الباب الخامس

قانون جاى لوساك للاتحاد الكيميائى

« عندما تتفاعل الغازات مع بعضها فى التغيرات الكيميائية تكون النسبة بين أحجام الغازات المتفاعلة نسبة بسيطة ، وإذا كان ناتج التفاعل غازياً فان النسبة بين أحجام الغازات المتفاعلة وأحجام الغازات الناتجة نسبة بسيطة أيضاً » (بشرط بقاء ظروف الحرارة والضغط متساوية) .

يتحد مثلا حجم واحد من الكلور بحجم واحد من الأيدروجين لتكوين حجمين من حامض الأيدروكلوريك ، فتكون النسب فى هذه الحالة ١ : ١ : ٢ (لا يتبقى بعد التجربة شىء من الكلور أو من الأيدروجين) .

ويتحد حجم من الأكسيجين بحجمين من الأيدروجين لتكوين حجمين من بخار الماء ، فتكون النسب فى هذه الحالة ١ : ٢ : ٢

ويتحد حجم واحد من النتروجين مع ثلاثة أحجام من الأيدروجين لتكوين حجمين من النشادر ، فتكون النسبة ١ : ٣ : ٢

قانون افوجدرو

تفرض النظرية الذرية (دالتون) أن الاتحاد الكيميائى بين العناصر هو اتحاد يحدث بين ذراتها ، ويظهر بالتحليل الكمى أن حامض الأيدروكلوريك مثلا يتكون باتحاد ١,٠٠٨ جزء من الأيدروجين مع ٣٥,٤٦ جزء من الكلور ، فيكون رمز حامض الأيدروكلوريك (بدكل) أى أن هذا المركب ينتج من اتحاد الأيدروجين بالكلور ذرة بذرة . وبتحليل حامض الأيدروكلوريك تحليلا كهربائيا يتبين أنه مكون من اتحاد حجم من الأيدروجين بحجم مساو له من الكلور .

يستنتج من ذلك أن حجم الأيدروجين وحجم الكلور المتساويين لابد أن يحتوى كل منهما على عدد واحد من الذرات ، حتى يكون رمز حامض الأيدروكلوريك (بد كل) . وأما إذا فرض أن رمزه خلاف ذلك، (بدن كلم) مثلا ، فان عدد الذرات فى حجمين متساويين من الأيدروجين والكلور يكون بنسبة ن : م .

ويبين التحليل الكمى أن رمز الماء (بد٢ ا) ، ويدل التحليل الكهربائى أن الماء مكون من اتحاد حجمين من الأيدروجين بحجم واحد من الأكسيجين فاذا فرض أن رمز الماء مثلا (بدن ام) كان عدد الذرات فى حجمين متساويين من الأيدروجين والأكسيجين بنسبة (ن : م) .

وعلى هذا الفرض تكون نسب الذرات التى توجد فى أحجام متساوية من الغازات تؤدى إلى استنتاج رموز المركبات التى تكونها هذه الغازات بشرط أن تكون نسب الأحجام التى تتحد مع بعضها معروفة .

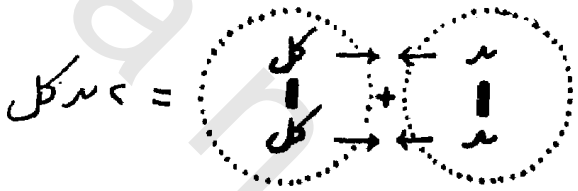
لم يكن فى بادىء الأمر عدد الذرات فى أحجام متساوية من الغازات معروفا بل كان يميل الظن الى فرض تساوى هذا العدد لما كان يوجد من التشابه بين الغازات المختلفة فى مسلكها نحو تأثير الحرارة والضغط عليها ، وقد ظهر بعد ذلك خطأ هذا الاعتقاد . ففى عملية تحضير الماء من عناصره وجد أن : —

حجمين من الأيدروجين + حجم واحد من الأكسيجين تنتج حجمين من بخار الماء ، أى أن ثلاثة أحجام من الغازات تنتج حجمين فقط من البخار ، فلابد أن يكون عدد الذرات فى وحدة الحجم من بخار الماء مخالفاً له فى وحدة الحجم من العناصر قبل اتحادها .

وضح أفوجدرو سنة ١٨١١ الفرض الآتى وهو يفسر ذلك الأمر تفسيراً وافياً : — « تحتوى الأحجام المتساوية من جميع الغازات عندما تكون فى ظروف متشابهة من الحرارة والضغط على عدد واحد من الجزيئات » وتعنى كلمة جزىء أصغر كمية من المادة يمكن وجودها مستقلة (يعرف ماكسويل Maxwell

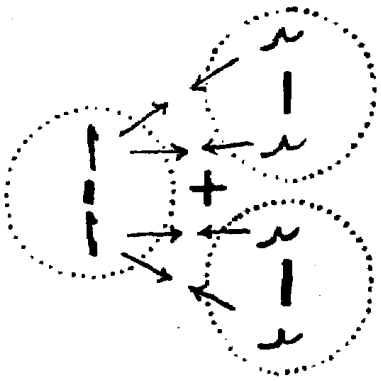
الجزىء من الغاز بأنه أصغر كمية من المادة التى تتحرك بأكملها بمعنى ان أجزائها ـ اذا كان لها أجزاء ـ لا تفترق من بعضها اثناء تحرك الغاز) (ولم يميز دالتون بين الذرات والجزيئات بل اعتبرها كلها ذرات) .

يعتبر أفوجدرو أن جزيئات الأيدروجين والأكسيجين والكلور الخ مكونة من ذرتين وأن اتحاد الأيدروجين بالكلور يحدث بحيث يتحد جزىء واحد من الأول بجزىء واحد من الثانى لتكوين جزيئين من حامض الأيدروكلوريك : —



لم يتغير عدد الجزيئات الكلى قبل وبعد التفاعل وبما أن الحجم الكلى لم يتغير أيضاً قبل وبعد التفاعل (حجم أيدروجين + حجم كلور ← حجمين حامض أيدروكلوريك) فلابد من احتواء كل حجم من حامض الأيدروكلوريك على عدد من الجزيئات مساو للعدد الذى كان يوجد فى حجم من الأيدروجين أو حجم من الكلور .

وفى عملية تحضير الماء من عناصره يتحد كل ذرتين من الايدروجين بذرة واحدة من الاكسيجين : —



وبما ان الجزىء الواحد من الأكسيجين يحتوى على ذرتين ، وكل من هاتين الذرتين يتحد مع ذرتين من الأيدروجين فلابد أن يكون عدد جزيئات الماء المتكون ضعف جزيئات الاكسيجين ومساوياً لعدد جزيئات الايدروجين ، وبما أن حجم الماء المتكون يساوى أيضاً حجم الايدروجين أو ضعف حجم الاكسيجين : —

حجمان أيدروجين + حجم واحد أكسيجين ← حجمين بخار ماء ، فلابد أن يكون عدد الجزيئات فى الحجم الواحد من الماء مساوياً له فى الحجم الواحد من الايدروجين أو من الاكسيجين .

تبين إذاً أن الأحجام المتساوية من الغازات تحتوى على عدد واحد من الجزيئات بفرض تساوى ظروف الحرارة والضغط . ويسمح قانون أفوجدرو هذا : —

(ا) بتعيين الأوزان الجزيئية للمواد (انظر الباب الخامس) .

(ب) بتعيين الحجم الجزيئى للمواد أى الحجم الذى يشغله الجزىء ـ جرام الواحد من المادة (الجزىء ـ جرام هو الكمية من المادة التى تزن مقدار الوزن الجزيئى بالجرام)

(حـ) بتعيين عدد الذرات فى الجزىء الواحد من المادة (انظر الباب الخامس) .

الحجم الجزيئى

يزن الجزىء ـ جرام من الأكسيجين ٣٢ جم وليكن الحجم الذى تشغله هذه الكمية منه فى معدل الضغط والحرارة (ح) .

تساوى كثافة الاكسيجين المطلقة ١,٤٢٩ أى أن اللتر الواحد منه يزن ١,٤٢٩ جراما .

فيكون $\frac{٣٢}{١,٤٢٩} = \frac{ع}{١}$ ، $ع = \frac{٣٢}{١,٤٢٩} = ٢٢,٣٩٤$ لتراً

ويتحصل على نفس هـــذا العدد فى حالة أى غاز آخـر وليكن الايدروجين مثلا : —

$$\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{وزن اللتر الواحد}} = \frac{\text{الحجم الجزيئى}}{١}$$

أى $\frac{٢,٠١٥٢}{٠,٠٨٩٨٧} = \frac{ع}{١} = ٢٢,٤٢٣$ لتراً .

فان الحجم الجزيئى لجميع الغازات عدد ثابت وهو يساوى ٢٢,٤١٥ لتراً ، وترجع الفروق التى تلاحظ إلى أن الغازات لا تتبع قانونى ماريوت وجاى لوساك بالضبط .

وعند معرفة الحجم الجزيئى فى معدل الضغط والحرارة يسهل احتسابه على أى درجة من الحرارة وأى ضغط معلومين من المعادلة : —

$$ح = ٢٢,٤ \times \frac{٧٦٠}{ض} \times \frac{٢٧٣ + د}{٢٧٣}$$

معلوم أن المعادلة العامة للغازات هى $\frac{ح\ ض}{د} = ث$

فتكون قيمة (ث) لجزىء — جرام واحد من غاز كامل فى معدل الضغط والحرارة : —

$$٠,٠٨٢٠٨ = \frac{١ \times ٢٢,٤١٥}{٢٧٣,٠٩}$$

باعتبار ضغط الغاز = ١ جو ، حرارته المطلقة = ٢٧٣,٠٩ ، وحجمه = ٢٢,٤١٥ لتراً .

يسمى هذا العدد بثابت الغازات ، ويعبر عنه بالحرف (ر) كما سبق وهو

يساوى ٠,٠٨٢٠٨ ، عندما يحتسب الحجم باللتر والضغط بالجو والحرارة المطلقة بالدرجات المئوية .

فيعبر عن معادلة الغازات الكاملة هكذا : —

ض × ع = ن ر د وذلك للجزىء الواحد .

ولوزن (س) من الغازات يلزم احتساب الحجم الذى يشغله هذا الوزن، فبقسمة الوزن (س) من الغاز على وزنه الجزيئى (و) يستنتج عدد الجزيئات (ن) الذى يوجد فى الوزن (س) .

$\frac{\text{س}}{\text{و}}$ = ن جزيئات .

وإذا كان حجم الغاز (ع) فيكون الحجم الجزيئى : $\frac{\text{ع}}{\text{ن}}$ ، وعلى ذلك تصبح المعادلة : $\frac{\text{ض} \times \text{ع}}{\text{ن}}$ = ر د أو ض × ع = ن ر د وذلك لعدد (ن) من الجزيئات

فاذا أريد مثلا معرفة الحجم الذى يشغله ١٤٢ جراماً من غاز الكلور على درجة ١٧° وضغط ٣٨٠ ملليمتراً من الزئبق يحتسب كالآتى : —

د = ٢٧٣ + ١٧ = ٢٩٠

$$\text{ض} = \frac{٣٨٠}{٧٦٠} = ٠,٥ \text{ جو}$$

$$\text{ن} = \frac{\text{وزن الغاز}}{\text{وزنه الجزيئى}} = \frac{١٤٢}{٧١} = ٢ \text{ جزىء}$$

∴ ع × ض = ن ر د

$$\text{ع} = \frac{\text{ن ر د}}{\text{ض}} = \frac{٢ \times ٠,٠٨٢٠٨ \times ٢٩٠}{٠,٥} = ٩٥,٢١ \text{ لتراً}$$

الذرات والجزيئات الحقيقية ووزنها المطلق

تحتوى الأحجام المتساوية للغازات فى ظروف متشابهة من الضغط والحرارة على عدد واحد من الجزيئات . فيشغل الجزىء - جرام الواحد من أى مركب غازى حجماً ثابتاً ، وهو يساوى ٢٢,٤١٥ لتراً فى معدل الضغط والحرارة ويمكن بواسطة زيادة الضغط وتخفيض الحرارة تحويل الجزىء - جرام هذا من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة أو الصلبة ، ويبقى طبعاً عدد الجزيئات الذى به ثابتاً ، كما يمكن تحويل المركبات الصلبة أو السائلة إلى غازات بتأثير ضغط وحرارة مناسبين : فيستنتج أن الجزىء - جرام الواحد من أى مادة - صلبة كانت أو سائلة أو غازية - يحتوى على عدد واحد من الجزيئات . ويعبر عن هذا العدد الثابت بالحرف (ن) . وقد أمكن فى السنين الأخيرة تعيين مقدار (ن) بطرق مختلفة[1] فوجد حوالى ٦١ × ١٠^٢٢ . فثبت أن المادة مكونة من جزيئات وذرات بعد أن كانت هذه الفكرة فرضا فقط اعترف به مدة طويلة لمجرد الفائدة التى نشأت عنه فى تفسير كثير من الظواهر الكيميائية(٢) .

---

(١) أمكن تقدير (ن) : (ا) من قانون فان ديرفالس Van der Waals (ب) من الحركة البراونية للجزيئات (ج) من سرعة انتشار المواد المذابة (د) من انكسار الضوء فى الجو (هـ) من الشحنة الكهربائية للأيونات (و) من مدى بقاء عنصر الراديوم (ز) من طاقة الطيف بعد الأحمر infra - red

(٢) يحتوى السنتيمتر المكعب الواحد من الغاز على نحو $\frac{٦١ \times ١٠^{٢٢}}{٢٢٤٠٠} = ٢,٧٠٥ \times ١٠^{١٩}$ جزىء وأمكن بمعرفة درجة سيولة الغازات تعيين قطر الجزيئات (وهى ليست مندمجة بعضها) ويعبر عنه بوحدة تسمى الانجستروم angastrom (يساوى الانجستروم ١٠^-٨ سم) ، فوجد مثلا أن قطر جزىء الهليوم يساوى ١,١٩٢ أنجستروم وقطر جزىء الأكسيجين يساوى ٣,١٩ أنجستروم .

ولتكوين فكرة عن عدد وقطر الجزيئات احتسب أنه إذا وضعت جزيئات

يتكون الجزىء من ذرات ، وتتكون الذرة من نواة وسطى تدور حولها الكترونات electrons وتتكون النواة الوسطى من عدد (ا) من البروتونات protons ذات الشحنة الكهربائية الموجبة ومعها عدد (ب) من الألكترونات ذات الشحنة الكهربائية السالبة ويدور حول النواة الوسطى عدد (ن) من الألكترونات وتكون الذرة متعادلة كهربائيا أى أن :

ا = ب + ن

فان ذرة الهليوم مثلا مكونة من نواة ذات ٤ بروتونات + ٢ ألكترناوت ويدور حول النواة ٢ ألكترونات .

تعيين الوزن الجزيئى التقريبى بواسطة قانون افوجدرو

بما أن الاوزان الجزيئية للمواد المختلفة عند تحويلها الى حالة غازات كاملة تشغل حجما ثابتاً فى ظروف متشابهة من الحرارة والضغط فهى تتناسب طردياً مع كثافة الغازات التى تحول اليها .

فاذا كان الوزن الجزيئى لغاز ما (و) وكثافته(ك) ، والوزن الجزيئى لغاز آخر (وَ) وكثافته (كَ) يكون : $\frac{و}{وَ} = \frac{ك}{كَ}$ (١)

سنتيمتر مكعب واحد من الهليوم بجانب بعضها ، كونت خطاً يكون طوله ٥,١٩٤ × ١٠^٦ كيلو متراً أى حوالى ١٣٠ مرة دورة الكرة الأرضية . ولا تشغل جزيئات السنتيمتر المكعب الواحد من الهليوم $\frac{١}{١٠٠٠}$ من السنتيمتر المكعب وهذا يفسر قابلية الغازات للضغط

(١) لأن و = ح × ك

وَ = حَ × كَ (ح، حَ عبارة عن الأحجام الجزيئية)

$\therefore \frac{و}{وَ} = \frac{ح \times ك}{حَ \times كَ}$ وبما أن ح = حَ فيكون $\frac{و}{وَ} = \frac{ك}{وَ}$

تدل على كثافة الغاز (و) بالنسبة لكثافة الغاز (وَ) أى كثافته النسبية ، فبتعيين الكثافة النسبية لغاز ما بالنسبة لغاز آخر ذى وزن جزيئى (و) معلوم ، يمكن احتساب الوزن الجزيئى (و) لهذا الغاز .

أى $\frac{و}{وَ}$ = الكثافة النسبية للغاز (و) بالنسبة للغاز (وَ)

يسرى ذلك على العناصر أو المركبات الغازية أو التى يمكن تحويلها الى غازات .

يحتسب الوزن الجزيئى (و) لعنصر أو مركب غازيين بعد تقدير الكثافة النسبية لهذا العنصر أو المركب بالنسبة للأكسيجين مثلا هكذا : —

$$\frac{و}{و_{(١)}} = ك_{(١)} \text{ ، } و = و \times ك_{(١)}$$

$$\text{أى } و = ٣٢ \times ك_{(١)}$$

أى أن الوزن الجزيئى لأى عنصر أو مركب غازى يساوى ٣٢ × كثافته بالنسبة للأكسيجين ،

وفى حالة تقدير الكثافة النسبية بالنسبة للأيدروجين يكون : —

$$و = ٢ \times ك_{(هـ)}$$

أى أن الوزن الجزيئى لأى عنصر أو مركب غازى يساوى ٢ × كثافته بالنسبة للأيدروجين .

ويمكن بالعكس تعيين الكثافة النسبية للغازات بهذه الطريقة عندما تكون أوزانها الجزيئية معلومة .

إن القاعدة السالفة الذكر فى تقدير الأوزان الجزيئية لا تؤدى إلا إلى نتائج تقريبية لأنها مبنية على فرض كون الغازات كاملة

تعيين الوزن الجزيئى بالضبط

يعين الوزن الجزيئى للمركبات بالضبط بواسطة التحليل الكمى بعد تعيين وزنها الجزيئى التقريبى

فاذا أريد مثلا تعيين الوزن الجزيئى بالضبط (و)للفوسفور ،تقدر أولا كثافته النسبية ، فيوجد ك (ا) = ٣,٩٤ ، ويكون وزنه الجزيئى التقريبى(وَ):

$$وَ = ٣,٩٤ \times ٣٢ = ١٢٦,٠٨$$

ثم ينتخب مركب أكسيجينى للفوسفور،وليكن خامس أكسيدالفوسفور ويحلل كمياً لاحتساب الوزن النسبى للفوسفور (أى الكمية منه التى تتحد مع ١٦ جزء بالوزن من الأكسيجين مثلا)؛ فيوجد أن ١٢,٤١٦ جزءاً بالوزن من الفوسفور تتحد مع ١٦ جزءاً بالوزن من الأكسيجين .

معلوم أن الوزن الجزيئى = الوزن النسبى × عدد بسيط (س)أى أن:ـ

$$و = ١٢,٤١٦ \times س$$

$$كذلك\ وَ = ١٢,٤١٦ \times س$$

$$أى\ أن\ ١٢٦,٠٨ = ١٢,٤١٦ \times س$$

$$س = \frac{١٢٦,٠٨}{١٢,٤١٦} = ١٠,١$$

وبما أن(س) لابد أن يكون عدداً بسيطاً فيقرب إلى أقرب عدد من ١٠,١ ، ويعتبر س = ١٠ . والفرق وهو ١, ناتج من أن(وَ) عدد تقريبى.

ويكون الوزن الجزيئى بالضبط : ـ

$$و = ١٢,٤١٦ \times ١٠ = ١٢٤,١٦$$

تعيين عدد الذرات فى الجزىء
بواسطة قانون افوجدرو

معلوم أن :

حجم ايدروجين + حجم كلور ← حجمين حامض ايدروكلوريك

بنـــاء على قانون افوجدرو ، لابد أن يحتوى كل حجم من حامض الأيدروكلوريك على عدد من الجزيئات مساوللعدد الموجود فى الحجم الواحد من الايدروجين أو الكلور ، ولا يكون ذلك ممكناً إلا إذا انقسم كل من جزيئات الايدروجين وجزيئات الكلور الى قسمين متساويين من الذرات وإلا لو فرض أن جزىء الايدروجين أو جزىء الكلور مكون من ذرة واحدة ، لما أمكن أن يساوى حجم حامض الايدروكلوريك المتكون ضعف حجم الكلور بل وجب أن يساويه .

فيستنتج أن كلا من جزيئات الايدروجين والكلور مكون من عدد زوجى من الذرات ، وليكن رمز جزىء الايدروجين (بدهن) وجزىء الكلور (كل٢م) ، فلا يمكن تحديد رمز حامض الأيدروكلوريك إلا بعد تحديد (ن)، (م) مع العلم أن كلا منهما يساوى واحداً أو أكثر ولا يقل عن واحد .

ولتقدير (ن) يعمل كشف بالمركبات التى تحتوى على ايدروجين ثم يقدر وزنها الجزيئى (بالكثافة النسبية لبخارها) ، ثم تحلل تحليلا كميا لتعيين نسبة الأيدروجين فيها ، وتحتسب من هذه النسبة كمية الايدروجين بالوزن فى الجزىء الواحد : ـ

المركب	ك(١)	الوزن الجزيئى التقريبى	كمية الأيدروجين بالوزن فى الجزىء الواحد من المركب
حامض الأيدروكلوريك	١,١٤	٣٦,٥	١
« الايدروبروميك	٢,٥٣	٨٠,٩	١
كبريتيد الأيدروجين	١,٠٦	٣٣,٩٢	٢
الميثان	٠,٥	١٦	٤
بخار الماء	٠,٥٦٣	١٨,٠١	٢
الأمونيا	٠,٥٣	١٦,٩٦	٣

يتبين من هذا الجدول أن أقل كمية ايدروجين يمكن أن توجد فى الجزىء الواحد من أى مركب هى واحد ، وبما أن الوزن الجزيئى للأيدروجين يساوى « ٢ » فلابد أن يكون جزىء الأيدروجين مكوناً من ذرتين فيكون رمزه (يد٢)

وفى تعيين عدد الذرات فى الجزىء الواحد من الكلور مثلا تعمل نفس العملية :-

المركب	ك (١)	الوزن الجزيئى التقريبى	كمية الكلور بالوزن فى الجزىء الواحد من المركب
حامض الايدروكلوريك	١,١٤	٣٦,٥	٣٥,٤٦
كلوريد الزئبقيك	٨,٥	٢٧٢	٧٠,٩٢
ثالث كلوريد الفوسفور	٤,٣	١٣٧,٦	١٠٦,٣٨
كلوريد السليكون	٥,٣١	١٦٩,٩	١٤١,٨٤

يتبين من هذا الجدول أن أقل كمية كلور يمكن أن توجد فى الجزىء الواحد هى (٣٥,٤٦) ؛ وبما أن الوزن الجزيئى للكلور يساوى (٧٠,٩)

فلابد أن يكون جزىء الكلور مكونا من $\left(\frac{٧٠,٩}{٣٥,٤٦} = ٢\right)$ ذرتين ، ويكون رمزه (كل$_٢$)

تحتوى جزيئات العناصر عند ما تكون على الحالة الغازية على عدد من الذرات يتراوح بين واحد وثمانية : ـ

غازات أحادية الذرة : ـــ ، ص ، بو ، خ ، كد ، الغازات النادرة ، بى

غازات ثنائية الذرات : ىد$_٢$ ، ا$_٢$ ، ن$_٢$ ، كل$_٢$ ، بر$_٢$ ، ى$_٢$ ، فل$_٢$ ، كب$_٢$ ، سل$_٢$ (سلينيوم) selenium ، تل$_٢$ (تلوريوم) tellurium ، ر$_٢$ ، نت$_٢$ ، ب$_٢$

غازات ثلاثية الذرات : ـ ا$_٣$ (أوزون) ozone

غازات رباعية الذرات : ـ فو$_٤$ ، ر$_٤$

غازات سداسية الذرات : ـ كب$_٦$

غازات ثمانية الذرات : ـ كب$_٨$

لاتوجد عناصر خماسية أو سباعية الذرات .