

علم الكهرباء الساكنة (المستقرة)

Electrostatics

(٥, ١) مقدمة Introduction

الخاصية الأساسية للإلكترونات والبروتونات هي الشحنة. والجسيمات المشحونة إما أن تكون ذات شحنة موجبة أو سالبة، وقد أظهرت التجارب العلمية أن الشحنات المتشابهة تتنافر، بينما الشحنات المختلفة في النوع تتجاذب. إن ذلك ما هو إلا نتيجة تفاعلات الكهرباء الساكنة، وهي المسئولة عن وجود الجزيئات وخواصها الكيميائية والديناميكية الحرارية.

(٥, ٢) قانون كولوم Coulomb's law

سوف نبدأ بمناقشة أبسط تفاعلات الكهرباء الساكنة التي بين شحنتين معزولتين مهملين حجمهما بالنسبة للمسافة الفاصلة بينهما. أوضح كولوم تجريبياً أن مقدار القوة بين الجسيمين المشحونين يتناسب طردياً مع مقدار شحناتهما q_1 و q_2 على التوالي، وعكسياً مع مربع المسافة التي تفصل بينهما r :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{q_1 q_2}{r^2} \right) \quad (5.1)$$

إن القوة الإستاتيكية بين الجسيمات هي كمية متجهة، فإذا وجد جسيमान مشحونان فإن القوة المؤثرة على كل منهما تكون على الخط الواصل بينهما، إذا كان لشحنات النقطة نفس إشارة القوة فإنها تتنافر، وخلاف ذلك تتجاذب. ويعتمد مقدار القوة بين الجسيمات على نوع الوسط بين الشحنات، ويعبر عن ذلك باستخدام العامل ϵ المعروف بسماحية الوسط*. وتأثير القوى الإستاتيكية موضح في مصطلحات المجال الكهربائي. إن شد المجال الكهربائي E عند نقطة معينة في الفراغ تعرف بالقوة المؤثرة على وحدة الشحنات الموجبة (شحنة اختبار $test\ charge$) الموضوعه في هذا المجال عند هذه النقطة. والقوة المؤثرة بواسطة شحنة الاختبار q تكون $F = Qe$ ؛ ولذلك فإن المجال الكهربائي E هو متجه مواز للقوة F ** . ومن قانون كولوم Coulomb's law، إن المجال الكهربائي عند الموقع r بعيداً عن الشحنة المعزولة q الواقعة عند نقطة الأصل هو:

* إن سماحية الوسط يعبر عنها عادة كـ $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ حيث ϵ_0 هي ثابت أساسي معروف بسماحية الفراغ و ϵ_r هي السماحية النسبية للوسط. لـ ϵ_0 قيمة $8.854 \times 10^{-12} J^{-1} C^2 m^{-1}$ و $\epsilon_r > 1$ ولذلك جهد التفاعل في الوسط أكثر انخفاضاً منه في الفراغ. النتيجة من التفاعل الأيوني المنخفض تكون الاعتلافات العريضة في سرعات التفاعلات الأيونية في المحلول مع مذيبات مختلفة.

الجدول رقم (٥.١): بعض السماحيات النسبية:

Molecule	ϵ_r
CCl ₄	2.2
C ₆ H ₆	2.3
C ₂ H ₅ OH	24.3
CH ₃ OH	32.6
H ₂ O	78.5

لاحظ أن القيمة العالية لـ ϵ_r بالنسبة H_2O . إن تفاعل كولوم يخفئ كثيراً من فراغها عندما تكون الأيونات في المحلول ولهذا H_2O .
** قرين (٥.١): في نظام متناسق مستطيل وضعت الشحنة $2 \times 10^{-8} C$ عند نقطة الأصل، ووضعت الشحنة $2 \times 10^{-8} C$ عند النقطة $(٥, ١)$:
النقطة $x = 6m$ و $y = 0$. ما هو مقدار واتجاه المجال الكهربائي عند (أ) $x = 3m$ و $y = 0$ و (ب) $x = 3m$ و $y = 4m$ ؟

$$E = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{r} \quad (5.2)$$

ويرتبط الجهد الإستاتيكي الكهربى V ارتباطاً وثيقاً بالقوة الكهربائية الإستاتيكية. ويعرف الجهد الإستاتيكي الكهربى عند نقطة معينة في المجال الكهربى بأنه الشغل المبذول لجلب وحدة الشحنات الموجبة من ما لانهاية إلى هذه النقطة على اتجاه المجال الكهربى. وتعطى الميكانيكا التقليدية العلاقة بين القوة والجهد (المعادلة 1.22)

$$F = -\nabla V \quad (5.3)$$

ومن ثم، يكون الجهد الإستاتيكي الكهربى:

$$V = -\int_{\infty}^r F \cdot dr = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.4)$$

ولذلك طاقة وضع التفاعل U ، للشحنة q_2 مع الشحنة q_1 تكون:

$$U = q_2 V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

نظراً لأن الجهد الإستاتيكي الكهربى* هو كمية عددية، فإن الجهد الإستاتيكي الكهربى النهائي الناتج عند عدة شحنات هو ببساطة المجموع الجبري لمساهماتها الفردية. ووفقاً لذلك، عند معالجة المواقف المعقدة فإنه من الأسهل التعامل مع الجهد الكهربى بدلاً من متجهة المجال الكهربى E . وتعتبر قوة كولوم** ذات تأثير قوي ومستمر ويمتد تأثيره إلى المسافات أكبر بكثير من تأثير أي قوة داخلية للجزيئات.

* تمرين (٥.٢): قارن مقدار القوى الكهروستاتيكية وقوى التجاذب بين الإلكترون والبروتون في ذرة الهيدروجين.

** توضيح: إن هذا التفاعل طويل المدى (هو التأثير الممتد) غير مثالي جداً حتى في محاليل الإلكتروليت المخففة جداً. مناقشة

الإضافية على محاليل الإلكتروليت تجددها في كتاب كوميتون وساندرز بعنوان: Electrode Potentials OCP 41.

(٥,٣) نموذج بوهر لذرة الهيدروجين The Bohr model of the hydrogen atom

إن نموذج بوهر لذرة الهيدروجين يتكون من إلكترون وحيد كتلته m_e يتحرك في مدار دائري نصف قطره r حول بروتون وحيد. ويوفر التجاذب الكهروستاتيكي بين الإلكترون والبروتون قوة الجذب المركزية المطلوبة لحفظ الإلكترون في المدار:

$$F = \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

والطاقة الحركية KE هي:

$$KE = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

والطاقة الكلية E_{tot} لدوران الإلكترون حول النواة هي ببساطة مجموع الطاقات

الحركية والوضع:

$$E_{tot} = KE + PE = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

وافترض بوهر أنه يسمح فقط للإلكترون أن يكون في المدارات التي تمتلك كمية حركة زاوية L هي مضاعفات العدد الصحيح لـ $h/2\pi$. ولذلك فإن شرط أن يكون المدار ثابت هو:

$$L = m_e v r = n\hbar \quad (5.5)$$

ومن ثم نستطيع أن نصيغ الطاقة الحركية كالتالي ** :

* استخدام علاقة دي برولي في المعادلة (5.5) يؤدي إلى الشرط بأن محيط مدار النصف قطر r يجب أن يكون عدداً صحيحاً من

$$mvr = pr = \frac{n\hbar}{2\pi} \quad \text{الأطوال الموجية } \lambda:$$

$$2\pi r = \frac{n\hbar}{p} = n\lambda \quad \text{و}$$

** وحتى يكون دقيقاً تماماً نحن لا نتعامل مع m_e لكن الكتلة المختزلة لنظام بروتون-إلكترون، μ

$$\mu = \frac{m_e m_p}{(m_e + m_p)} \approx m_e$$

$$KE = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m_e r^2}$$

وبمقارنة صيغتي طاقة الحركة السابقتين فإنه يكون لدينا:

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2}$$

والنتيجة المذكورة آنفاً هي منطقية فيزيائياً، كما أنها تتنبأ بأن نصف قطر المدار يجب أن يزداد كلما ازداد n ، حيث إن n هو عدد الكم الرئيسي principal quantum

number. ومن ثم فإن الطاقة الكلية $E_{tot}(n)$ ، تكون كما يلي:

$$E_{tot}(n) = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{\mathfrak{R}}{n^2} \quad (5.6)^*$$

حيث يعرف \mathfrak{R} بثابت ريدبرج ** Rydberg constant.

(٥, ٤) النموذج الأيوني The ionic model

يمكن أن تستعمل الحجج الكهروستاتيكية البسيطة لتقدير طاقة الشبكية للمواد الأيونية الصلبة. ونظراً لوجود كاتيون cation وحيد في الشبكية الأيونية، فإن طاقة الوضع لهذا الكاتيون U^+ الناتجة عن تفاعله مع كل الأيونات والكاتيونات الأخرى في الشبكية يمكن التعبير عنها رياضياً كالتالي:

$$U^+ = \left[\frac{z_+ e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \sum_i \frac{z_i}{r_{+i}} = \left[\frac{z_+ e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right] \sum_i \frac{z_i}{A_{+i}}$$

* نتيج لنا المعادلة (5.6) تفسر الطيف الذري للهيدروجين؛ لأن الترددات المنفصلة للضوء المنبعث يجب أن تعادل الانتقالات بين مستويي طاقة ذات أعداد كم أساسية n_1 و n_2 على التوالي.

** فرين (٥, ٣): احسب قيمة ثابت ريدبرج بالنسبة إلى ذرة الهيدروجين وتردد الانتقال $2 \rightarrow 1$. احسب طاقة تأين الذرة. وكيف تقارن هذه القيمة مع طاقة التأين من Li^{2+} ؟

حيث إن z_i هي شحنة الكاتيون و r_{+i} هي المسافة الفاصلة بين الكاتيون والأيون i للشحنة z_e الواقعة في الشبكية. إذا كانت أقل مسافة واقعة بين الكاتيون والأنيون هي r_0 ، حينئذ يمكن أن يعبر عن المسافات r_i مثل $r_{+i} = A_{+i}r_0$ حيث A_{+i} يمثل عدداً يعتمد على التركيب البلوري. والتعبير المشابه U^- ، خاص للأنيون؛ ولذلك فإن الطاقة الكامنة الكلية U_{tot} لبلورة تحتوي على مول من الأيونات يكون ببساطة $U_{tot} = (U^+ + U^-)N_{Av}/2$ حيث التقسيم على اثنين لتجنب حساب كل تفاعل أيون-أيون مرتين، هكذا:

$$U_{tot} = \left(\frac{N_{Av} Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) M \quad (5.7)$$

حيث:

$$M = \frac{1}{2} \sum_i \left[\left(\frac{z_i}{z_-} \right) \left(\frac{1}{A_{+i}} \right) + \left(\frac{z_i}{z_+} \right) \left(\frac{1}{A_{-i}} \right) \right]$$

يعرف حد التجميع M بثابت ماديلنج * Madelung constant ويحدد بنقاء التركيب البلوري. ولا تندمج الأنيونات والكاتيونات معاً برغم أن الجهد الكهروستاتيكي بينهما تجاذب؛ وذلك لأن هناك تنافراً قصير المدى جداً بينهما، يأخذ الشكل $B \exp(-r_0/r)$ ، حيث B و r^* هما ثابتان خاصان للمركب. ومن ثم، تكون الطاقة الكلية للشبكية $E(r_0)$ هي:

$$E(r_0) = \left(\frac{N_{Av} e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{M}{r_0} \right) + B e^{-\frac{r_0}{r^*}}$$

* الجدول رقم (٥.٢) : ثوابت ماديلنج مختلفة.

Lattice	M
Rock salt	1.748
CsCl	1.773
Zinc blende	1.638
Wurtzite	1.641
Fluorite	2.519

وعند التوازن الهندسي للشبكية، $dE/dr_0 = 0$ فإنه يؤدي إلى التعبير التالي
لطاقة الشبكية المولية:

$$E = - \left(\frac{N_A e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) \left(1 - \frac{r^*}{r_0} \right)$$

يمكن أن يحدد مدى التفاعل المتنافر r^* من دراسات الانضغاطية البلورية، بينما
يمكن تحديد r_0 من دراسات حيود الأشعة السينية (انظر الفصل السابع). وفي حالة
كلوريد الصوديوم على سبيل المثال، يتخذ تركيب الملح الصخري $r_0 = 282 \text{ pm}$ و $r^* = 32 \text{ pm}$
والقيمة المحسوبة لطاقة الشبكية** هي -763 kJ mol^{-1} ، وهي تتفق تماماً مع
القيمة المقاسة تجريبياً -768 kJ mol^{-1} .

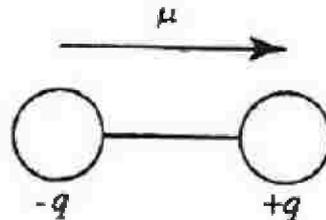
(٥,٥) التفاعلات ثنائية القطب Dipole interactions

إن الحالة الأكثر تعقيداً من حالة الشحنات المعزولة هي الأقطاب الكهربائية
ثنائية. ويعرف ثنائي القطب الكهربائي*** بشحنتين q و $-q$ منفصلتين بالمسافة $2d$. إن
ثنائي القطب الكهربائي مميّز بمتجه عزم ذي القطبين μ الذي له المقدار $2dq$ واتجاه من $-$
إلى $+$. وقد قيمت مقادير العزوم ثنائية القطب بالديبايات Debyes، D ، حيث

* تمرين (٥,٤): وضح أن الشرط $dE/dr_0 = 0$ يؤدي إلى التعبير التالي بالنسبة إلى B .

$$B = \frac{N_A e^2 M r^* e^{-\frac{r^*}{r_0}}}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$$

** تمرين (٥,٥): احسب الطاقة الشبكية المولية لـ CsCl ، معلومة أن $r^* = 40 \text{ pm}$ و $r_0 = 360 \text{ pm}$.



$1D=3.336 \times 10^{-30} \text{cm}$. وعزوم ذات القطبين في الجزيئات تكون نتيجة عدم تماثل الشحنة ؛ ولذا لكل الجزيئات ثنائية الذرة غير المتجانسة عزوم ذات القطبين دائمة. وعزوم ذات القطبين الكهربائية للجزيئات متعددة الذرات يمكن أن تكون مفهومة لدرجة كبيرة من ناحية المساهمات المحدثة بعزوم ذات القطبين لرابطة فردية.

(١, ٥, ٥) المجال الكهربائي والجهد الناتج عن ثنائي القطب الكهربائي

Electric field and potential due to an electric dipole

إن حساب المجال الكهربائي والجهد الناتج عن ثنائي القطب الكهربائي يمكن أن يتم بسهولة باستخدام المعادلة (5.2)، والمعادلة (5.4) على التوالي.

(أ) على طول محور ثنائي القطب *Along the axis of the dipole*

إن الجهد الكلي عند النقطة A التي تقع على طول محور عزم ثنائي القطب* . وعلى r من مركز ثنائي القطب يعطى بمجموع الجهود الناتجة عن كل شحنة في ثنائي القطب** :

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r+d} - \frac{1}{r-d} \right)$$

* الجدول رقم (٥,٣) عزوم ذات القطبين مختارة.

Molecule	μ / D
CO	0.1
HF	1.9
HCl	1.1
H ₂ O	1.9
CH ₃ Cl	1.9



بافتراض أن انفصال الشحنة في ثنائي القطب، $2d$ ، أصغر من المسافة من مركز ثنائي القطب والنقطة A إذن:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-2d}{r^2} \right) = -\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

وتفاعل الطاقة الكامنة PE و U ، بالنسبة لأيون شحنته Q مع ثنائي القطب يكون

ببساطة:

$$U = -\frac{\mu Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (5.8)$$

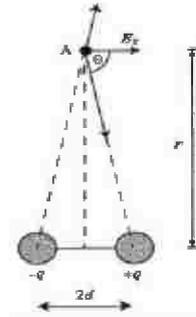
ويكون مشابهاً جداً لجهد كولوم بين اثنين من الأيونات باستثناء أنها تنخفض بسهولة أكثر كلما ازداد الانفصال بين الأيون وثنائي القطب. وهذه النتيجة منطقية فيزيائياً؛ لأنه كلما تحرك الأيون بعيداً عن ثنائي القطب فإن شحنتي ثنائي القطب "تندمج" "merge" (من وجهة نظر الأيون) وتنتج كياناً متعادلاً. ويعطى المجال الكهربائي على طول اتجاه ثنائي القطب بالمعادلة:

$$E = \frac{dV}{dr} = \frac{\mu}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (5.9)$$

(ب) على طول المنصف العمودي لثنائي القطب

Along the perpendicular bisector of the dipole

إن الجهد الكهربائي الكلي عند النقطة A التي تقع على طول المنصف العمودي لثنائي القطب يكون صفراً؛ وذلك نتيجة أن المساهمات من الشحنات الموجبة والسالبة* بعضها بعضاً تماماً؛ على أية حال، إن المجال الكهربائي عند النقطة A لا



يساوي الصفر. والمجال الكهربائي الكلي عند النقطة A هو مجموع متجه المساهمات E_1 من الشحنة $+q$ و E_2 من الشحنة $-q$ ؛ ويمكن أن تحلل كل هذه إلى المركبات التي تكون عمودية E_1 و متوازية E_2 مع محور ثنائي القطب. والنتيجة E_1 يكون صفراً ولكن صافي E_1 يكون غير متلاشي وله المقدار:

$$E_1 = 2 \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \sin \theta = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

(ج) حالة عامة *General case*

مرة أخرى يمكن حساب الجهد من الصيغة الرياضية التالية:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

وباستخدام التقريب $r \gg 2d$ ، إذن:

$$V \approx -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r - d \cos \theta} - \frac{1}{r + d \cos \theta} \right)$$

ويأهمل الحدود الأعلى رتبة في التعبير السابق فإنه يمكن التعبير عن الجهد

ليكون:

$$V = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2d \cos \theta}{r^2 - d^2 \cos^2 \theta} \right) = -\frac{\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

لاحظ أن التعبير المذكور آنفاً متلائم مع النتائج المشتقة في المقطعين (أ) و (ب) حيث $\theta = 0$ و 90° على التوالي. وقوة المجال الكهربائي في الاتجاه النصف قطري * E_r تكون:

$$E_r = -\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_\theta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\mu \cos\theta}{r^3}\right)$$

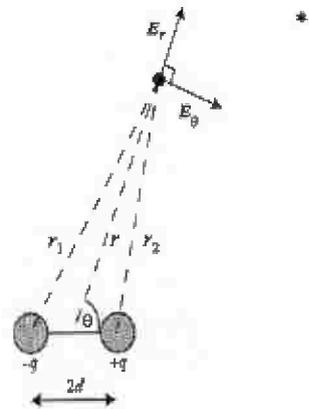
إن أي زيادة ds في الاتجاه العمودي على المتجه r يكون $ds = r d\theta$ ؛ ولذلك المركب العرضي للمجال الكهربائي E_θ هو:

$$E_\theta = -\left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_r = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\mu \sin\theta}{r^3}\right)$$

مرة أخرى ، هذه النتيجة تختزل إلى الحالات المحددة المتغيرة في المقطعين (أ) و (ب) وقوة المجال الكهربائي الكلية هي نتيجة الجمع الاتجاهي لكل من E_r و E_θ .

(٥, ٥, ٢) ثنائي القطب الكهربائي في مجال كهربائي Electric dipole in an electric field

بالنظر إلى ثنائي القطب في مجال كهربائي منتظم فإنه يكون موجهاً بالزاوية θ لاتجاه المجال * . وكل نهاية من ثنائي القطب يواجه قوى متساوية ومتضادة بسبب المجال



المجال الكهربى ؛ ولذلك ليس هناك قوة خالصة على ثنائي القطب ؛ على أية حال ، يكتسب ثنائي القطب عزم دوران Γ . يعمل عزم الدوران هذا لاستدارة عزم ثنائي القطب ؛ ولذلك يكون منتظماً على طول خطوط المجال الكهربى. ويعطى مقدار واتجاه قوة "التحول" "turning" force بمتجه الناتج العرضى (انظر الفصل الأول).

$$\Gamma = \mu \times E \quad (5.10)$$

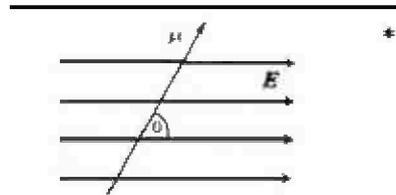
والشغل المبذول W ، في دوران ثنائي القطب من الزاوية θ_1 إلى الزاوية θ_2 يكون :

$$W = - \int_{\theta_1}^{\theta_2} \mu E \sin \theta \, d\theta = \mu E (\cos \theta_2 - \cos \theta_1)$$

إن الشغل المبذول هو التغير في الطاقة الكامنة الكهربائية PE لثنائي القطب في المجال (مثل $W = \Delta U = U_2 - U_1$) ؛ ولذلك يعطى الـ PE لثنائي القطب في مجال كهربى بواسطة :

$$U = -\mu E \cos \theta = -\mu \cdot E \quad (5.11)$$

لحالة الطاقة الكامنة الأقل $\theta = 0$ ويقع ثنائي القطب على طول اتجاه المجال الكهربى.



Dipole-dipole interaction ثنائي القطب - ثنائي القطب

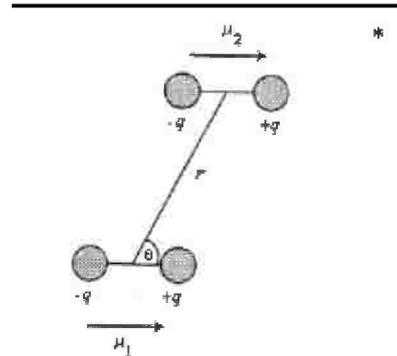
الآن ننظر إلى طاقة التفاعل لاثنتين من ثنائيات الأقطاب التي لها توجيه عشوائي فيما يتعلق بأحدهما الآخر*. والمجال الكهربائي E_1 على ثنائي القطب 2 بسبب ثنائي القطب 1، في اتجاه ثنائي القطب 2 هو:

$$E_1 = E_r \cos \theta - E_\theta \sin \theta = \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (5.12)$$

وطاقة التفاعل بين القطبين هي:

$$U = -\mu_2 E_1 = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (5.13)$$

إن تفاعل ثنائي القطب - مع ثنائي القطب يعتمد على الاتجاه**. وعندما تكون ثنائيات الأقطاب محاذية (أو على خط واحد) فإن $\theta = 0$ و $U = -\mu_1 \mu_2 / (2\pi\epsilon_0 r^3)$ وبالعكس، لو رتب ثنائيات الأقطاب بحيث تكون $\theta = \pi/2$ ، إذن $U = +\mu_1 \mu_2 / (4\pi\epsilon_0 r^3)$ ولذا يكون التركيب أو الترتيب الأكثر استقراراً محاذياً*** collinear.



** لتوسط على كل التوجيهات بشكل صحيح، يجب أن يوزن كل توجيه وفقاً للطاقة من كل توجيه باستعمال عامل بولتزمان $k_B T$ حيث U هي طاقة التفاعل، k_B هو ثابت بولتزمان و T هي طاقة الحرارة المطلقة.

*** فرين (٥، ٦): فتر مقدار طاقة التناذب الكهروستاتيكي بين جزيئين متعادلين يعزوم ثنائي القطب متساوية 1D، عندما تكون الجزيئات منفصل بـ 0.3nm في ترتيب محاذ. قارن هذه القيمة مع الطاقة الحركية المتوسطة لغاز عند درجة حرارة 300K.

إن المعادلة (5.13) تكون قابلة للتطبيق على الجزيئات القطبية التي لها توجيه ثابت كما في حالة المواد الصلبة وطاقت التفاعل المثالية في المدى $2-5 \text{ kJ mol}^{-1}$. في المحلول، يكون دوران أو هبوط الجزيئات ويكون تفاعل ثنائي القطب-ثنائي القطب متوسطاً على كل الاتجاهات. فإذا كانت كل الاتجاهات متساوية ومتشابهة، إذن سيكون متوسط التفاعل صفراً. في الواقع، وعلى أية حال، إن اتجاهات الطاقة الأقل تكون أكثر تشابهاً؛ ولذا يكون التفاعل غير صفري ونموذجياً حوالي $0.2-1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. وحساب طاقة التفاعل لدوران ثنائيات الأقطاب في المحلول تكون أيضاً مفصلة جداً لتنفيذ في هذا الأول لكنها مهمة جداً لتقدير النتيجة النهائية:

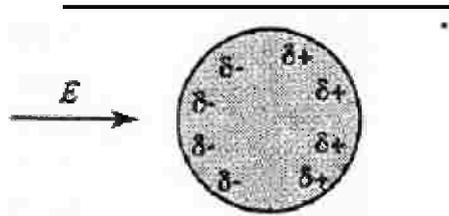
$$U = -\frac{C}{r^6} \quad (5.14)$$

متوسطات مربع الدوران r تعتمد على التفاعل وتضعفها بفاعلية. ويعتمد الثابت C عكسياً على درجة الحرارة؛ لأن الحركة الحرارية الزائدة تميل إلى العشوائية في توجيه ثنائيات الأقطاب.

(٥، ٥، ٤) تفاعلات ثنائي القطب/ثنائي القطب المستحث

Dipole/induced-dipole interactions

يستطيع المجال الكهربائي E أن يستحث عزم ثنائي القطب، μ_{ind} ، في ذرة أو في جزيء غير قطبي بالتفاعل معه وتشويه التوزيع الإلكتروني في الذرة أو الجزيء، وعزم ثنائي القطب المستحث يتناسب طردياً مع قوة المجال المطبق، وثابت التناسب المسمى بالاستقطابية أو القابلية للاستقطاب α polarisability؛ ولذا فإن*:



$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (5.15)$$

تتعلق استقطابية الذرة أو الجزيء مباشرة بكيفية تفاعل الشحنات النووية بقوة مع التوزيع الإلكتروني حيث يحكم هذا الدرجة التي من الممكن أن يتشوه بها التوزيع الإلكتروني بالمجال المطبق. عموماً الجزيئات والذرات الخفيفة مع إلكترونات قليلة يكون لها استقطابية منخفضة، بينما تظهر الأنظمة الكبيرة ذات الإلكترونات العديدة، حيث التوزيع الإلكتروني أكثر انتشاراً، ذات استقطابية كبيرة. والمجال الكهربائي المطبق قد يكون بسبب جزيء آخر؛ ولذلك فإن الجزيء القطبي بعزم ثنائي القطب μ_1 يمكن أن يستحث ثنائي القطب μ_{2ind} في جزيء غير قطبي. وهذا معروف بتفاعل ثنائي القطب / وثنائي القطب المستحث. ويتم حساب طاقة التفاعل بوضع $\theta = 0$ في المعادلة (5.13)

$$U = -\frac{\mu_1 \mu_{2ind}}{2\pi\epsilon_0 r^3}$$

باستخدام المعادلة (5.12) للمجال الكهربائي الناتج عن ثنائي القطب الدائم يكون

لدينا:

$$U = -\left(\frac{\mu_1}{2\pi\epsilon_0 r^3}\right)^2 \alpha_2 = -\frac{c}{r^6} \quad (5.16)$$

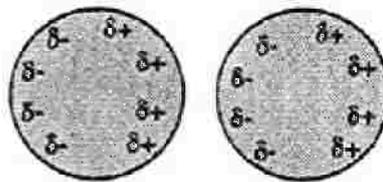
حيث α_2 هي الاستقطابية* للجزيء رقم 2. ولا يعتمد تفاعل ثنائي القطب / وثنائي القطب المستحث على درجة الحرارة، ولا يكون متوسطه صفرًا بالهبوط الجزيئي؛ وذلك لأن ثنائي القطب المستحث يتبع حركة ثنائي القطب الدائم (يرتبط العزم المستحث بدرجة كبيرة على حركة المحفز). مرة أخرى، إن هذا التفاعل صغير ويقبل بسرعة مع r .

* تمرين (٥،٧): فاردن الاستقطابية لكل من He، Cl⁻، Ar و K⁺.

(٥, ٥, ٥) تفاعلات ثنائي القطب المستحث/ وثنائي القطب المستحث

Induced dipole/induced-dipole interactions

تتفاعل ذرتان أو اثنان من الجزيئات غير القطبية أيضاً عن طريق ثنائيات أقطابها العابرة* . إن الجزيء غير القطبي له ثنائي قطب لحظي بتأثير التغيرات اللحظية في إحداثيات الإلكترونات، و يستطيع الجزيء أن يكتسب لحظياً عزم ذي القطبين μ الذي سوف يستحث لحظياً عزم ثنائي القطبين في الجزيء الثاني μ_2 . والنتيجة هي تفاعل ثنائي القطب المستحث/ وثنائي القطب المستحث الذي يعتمد مباشرة على الاستقطابية لكلا الجزيئين. إن هذا التفاعل لحظي، مع أن ثنائي القطب في الجزيء رقم 1 عابر فقط، إلا أن التفاعل سيستمر مادام أن عزم ثنائي القطب المستحث في الجزيء رقم 2 سوف يستحث التغير في ثنائي القطب العابر للجزيء رقم 1 وهكذا. إن القطبين مرتبطين، والتفاعل الكهروستاتيكي (التفاعل مستقر كهربائية) الناتج لا يكون متوسطه صفرأ. إن هذا التفاعل موجود بين أي جزيئين أو ذرتين** . ويعطى التعبير التقريبي للتفاعل بصيغة لندن London formula من المعادلة (5.14) حيث:



** الجدول رقم (٥, ٤): اختيار الحجم الاستقطابية $\alpha' = \alpha/4\pi\epsilon_0$.

Atom/Molecule	$\alpha' / 10^{-30} \text{ m}^3$
He	0.21
Ne	0.40
Ar	1.64
Xe	4.04
CH ₄	2.60
CCl ₄	10.50

$$C = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)}$$

حيث I_1 و I_2 هي طاقات التآين للجزيئين* . ومرة أخرى ، للتفاعل الشكل المألوف r^{-6} ، والطاقات النموذجية لهذا التفاعل (تعرف أيضاً بالتشتت dispersion أو تفاعلات فان درفالس Van der Waals interactions) تكون تقريباً 5 kJ mol^{-1} . والتأكيد التجريبي على حدوث هذا التفاعل يأتي من تشكيل عناقيد الغاز النبيل.

(٥، ٦) المغناطيسية الساكنة (الإستاتيكا المغناطيسية) Magnetostatics

إن النظير المغناطيسي لعزم ثنائي القطب الكهربائي هو عزم ثنائي القطب المغناطيسي m ، والمثال الأكثر شيوعاً هو المغناطيس الدائم. للمغناطيس قطبين - قطب شمالي ، وآخر جنوبي. بالتناظر المباشر مع الشحنات الكهربائية ، تتنافر الأقطاب المتشابهة بعضها مع بعض بينما تتجاذب الأقطاب المختلفة. ولثنائي القطب المغناطيسي مجال مغناطيسي مرتبط به ، يتميز بكثافة الفيض المغناطيسي magnetic flux density B . وتماماً مثل طاقة التفاعل بين اثنين من ثنائيات الأقطاب الكهربائية يكون تابعاً للتوجيه ؛ لذا يكون لاثنين من ثنائيات الأقطاب المغناطيسية :

$$U \propto \frac{m_1 m_2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

وأيضاً المناظر للحالة الكهربائية هو عزم الدوران Γ ، الناشئ عن وجود ثنائي القطب المغناطيسي في المجال المغناطيسي وطاقته الكامنة U ضمن هذا المجال :

$$\Gamma = m \times B \quad \text{و} \quad U = -m \cdot B$$

سنرى في الفصل القادم أن المجالات المغناطيسية تنشأ فعلاً عن حركة الشحنة.

* تمرين (٥،٨) : احسب طاقة تفاعل التشبيث بين الجزيئين من CH_4 المتفصلة بمسافة 0.4 nm ، معلومة أن جهد التآين لـ CH_4 هو 12.704 eV .