال
Solution	محلول
Solvation	استحلال (تطويق)
Solvent	محل
Specific conductivity	نافلة (توصيلية) نوعية
Spectrophotometer	قياس الطيف الضوئي
Spectroscopic methods	طرائق طيفية
Spectrum	طيف
Stability	ثبات

Standard hydro gen electrode	الإلكترود الهيدروجيني القياسي
Standard deviation	انحراف قياسي
Strong	قوى
Structure	بنية
Sublimation	تصعید
Substance	مادة
Super saturation	فوق الإشباع
System	جملة، نظام
Siemens	واحدة قياس الناقلة
Spectrophotometer	مطیاف التحلیل الطیفی الضوئی
Schema	رسم بياني
slope	درجة الانحدار، الميل
Temperature	درجة الحرارة
Thermostat	منظم حراري
Titer	عيار
Titrant	محلول معايير، محلول المعايير به
Titration	معاييرة
Titrator	جهاز معايرة
Transformation	تحول
Transition	انتقال
Turbidometric Analysis	تحليل مقياسية العکارة
Technique	تقنية
TCD Thermal	كاشف الناقلة الحرارية
Conductivity detector	كاشف الناقلة الكهربائية
Transmittance	نفوذية

TLC Thin-Layer-Chromatography	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
Turbid	عكر، عكاره
Ultra violet	فوق بنفسجي
vaporization	تبخر
Viscosity	لزوجة
Volatilization	تطاير (تصعيد)
Voltammetric Analysis	التحليل الفولط أمبيرومטרי
Voltammeter	مقياس الفولط
Volumetric Analysis	تحليل حجمي
Visible	مرئي
Vibrat	اهتزاز
Wave	موجة
Weak	ضعيف
Working electrode	إلكترود عامل
Wave length	طول الموجة
Wet analysis	تحليل رطب
Zero point	نقطة الصفر



450

المراجع العلمية

المراجع العربية:

- 1- الخطيب، محمد جمال. محفوض، جمال. الكيمياء التحليلية(1)، الجزء النظري. كلية العلوم. جامعة دمشق، سورية، 2010-2011.
- 2- الخطيب، محمد جمال. محفوض، جمال. الكيمياء التحليلية، الجزء النظري (2013-2014). منشورات جامعة دمشق، كلية العلوم.
- 3- الديري، فوزي. البكري، إيمان. وآخرون. عملي الكيمياء العامة واللاعضوية. منشورات جامعة دمشق، كلية العلوم. (2012-2013).
- 4- الصالح، فؤاد. الناجي، محمود. غوتوق، علي. البلعا، عماد. الحسين، حسن. الكيمياء العامة (1490-1990). منشورات جامعة دمشق، كلية العلوم.
- 5- القدسي، يحيى. فلوح، فايز. أبو جيب، مظهر. عملي الكيمياء العضوية(4)، كلية العلوم. جامعة دمشق، سورية، 1989-1990.
- 6- القلق، عصام. حمدو، جمال. التحليل الآلي (1)، القسم النظري. كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية، 2011-2012.
- 7- القلق، عصام. محفوض، محفوض. حسن الدين، نور الدين. نصير، نصير. تجارب في الكيمياء التحليلية. منشورات جامعة دمشق. (1997-1998).
- 8- حقي، وفائي. القدسي، يحيى. المطيافيه والاصطناع الكيميائي، الجزء النظري. كلية العلوم. جامعة دمشق، سورية، 1989-1990.
- 9- حمزة، عبد الغني. أش، محمد أحمد. عشي، أحمد. السباعي، عبد العزيز. عميرة، توفيق. الكيمياء التحليلية. جامعة الملك عبد العزيز. جدة، السعودية 2003.

- 10- خيمي، اصلاح. شيخ حسين، عبد المجيد. كلاوي، حسن. كوريني، عبد الرحمن. القدس، يحيى. سmine، غيث. الكيمياء التحليلية. المركز العربي للترجمة والتأليف والنشر بدمشق، سوريا، 1995-1996.
- 11- خيمي، اصلاح، د. حسن كلاوي وآخرون. الكيمياء التحليلية، الجزء 1، 2، 3. المركز العربي للترجمة والتلرجمة، دمشق (1996).
- 12- شيخ حسين، عبد المجيد. حمدو، جمال. التحليل الآلي(2)، الجزء النظري. كلية العلوم، جامعة دمشق، سوريا، 2010-2011.
- 13- شيخ حسين، عبد المجيد. هاشم، محمد شهير. الكيمياء العامة 2، منشورات جامعة دمشق. كلية العلوم. (2012-2013).
- 14- عودة، كرم. مبادئ تقنيات أجهزة التحليل الكيميائي، كيمياء وتحليل الأغذية(2). جامعة دمشق، سوريا، 1989-1990.
- 15- محفوض، جمال. الكيمياء التحليلية 2، الجزء النظري. منشورات جامعة دمشق. كلية العلوم. (2013-2014).

المراجع الأجنبية:

- 1- Association of Official Agricultural Chemists (AOAC). Official and quan tentative Methods of Analyses, 16th Edition, AOAC, Washington D.C. 1985.
- 2- David Harvey. Modern analytical. (2000). USA.
- 3- Engelhardt, G. Hochdruckflüssigkeitschromatographie, Springer Verlag, Berlin 1977.
- 4- F. W.Fifield and D. Kealey. Principles and Practice of Analytical Chemistry. (1975). London.
- 5- Henry Freiser. Concepts and calculations in Analytical Chemistry. (1992). USA.
- 6- J. G. Dick. Analytical Chemistry.(1973). USA.
- 7- Malr, Fluck. Anorganisches Grundpraktikum für Chemiker und studierende der Naturwissenschaften, VCH Verlag Weinheim, 5Aufl. 1996.
- 8- Orion research Inc. Laboratory products and Electrochemistry. Hanbook. USA 1998.
- 9- Pohl, Johannes. Aufbau Massenspektroskop, Vgl. Poetec, Duden physic, Braunschweig 2007.
- 10- R. Kellner,J, M. Mermet etal., Analytical Chemistry. Second edition. (2004). Germany.
- 11- Raymond chang. General Chemistry, New York. 1986.
- 12- Raymond chang. General Chemistry, New York. 2008.
- 13- Skoog and West. Fundamentals of Analytical Chemistry. Second edition. (1974). USA.
- 14- Stanetty, P. Fröhlich, J. Organische Analyse, IR, MS, NMR und UV von der substanz über die spektren zu Struktur. Technischen Universität Wien 1994.
- 15- Uhlemann, E. Praktikum zur allgemeinen und anorganischen chemie VED . Berlin. Deutschland 1980.
- 16- Zechmeister, L.U. Cholnoky, L.V. Die Chromatographische Adsorptions Analyse. Springer Verlag. Berlin 1983.



اللجنة العلمية:

أ. د. محمد محمد

أ. د. محمد جمال الخطيب

أ. د. عبود الصالح

المدقق اللغوي:

أ. د. سكينة موعد

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات الجامعية